

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН

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





**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ
ІНСТИТУТ»**

**Навчально-науковий інститут
хімічних технологій та інженерії**



**Кафедра технології переробки нафти,
газу та твердого палива**



**ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ
НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ
ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)»**

**СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ
ПАЛЬНИХ КОПАЛИН**

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

16-17 квітня 2025 року

Харків
НТУ «ХП»
2025

УДК 662.74(063)+66(663)

С 91

Програмний комітет:

Співголови:

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

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

Члени комітету:

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

Чешко Ф.Ф., д.т.н., с.н.с., ДП «УХІН»

Гринишин О.Б., д.т.н., проф., НУ «ЛП»

Пиш'єв С.В., д.т.н., проф., НУ «ЛП»

Організаційний комітет:

Співголови:

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

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

Члени комітету:

Богоявленська О.В., к.т.н., доц., НТУ «ХПІ»

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

Лаврова І.О., к.т.н., доц., НТУ «ХПІ»

Мещанін В.І., PhD., НТУ «ХПІ»

Сінкевич І.В., к.т.н., доц., НТУ «ХПІ»

Тульська А.Г., к.т.н., доц., НТУ «ХПІ»

Секретар оргкомітету:

Мардупенко О.О., PhD., НТУ «ХПІ»

Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VIII
С 91 Міжнародної науково-технічної конференції, 16–17 квітня 2025 р. / уклад.
Мірошниченко Д. В. ; прогр. комітет: Рищенко І. М. (співголова), Борисенко О.
Л. (співголова), Мірошниченко Д. В. [та ін.] ; Нац. техн. ун-т «Харків. політехн.
ін-т». – Харків : НТУ «ХПІ». – 195 с.

ISBN 978-617-05-0557-6

УДК 662.74(063)+66(663)

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

ISBN 978-617-05-0557-6

© Д. В. Мірошниченко, 2025

© НТУ «ХПІ», 2025

ЗМІСТ

Секція І. Переробка твердих горючих копалин

| | |
|--|----|
| Мірошниченко Д. В., Шмельцер К. О., Кормер М. В., Авдеюк І. М., Федунець Ю. І. Фактори впливу на величину тиску розпирання вугільної шихти..... | 7 |
| Голік Н. М., Мірошниченко Д. В., Багрова В. В. Роль стадії відбору проб у забезпеченні достовірності результатів..... | 12 |
| Луценко Ю. В., Коваль В. В., Мещанін В. І. Дослідження допустимого вмісту у вугільній шихті газового та коксового вугілля і його впливу на якість отриманого коксу..... | 14 |
| Шульга І. В., Котляров Є. І. Сучасні технології переробки твердих горючих копалин для створення в Україні підприємств «зеленої» металургії..... | 18 |
| Kushnarenko V. M., Bohoyavlenska O. V. Overview of modern oil shale processing methods and environmental aspects of their use..... | 23 |
| Когтін А. А., Мірошниченко Д. В. Дослідження впливу складу гасильного газу на якісні показники коксу при сухому гасінні (Етап 1) | 27 |
| Ситник О. В., Зеленський О. І. Основні аспекти контролю загрузки та планування шихти в камерах коксування..... | 31 |
| Карножицький П. П., Мірошниченко Д. В. Переробка бурого вугілля з використанням гідрокавітаційної активації..... | 33 |
| Мироненко А. В., Мещанін В. І. Підвищення ефективності підготовки вугілля до коксування та зниження витрат електроенергії на його подрібнення. | 38 |
| Нестеренко С. В., Банніков Л. П., Борисенко О. Л. Аналіз причин руйнування плит гасильного вагона: порівняння з зарубіжними дослідженнями та рентгенофлуоресцентний аналіз складу..... | 41 |
| Нестеренко С. В., Борисенко О. Л., Банніков Л. П. Визначення оптимального матеріалу плит гасильного вагона..... | 47 |
| Банніков А. Л., Карножицький П. В. Практичні шляхи поліпшення якості вбирної оливи..... | 51 |
| Тертичний В. В., Мірошниченко Д. В., Банніков Л. П., Рищенко І. М. Поліпшення якості кам'яновугільної смоли | 56 |
| Miroshnichenko D., Bannikov A., Bannikov L, Borisenko O., Shishkin A., Gavrilovs P., Tertychnyi V., Parkhomov B. Impact of wash oil composition on degradation: a comparative analysis of “light” and “heavy” oils..... | 58 |
| Банніков А. Л., Карножицький П. В. Структурні подібності зразків полімерів бензольного відділення та інден-кумаронової смоли..... | 62 |
| Савченко В. В., Банніков Л. П. Деемульгатори з бурого вугілля: синтез, властивості, застосування..... | 67 |
| Чемеринський М. С. Використання кам'яного вугілля в умовах декарбонізації..... | 71 |

| | |
|--|----|
| <i>Пінчук С. А.</i> Перспективи технології послідовного розділення летючої золи з метою вторинного використання її компонентів..... | 74 |
| <i>Пінчук В. О., Тутова О. В.</i> Дослідження попередньої термічної активації вугілля | 77 |
| <i>Руднєва К. Є., Сінкевич І. В.</i> Вплив рН середовища на зв'язування тяжких металів гуміновими кислотами..... | 80 |
| <i>Belov O. P.</i> Evaluation of the suitability of lignite of the Dnipro basin for the production of montan wax in modern conditions. (Determination of the minimum bitumen content in brown coal for cost-effective production.) | 84 |
| <i>Lavrova I., Hrubnyk M., Hrubnyk V.</i> Some technological aspects of obtaining raw mountain wax..... | 89 |

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

| | |
|--|-----|
| <i>Шищак М., Топільницький П.</i> Нові композиції деемульгаторів для зневоднення важких нафт..... | 91 |
| <i>Шищак О., Топільницький П.</i> Визначення ефективності депресорних додатків для високопарафінистих нафт Західного регіону України..... | 93 |
| <i>Романчук О. О., Топільницький П. І., Романчук В. В.</i> Дослідження вищих жирних кислот яловичого жиру як інгібітора корозії вуглецевої сталі | 94 |
| <i>Сіробаба М. О., Карножицький П. В.</i> Перспективні технології виробництва та модифікування бітумних в'язучих для дорожнього будівництва..... | 96 |
| <i>Поляк О. Є., Гунька В. М., Сідун Ю. В., Пиріг Я. І., Галкін А. В.</i> Використання амідів ВЖК рослинного походження для модифікування дорожнього бітуму..... | 100 |
| <i>Донченко М. І., Присяжний Ю. В., Александров Д. Ю., Гринишин О. Б.</i> Перспективи створення бітумних мастик на основі лігніну для герметизації тріщин автомобільних доріг..... | 102 |
| <i>Гринишин О. Б., Юзифишин В. М., Знак Ю. З., Червінський Т. І.</i> Характеристика нафтових шламів, утворених на нафтових родовищах... | 105 |
| <i>Червінський Т. І., Казимирів П. І., Білоус І. В.</i> Нові шляхи очищення відпрацьованих нафтових олив..... | 108 |
| <i>Богун В. В., Тертишина О. В., Зінченко О. В., Шеремета Д. І., Росенко К. В., Тертишний О. О.</i> Комбіновано окиснені бітуми: особливості технології отримання | 111 |

Секція III. Альтернативні палива

| | |
|---|-----|
| <i>Артищенко. Б. К., Григоров А. Б.</i> Використання полімервмісних композиційних матеріалів при будівництві резервуарів..... | 116 |
| <i>Гаїнов А. Я., Григоров А. Б.</i> Виробництво ізоляційних вуглеводневих матеріалів на базі кислих гудронів..... | 118 |

| | |
|---|-----|
| Шевченко К. В., Григоров А. Б. Виробництво метил-трет-бутилового ефіру з вторинного поліпропілену..... | 121 |
| Борисенко М. О., Сінкевич І. В. Шліфувально-полірувальні пасти на базі відходів та вторинних продуктів нафтопереробних та коксохімічних підприємств..... | 124 |
| Катунін Д. О., Гордієнко Д. О., Григоров А. Б. Використання відходів нафтопереробної промисловості у виробництві паливно-мастильних та будівельних матеріалів..... | 128 |
| Pyshyev S., Romanchuk O., Topilnytskyu P., Romanchuk V., Miroshnichenko D., Rohovyi Y., Omelianchuk H., Parkhomov Y. Animal fats and vegetable oils – promising re-sources for obtaining effective corrosion in-hibitors for oil refinery equipment..... | 133 |
| Коваль В. В., Мірошниченко Д. В., Рищенко І. М., Авдеюк І. М., Космінський О. В. Сегрегація вугільних зерен у процесі завантаження вугільних башт коксових батарей | 137 |
| Бойченко С., Бавикін О. Сучасні досягнення у сфері альтернативних авіаційних палив..... | 140 |
| Linfei Chen, Sergii Voichenko Material Compatibility, Environmental Impact, and Safety Considerations of Hydrogen as a Sustainable Motor Fuel..... | 143 |
| Бойченко С. В., Дубовик В. Г., Сябрук Д. В., Штангеєва К. А. Особливості отримання моторних палив з полімерних відходів..... | 147 |
| Бабенко В. М., Манойло Є. В., Ліфер В. Є. Моніторинг сировинних потужностей для виробництва альтернативних видів палива в Україні.. | 152 |
| Мірошниченко Д. В., Шмельцер К. О., Кормер М. В., Сагалай Д. В., Соловійов Є. Л. Оцінка сорбційних властивостей коксового дрібняку та його раціонального використання з метою ресурсозбереження в галузі..... | 154 |
| Nesterenko S., Miroshnichenko D., Bannikov L., Borisenko O., Tertychnyi V. Corrosion and cavitation in tube furnaces during the heating of water-contaminated oil..... | 159 |
| Lebedev V., Miroshnichenko D., Vytrykush N., Pyshyev S., Masikevych A., Filenko O., Tsereniuk O., Lysenko L. Novel biodegradable polymers modified by humic acids..... | 161 |
| Koval V., Miroshnichenko D., Avdeyuk I., Miroshnychenko M., Nedbailo S. Segregation of coal particles during charging into coking tower..... | 163 |
| Lebedev V., Kopylov S., Rudneva K., Miroshnichenko D., Cherkashyna A., Miroshnychenko M. Study of the pyrolysis process of household polymer waste..... | 166 |
| Марченко В. В. Контроль металевих балончиків, наповнених зрідженим вуглеводневим газом..... | 169 |
| Кузін Д. К. Визначення категорії аерозольного розпилювача..... | 171 |

| | |
|---|-----|
| <i>Koval V., Miroshnichenko D., Soloviov Y.</i> Improving the electrical resistivity of blast-furnace coke..... | 173 |
| <i>Жаров С. Л.</i> Випробування щодо визначення відстані, на якій відбувається займання аерозолів, що розпиляються | 176 |
| <i>Матющенко О. В., Зінковський А. О., Босюк А. С.</i> Використання водневого палива в транспортній та енергетичній галузях: переваги та виклики..... | 178 |
| <i>Rogoza I. O., Karnozhytskyi P. V.</i> Assessment of the energy potential of pyrolysis gases from plant residues..... | 180 |
| <i>Богун В. В., Тертишна О. В., Зінченко О. В., Шеремета Д. І., Роєнко К. В., Тертишний О. О.</i> Комбіновано окиснені бітуми: особливості технології отримання..... | 184 |
| <i>Мардупенко О. О., Сінкевич І. В.</i> Дослідження ізоляційних матеріалів на основі нафтополімерних композицій..... | 189 |
| <i>Фик М. І., Левонюк С. М., Фик І. М.</i> Техніко-економічна оцінка реалізації концепту промислового сайту енергогенерації на базі геотермально-вуглеводневої свердловини Єфремівського ГКР..... | 191 |

СЕКЦІЯ І

ПЕРЕРОБКА ТВЕРДИХ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН

УДК 669.74

ФАКТОРИ ВПЛИВУ НА ВЕЛИЧИНУ ТИСКУ РОЗПИРАННЯ ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ

Д. В. Мірошніченко¹, К. О. Шмельцер², М. В. Кормер²,
І. М. Авдеюк¹, Ю. І. Федунець²

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичева, 2, Україна; Державний університет економіки і технологій, 50000, м. Кривий Ріг, пл. Захисників України, 2, Україна

¹ Мірошніченко Денис Вікторович, завідувач кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива, доктор техн. наук, професор, e-mail: dvmir79@gmail.com

² Шмельцер Катерина Олегівна, завідувач кафедри хімічних технологій та інженерії, канд. техн. наук, доцент, e-mail: shmelka0402@gmail.com

² Кормер Марина Віталіївна, доцент кафедри хімічних технологій та інженерії, канд. хім. наук, доцент, e-mail: kormer@duet.edu.ua

¹ Авдеюк Ілля Миколайович, аспірант кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: illia.avdeiuk@iht.khpi.edu.ua

² Федунець Юлія Ігорівна, студентка кафедри хімічних технологій та інженерії, fedunec.julii@gmail.com

Метою досліджень є оцінка можливості прогнозування тиску розпирання вугільних шихт з урахуванням їх технологічних властивостей та петрографічних характеристик. В роботі використовувалися стандартизовані методи вивчення технологічних властивостей вугілля та вугільних шихт (визначення технічного аналізу, петрографічного аналізу). Показано можливість прогнозування тиску розпирання вугільних шихт з урахуванням виходу легких речовин шихти, вмісту вітриніту та помелу. Запропоновані регресійні рівняння характеризуються високими коефіцієнтами кореляції (0,85 - 0,9). Їх використання дозволить оптимізувати склад вугільних шихт, контролювати показник тиску розпирання при перешихтовках та скоротити кількість експериментальних вимірювань в умовах конкретного коксохімічного виробництва.

Ключові слова: вугільна шихта, тиск розпирання, петрографічні характеристики, вихід легких речовин, якість коксу.

Якість коксу для доменної плавки на 70-80 % обумовлена властивостями вугільної сировини. Отже, згідно з сучасними уявленнями про властивості вугілля та процеси їх перетворення при коксуванні, склад вугільних шихт повинен підбиратися за показниками спікання та коксування окремих компонентів (вугільних концентратів), їх технологічних властивостей, відповідно до технології коксування прийнятої на підприємстві (шарове коксування, застосування трамбування, брикетування, термічної підготовки), а також з урахуванням вимог доменного виробництва до якісних характеристик коксу.

Тиск розпирання є також одним з найважливіших аспектів промислового процесу коксування, від якого залежать умови експлуатації, стан та строк служби пічного фонду коксохімічного виробництва. Головною причиною розвитку тиску розпирання вважається тиск в пластичному шарі парогазових

продуктів термічного розкладання вугілля, який через напівкокс-кокс передається на вогнетривку стінку опалювального простінка камери коксування, зумовлюючи його прогинання. Конструкції опалювальних простінків сучасних коксових батарей розраховують на тиск 7 кПа. Ця величина прийнята як граничне значення для коксуємих вугільних шихт, при її дотриманні забезпечуються нормальні умови експлуатації коксових батарей та тривалий термін їх ефективної експлуатації – не менше 25 років [1].

При використанні у виробництві коксу шихт із суттєво підвищеним тиском розпирання з'являються складнощі з видачею коксового пирога з печі – підвищується сила струму, споживаного електродвигуном прес-штанги коксовиштовхувача (так званий «ампераж» видачі), а в екстремальних випадках – одиничні, або масові «буріння» печей, тобто неможливість видачі коксу без здійснення спеціальних заходів, в тому числі з великою кількістю ручної праці, під дією високої температури та загазованості.

Враховуючи, що коксова батарея є найдорожчим об'єктом коксохімічного підприємства, а вогнетривка кладка печей становить близько 30 % вартості батареї, стає очевидним, наскільки важливим є знання величини тиску розпирання вугільних шихт, необхідність постійного контролю та прогнозу цього показника. Для цього лабораторії підприємств мають бути оснащені відповідними установками [2].

В роботі в якості об'єкта досліджень використовували 17 вугільних концентратів. З сімнадцяти вугільних концентратів шість представлені маркою Г, п'ять – маркою Ж, два – маркою К, по одному – марками ДГ, ГЖ, НЛК та ПС. Досліджені вугільні концентрати використовували для приготування вугільних шихт різного компонентного складу (дані в таблиці 1). Основні характеристики та технологічні властивості шихт представлені в таблиці 2.

Тиск розпирання визначали згідно State standard of Ukraine 8724:2017 за допомогою установки, яка відтворює в малому масштабі той же процес розвитку тиску розпирання, що має місце в промисловій печі.

Таблиця 1

Компонентний склад вугільних шихт

| Проби шихти | Марки вугілля | | | |
|-------------|---------------|----|----|----|
| | Г | Ж | К | ПС |
| 1 | 45 | 2 | 52 | 1 |
| 2 | 46 | 3 | 50 | 1 |
| 3 | 45 | 2 | 52 | 1 |
| 4 | 46 | 2 | 51 | 1 |
| 5 | 40 | 6 | 53 | 1 |
| 6 | 38 | 4 | 57 | 1 |
| 7 | 43 | 4 | 52 | 1 |
| 8 | 44 | 4 | 52 | - |
| 9 | 32 | 13 | 54 | 1 |
| 10 | 31 | 11 | 57 | 1 |
| 11 | 35 | 10 | 54 | 1 |
| 12 | 37 | 9 | 53 | 1 |

Якісні характеристики проб вугільної шихти

| Проби шихти | W_t^r , % | A^d , % | S^d , % | V^{daf} , % | Y , мм | R_o , % | V_t , % | R^H , кПа | Вміст класу <3 мм, % |
|-------------|-------------|-----------|-----------|---------------|----------|-----------|-----------|-------------|----------------------|
| 1 | 10,3 | 7,7 | 1,04 | 32,6 | 14 | 0,96 | 79 | 7,0 | 80 |
| 2 | 9,2 | 7,7 | 1,10 | 32,8 | 13 | 0,94 | 80 | 6,6 | 80 |
| 3 | 9,5 | 7,8 | 1,08 | 32,6 | 14 | 0,97 | 79 | 6,8 | 81 |
| 4 | 9,0 | 7,0 | 1,14 | 33,6 | 14 | 0,96 | 75 | 6,7 | 80 |
| 5 | 9,0 | 7,9 | 1,11 | 32,6 | 15 | 0,99 | 79 | 7,1 | 81 |
| 6 | 8,8 | 7,9 | 1,04 | 32,1 | 14 | 0,97 | 80 | 8,1 | 81 |
| 7 | 10,3 | 7,9 | 1,06 | 32,6 | 13 | 0,98 | 81 | 7,1 | 81 |
| 8 | 10,3 | 7,8 | 1,05 | 32,8 | 14 | 0,99 | 79 | 6,9 | 81 |
| 9 | 8,5 | 7,8 | 0,88 | 31,8 | 14 | 0,96 | 82 | 7,9 | 80 |
| 10 | 8,7 | 8,2 | 1,44 | 31,9 | 16 | 0,98 | 81 | 8,1 | 79 |
| 11 | 9,0 | 7,4 | 1,23 | 31,8 | 15 | 0,99 | 80 | 7,6 | 79 |
| 12 | 9,3 | 8,0 | 1,44 | 32,5 | 16 | 0,95 | 79 | 7,3 | 79 |

Досліджували взаємозв'язки між петрографічними, технологічними показниками якості вугільних шихт та тиском розпирання.

Так, встановлено, що для вугільних сумішей характерний вплив генетичних та технологічних властивостей на формування тиску їх розпирання при коксуванні. Тісний зв'язок підтверджують високі коефіцієнти кореляції між R^H та V^{daf} , V_t ($r=0,84$ та $r=0,62$ відповідно). Відповідні графічні залежності тиску розпирання від виходу летких речовин (V^{daf}) та показника відбиття вітриніту (V_t) мають лінійний характер, представлені на рисунках 1, 2.

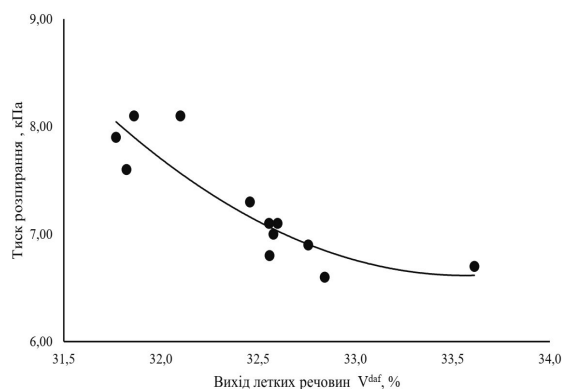


Рис.1 – Залежність тиску розпирання від виходу летких речовин

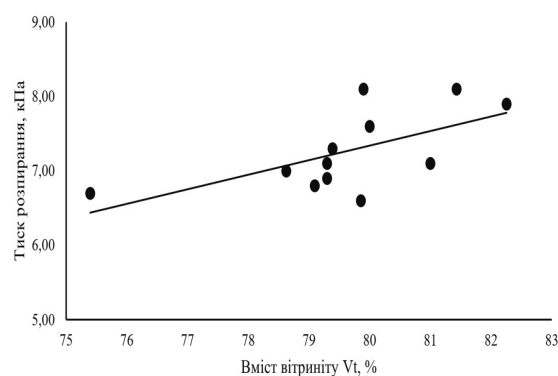


Рис.2 – Залежність тиску розпирання від вмісту вітриніту

Рівняння, які описують отримані графічні залежності, наведені в таблиці 3.

Математичні залежності

| № | Вид залежності | Статистична оцінка | |
|-----|---|--------------------|-------------|
| | | <i>r</i> | <i>D, %</i> |
| (1) | $P^H = 0,4419 \cdot V_{\text{ш}}^{daf2} - 29,669 \cdot V_{\text{ш}}^{daf} + 504,56$ | 0,89 | 79,58 |
| (2) | $P^H = 0,1957 \cdot Vt - 8,3183$ | 0,62 | 38,68 |

Даючи оцінку представленим рівнянням (1) і (2), можна стверджувати, що вони характеризуються високими коефіцієнтами кореляції *r* (0,84 та 0,62 відповідно).

Встановлено, що при підвищенні виходу летких речовин на 1% спостерігається зменшення тиску розпирання на 0,9 кПа. При збільшенні вмісту вітриніту на 1 % фіксували збільшення тиску розпирання на 0,2 кПа.

Для перевірки можливості прогнозування тиску розпирання вугільних шихт використовували регресійне рівняння (3), отримане на основі досліджень властивостей вугільних сумішей (вихід летких речовин, помел), та рівняння (4)-(5), розроблені за результатами досліджень вугільних концентратів (виходу летких речовин, показника відбиття вітриніту та вмісту вітриніту). Зазначені рівняння наведені в таблиці 4:

Таблиця 4

Регресійні рівняння

| № | Рівняння | Статистична оцінка | | |
|-----|--|--------------------|-------------|---------------|
| | | <i>r</i> | <i>D, %</i> | <i>σ, од.</i> |
| (3) | $P^H = -0,829 \cdot V_{\text{ш}}^{daf} - 0,071 \cdot \gamma_{(3-0 \text{ мм})} + 39,878$ | 0,85 | 72,6 | 0,31 |
| (4) | $P^H = 24,251 \cdot R_0 - 0,00912 \cdot Vt - 12,919$ | 0,89 | 78,8 | 2,96 |
| (5) | $P^H = -0,8285 \cdot V^{daf} + 0,0307 \cdot Vt + 31,986$ | 0,9 | 81,2 | 2,79 |

Порівняння результатів вимірювань та обчислень P^H представлено на рисунку 3.

Порівнюючи результати обчислень з фактичними результатами вимірювань, необхідно зазначити, що відсутня адитивність показника P^H у багатокомпонентних вугільних сумішах. При чому, значення тиску розпирання P^H , розрахованого за правилом адитивності, у всіх шихтах вище, ніж експериментальні значення.

Рівняння (4), яке враховує тільки петрографічні характеристики, дає неточний результат, отримані значення P^H також вище фактичних. Найкращий результат прогнозування фіксували при використанні математичних моделей,

які враховують вихід летких речовин, як основний параметр, та додаткові фактори – вміст вітриніту і помел шихти.

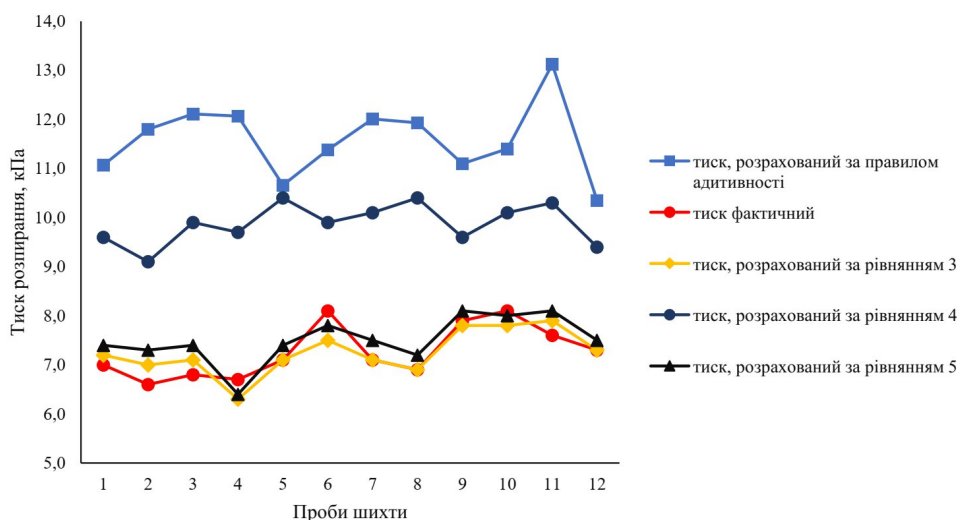


Рис.3 – Порівняння результатів фактичних, адитивних та прогнозованих значень P^H

Отже, рівняння (3) та (5) можна рекомендувати для прогнозування тиску розпирання.

Бібліографічний список

1. Кузнiченко В.М. Тиск розпирання вугiлля та шихт в процесi коксування / В.М. Кузнiченко, I.В. Шульга, О.В. Ситник. – Х.: Планета-Прiнт, 2021. – 210 с.
2. Мукина Н.В. Опыт внедрения лабораторной установки для определения давления распирания углей и шихт на КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» / Н.В. Мукина, Е.П. Черноусова, В.М. Кузнiченко, А.В. Сьтник // Углекимический журнал. 2016. №3-4. С.3-10.

Factors influencing the pressure value of coal batch bursting

D.V. Miroshnychenko, Doctor of Technical Sciences, K.O. Shmeltser, PhD of Technical sciences, M.V. Kormer, PhD of Chemical Sciences, I.M. Avdeyuk, PhD student, Y.I. Fedunets, student

The aim of the study is to evaluate the possibility of predicting the bursting pressure of coal blends taking into account their technological properties and petrographic characteristics. Standardized methods of studying the technological properties of coal and coal blends (determination of technical analysis, petrographic analysis) were used in the work. The possibility of predicting the bursting pressure of coal blends was shown, taking into account the yield of volatile substances in the blend, vitrinite content, and grinding. The proposed regression equations are characterized by high correlation coefficients (0.85 – 0.9). Their use will make it possible to optimize the composition of coal charges, control the bursting pressure during regrinding, and reduce the number of experimental measurements in a particular coke production.

Keywords: coal batch, bursting pressure, petrographic characteristics, volatile matter, coke quality.

РОЛЬ СТАДІЇ ВІДБОРУ ПРОБ У ЗАБЕЗПЕЧЕННІ ДОСТОВІРНОСТІ РЕЗУЛЬТАТІВ

Н. М. Голік¹, Д. В. Мірошниченко², В. В. Багрова³

¹ аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива НТУ «ХП»; старший науковий співробітник відділу аналітичних досліджень, стандартизації, метрології та екології ДП «УХІН», e-mail: natalia_g29@ukr.net

² докт. техн. наук, проф., завідувач кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут»; головний науковий співробітник ДП «УХІН», e-mail: dvmir79@gmail.com

³ старший науковий співробітник відділу аналітичних досліджень, стандартизації, метрології та екології ДП «УХІН», e-mail: aisim@ukhin.org.ua

Наведено огляд основних вимог щодо відбирання та підготовки проб твердого палива та розглянуто питання щодо важливості дотримання вимог нормативних документів під час проведення операцій із відбору та підготовки проб

Ключові слова: відбір проб; підготовка проб; тверде паливо; точкова проба; механічний пробовідбірник; систематична похибка

Випробування твердого палива проводяться для контролю його якості на різних етапах – від добування, збагачення та переробки до використання. Це випробування включає відбір, приготування та дослідження проб.

Значення проби: Проба – це невелика за масою частина твердого палива, яка повинна точно відображати середній склад всього палива, від якого була відібрана. Важливо, щоб проба була представницькою, достатньою за масою для вимірювань і не містила сторонніх домішок. Проба має бути однорідною і відповідати загальному складу палива, оскільки навіть незначні похибки під час відбирання можуть призвести до неточних результатів вимірювань, зокрема при визначенні показників якості.

Важливість точного відбору проби: Ретельність відбору та підготовки проби впливає на точність кінцевого результату вимірювання. Будь-яка помилка на етапі відбору може призвести до спотворення даних, що вплине на оцінку якості палива.

Складність процесу відбору проби: Тверде паливо є неоднорідним за складом через наявність мінеральних і органічних компонентів, що ускладнює відбір представницької проби, яку слід отримати для забезпечення точності досліджень.

Процес відбирання проби: Відбір проби включає операцію накопичення об'єднаної проби, яка формується з кількох точкових проб, що забезпечують достатню репрезентативність для подальших аналізів.

Збереження представницьких якостей проби: Для забезпечення точності результатів важливо дотримуватися правильного співвідношення між ступенем подрібнення та мінімальною масою скороченої проби під час пробопідготовки, щоб не порушити її представницькі якості.

Правила відбору проб та пробопідготовки: Для організації правильного випробування твердого палива необхідно дотримуватися вимог нормативних документів (національні стандарти, технічні умови тощо).

Механізований відбір проб і перевірка устаткування: Стандартами щодо механізованого відбору проб передбачено перевірку устаткування, яке вводять вперше або після модифікації важливих вузлів, на відсутність систематичної похибки.

Систематична похибка вимірювання: Систематична похибка визначається як складова похибки, яка залишається постійною або змінюється передбачувано при повторних вимірюваннях. Визначення систематичної похибки важливе для точності вимірювань. Математична обробка даних включає кілька етапів, зокрема: статистичну процедуру виявлення викидів на основі критерію максимальної дисперсії Кохрана; визначення необхідної кількості вимірювань та перевірку незалежності різниць; оцінку кількості пар вимірювань та статистичний аналіз результатів; перевірку значущої відмінності від максимально допустимої систематичної похибки та від нуля.

Значення представницької проби для точності вимірювань: Одержання найбільш представницької проби дозволяє підвищити точність і оперативність визначення властивостей сировини, що, у свою чергу, дозволяє своєчасно коригувати технологічний процес для отримання високоякісного продукту.

Значення представницької проби для достовірності результатів: Для отримання достовірних результатів вимірювань необхідно забезпечити правильний відбір представницької проби, середній склад якої має відповідати складу всього палива, що випробовується. Це можливо за умови дотримання вимог стандартів:

Для забезпечення точності та достовірності результатів вимірювання якості твердого палива важливо дотримуватись чітко встановлених стандартів та процедур відбору і підготовки проб. Ретельність на всіх етапах, від відбору проб до математичної обробки результатів, визначає кінцеву якість аналізу. Оскільки процес відбору проб може бути складним через неоднорідність продукту, необхідно застосовувати відповідні стандарти, для забезпечення точності вимірювань. Невиконання вимог цих стандартів може призвести до систематичних похибок, що знецінюють результати, тому важливо постійно удосконалювати методи або обладнання для відбору і дотримуватись їх вимог.

Бібліографічний список

1 ДСТУ ISO 13909-1:2006 Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 1. Загальний вступ (ISO 13909-1:2001, IDT). – Київ: Держспоживстандарт України, 2009. – 38 с.

2 ДСТУ 4096–2002 Вугілля буре, кам'яне, антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторних випробувань (ISO 1988:1975, ISO 5069-1:1983, ISO 5069-2:1983, NEQ). – Київ: Держстандарт України, 2002. – 34 с.

3 ГСТУ 322-12-3-95 Кокс кам'яновугільний, пековий і термоантрацит. Методи відбору і підготовки проб для випробувань. – Мінпром України, 1995. – 21 с.

4 ДСТУ ISO 13909-8:2008 Вугілля кам'яне, антрацит і кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 8. Методи визначення систематичної похибки (ISO 13909-8:2001, IDT). – Київ: Держспоживстандарт України, 2013. – 30 с.

5 Основи хімії і фізики горючих копалин : підручник / В. І. Саранчук [та ін.] ; Дон. нац. техн ун-т, Ін-т фіз.-орган. хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАНУ. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. – 638 с.

The role of the sampling stage in ensuring the reliability of the results

Holik Nataliia, Miroshnichenko Denys, Bahrova Valentyna

An overview of the basic requirements for the collection and preparation of solid fuel samples is provided and the importance of complying with regulatory requirements during sample collection and preparation operations is considered.

Key words: *sampling; sample preparation; solid fuel; spot sample; mechanical sampler; the bias of test samples*

УДК 669.162.16

ДОСЛІДЖЕННЯ ДОПУСТИМОГО ВМІСТУ У ВУГІЛЬНІЙ ШИХТІ ГАЗОВОГО ТА КОКСОВОГО ВУГІЛЛЯ І ЙОГО ВПЛИВУ НА ЯКІСТЬ ОТРИМАНОГО КОКСУ

¹Ю. В. Луценко, ²В. В. Коваль, ³В. І. Мещанін

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

¹Луценко Юрій Володимирович, канд. техн. наук, доцент, завідувач вугільним відділом, e-mail: yuvlutsenko@gmail.com

²Коваль Валентин Валерійович, PhD, старший науковий співробітник вугільного відділу, e-mail: kovalen79@gmail.com

³Мещанін Валерій Іванович, PhD, науковий співробітник вугільного відділу, e-mail: valerameshchanin@gmail.com

Визначено вплив вмісту у вугільній шихті газового та коксового вугілля на якість вугільних шихт та отриманого з них доменного коксу. Досліджено п'ять варіантів вугільних шихт із різним вмістом вугільних концентратів марок «Г» і «К».

Ключові слова: *вугільна шихта, вугільний концентрат, кокс.*

З метою визначення допустимого вмісту у вугільній шихті газового та коксового вугілля і його впливу на якість отриманого коксу, на базі ДП «УХІН» були проведені відповідні лабораторні дослідження.

Відібрані проби вугільної шихти, яка надходить на вугільну башту к.б. №2 ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС», а також вугільні концентрати ДП «Павлоградвугілля» та ЗФ «Свято-Варваринська», що входять до сировинної бази підприємств ТОВ «МЕТІНВЕСТ ХОЛДІНГ» [1] були відправлені до ДП «УХІН» та досліджені методами технічного (W_t^r , A^d , S_t^d , V^{daf}),

пластометричного (X, Y) та петрографічного (R₀, петрографічний склад, рефлектограма вітриніту) аналізів та визначення тиску розпирання. Результати дослідження наведені у табл. 1 та 2.

Таблиця 1

Технологічні властивості вугільної шихти та її компонентів

| Компонент | Марка | Технічний аналіз, % | | | | Пластометричні показники, мм | | Тиск розпирання, кПа P _H |
|-------------------------|-------|---------------------|----------------|-----------------------------|------------------|------------------------------|----|--|
| | | W ^a | A ^d | S _t ^d | V ^{daf} | X | Y | |
| Виробнича шихта | - | 1,1 | 6,8 | 1,09 | 33,6 | 32 | 13 | 5,2 |
| ДП «Павлоград-вугілля» | Г | 1,5 | 4,9 | 1,36 | 38,0 | 36 | 13 | 2,7 |
| ЗФ «Свято-Варваринська» | К | 1,0 | 8,5 | 0,68 | 27,7 | 16 | 14 | 19,6 |

Таблиця 2

Петрографічна характеристика вугільної шихти та її компонентів

| Компонент | Марка | Петрографічний склад (без мінеральних домішок), % | | | | | Середній довільний показник відбиття вітриніту, % R ₀ | Стадії метаморфізму вітриніту, % | | | |
|-------------------------|-------|---|----|----|---|-----|---|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | | | | | 0,50-0,79 | 0,80-0,89 | 0,90-1,19 | 1,20-1,49 |
| | | Марки вугілля, умовно відповідні стадіям метаморфізму вітриніту | | | | | | | | | |
| | | Vt | Sv | I | L | аОК | | ДГ+Г | ГЖП+ГЖ | Ж | К |
| Виробнича шихта | - | 79 | 0 | 16 | 5 | 16 | 0,98 | 35 | 18 | 17 | 30 |
| ДП «Павлоград-вугілля» | Г | 70 | 0 | 22 | 8 | 22 | 0,76 | 64 | 36 | 0 | 0 |
| ЗФ «Свято-Варваринська» | К | 90 | 0 | 8 | 2 | 8 | 1,22 | 0 | 0 | 38 | 62 |

Таблиця 3

Склади дослідних вугільних шихт

| Компонент | Марка | Варіант, % | | | | |
|-------------------------|-------|------------|-----|-----|------------|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Виробнича шихта | | | | | 100 | |
| ДП «Павлоградвугілля» | Г | 40 | 45 | 50 | | 60 |
| ЗФ «Свято-Варваринська» | К | 60 | 55 | 50 | | 40 |
| Всього | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Аналізуючи наведені дані, можна зробити висновок, що досліджене вугілля характеризується притаманним йому величинами показників якості, але необхідно відзначити понижену зольність вугілля марки «Г» (4,9 %), що може позитивно вплинути на зольність отриманого коксу [2].

За узгодженням з керівництвом ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС» були досліджені 5 варіантів вугільних шихт, в яких співвідношення вугілля марки «Г» та «К» коливалось від 40 до 60 %. Варіанти вугільних шихт наведені в табл. 3. Вугільна шихта ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС» характеризувалась вмістом вугілля

марки «Г» на рівні 54 %, а вугілля марки «К» - 46 %, її досліджували як варіант 4.

В табл. 4 - 6 наведені результати технічного, пластометричного, петрографічного та ситового аналізів вугільних шихт варіантів 1 - 5. Підвищення вмісту газового вугілля з 40 до 60 % призвело до зниження зольності шихти з 7,4 до 6,6 % та показника відбиття вітриніту з 1,03 до 0,96 %.

Таблиця 4

Технологічні властивості досліджених вугільних шихт

| Варіант | Технічний аналіз, % | | | | Пластометричні показники, мм | |
|---------|---------------------|----------------|-----------------------------|------------------|------------------------------|----|
| | W ^a | A ^d | S _t ^d | V ^{daf} | X | Y |
| 1 | 1,4 | 7,4 | 1,00 | 31,6 | 23 | 14 |
| 2 | 1,5 | 7,1 | 1,08 | 32,7 | 30 | 13 |
| 3 | 1,8 | 6,9 | 1,08 | 33,1 | 27 | 13 |
| 4 | 1,1 | 6,8 | 1,09 | 33,6 | 32 | 13 |
| 5 | 1,6 | 6,6 | 1,15 | 33,8 | 34 | 13 |

Одночасно з цим відбулось підвищення вмісту зальної сірки з 1,00 до 1,15 % та виходу летких речовин з 31,6 до 33,8 %.

Вугільні шихти були прококовані в 5-кг лабораторній печі конструкції ДП «УХІН» за таких умов: вміст загальної вологи – 8 %, вміст класу 0-3 мм ~80 %, насипна щільність ~800 кг/м³.

Після коксування було визначено вихід валового коксу, показники технічного аналізу (A^d, S_t^d, V^{daf}), механічної міцності (П₂₅, I₁₀), структурної міцності (СМ), абразивної твердості (АТ) та питомого електроопору (ПЕО) коксу. Результати дослідження якості коксу наведені у табл. 7.

Таблиця 5

Петрографічна характеристика досліджених вугільних шихт

| Варіант шихти | Петрографічний склад (без мінеральних домішок), % | | | | | Середній довільний показник відбиття вітриніту, % | Стадії метаморфізму вітриніту, % | | | | |
|---------------|---|----------------|----|---|-----|---|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | | | | 0,50-0,79 | 0,80-0,89 | 0,90-1,19 | 1,20-1,49 | 1,50-1,69 |
| | V _t | S _v | I | L | аОК | R _o | Марки вугілля, умовно відповідні стадіям метаморфізму вітриніту | | | | |
| | | | | | | | ДГ+Г | ГЖП+ГЖ | Ж | К | ПС |
| 1 | 82 | 0 | 14 | 4 | 14 | 1,03 | 25 | 11 | 33 | 31 | 0 |
| 2 | 79 | 0 | 15 | 6 | 15 | 1,00 | 27 | 21 | 24 | 28 | 0 |
| 3 | 80 | 0 | 15 | 5 | 15 | 0,99 | 25 | 23 | 26 | 26 | 0 |
| 4 | 79 | 0 | 16 | 5 | 16 | 0,98 | 35 | 18 | 17 | 30 | 0 |
| 5 | 77 | 0 | 17 | 6 | 17 | 0,96 | 36 | 22 | 15 | 27 | 0 |

Таблиця 6

Гранулометричний склад вугільних шихт

| Варіант шихти | Гранулометричний склад (мм), % | | | | | | Середній діаметр часток, мм |
|---------------|--------------------------------|------|------|-------|------|------|-----------------------------|
| | 6–13 | 3–6 | 1–3 | 0,5–1 | <0,5 | <3 | d_s |
| 1 | 5,8 | 14,1 | 25,1 | 16,4 | 38,6 | 80,1 | 1,91 |
| 2 | 5,9 | 14,1 | 25,6 | 16,3 | 38,1 | 80,0 | 1,92 |
| 3 | 6,1 | 13,9 | 25,7 | 15,8 | 38,5 | 80,0 | 1,93 |
| 4 | 6,3 | 13,9 | 25,6 | 15,9 | 38,3 | 79,8 | 1,95 |
| 5 | 6,3 | 13,8 | 25,7 | 15,7 | 38,4 | 79,9 | 1,95 |

Таблиця 7

Показники якості отриманого коксу

| Варіант шихти | Технічний аналіз, % | | | Вихід коксу, % | Механічна міцність лабораторного коксу, % | | Структурна міцність за Грязновим, % | Абразивна твердість за Гінзбургом, мг | Питомий електроопір, Ом·см |
|---------------|---------------------|---------|-----------|----------------|---|----------|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| | A^d | S_t^d | V^{daf} | | B_k | P_{25} | | | |
| 1 | 10,6 | 0,88 | 0,6 | 73,8 | 92,8 | 6,0 | 91,0 | 91 | 0,124 |
| 2 | 10,4 | 0,89 | 0,6 | 73,6 | 92,5 | 6,3 | 90,5 | 89 | 0,124 |
| 3 | 10,5 | 0,90 | 0,4 | 73,4 | 92,4 | 6,4 | 90,2 | 88 | 0,128 |
| 4 | 10,2 | 0,93 | 0,7 | 73,1 | 92,1 | 6,8 | 89,7 | 82 | 0,131 |
| 5 | 10,1 | 0,98 | 0,7 | 73,0 | 92,0 | 7,0 | 89,5 | 81 | 0,132 |

Виходячи з наведених даних можна зробити висновок, що підвищення вмісту вугілля марки «Г» у вугільній шихті призводить до погіршення якості коксу. Зокрема, показник механічної міцності P_{25} знизився з 92,8 до 92,0 %, структурна міцність за Грязновим – з 91,0 до 89,5 %; абразивна твердість за Гінзбургом – з 91 до 81 мг. Одночасно з цим показник стираності I_{10} підвищився з 6,0 до 7,0 %, а питомий електроопір – з 0,124 до 0,132 Ом·см.

Бібліографічний список

1. Метінвест - міжнародна гірничо-металургійна група компаній. Сайт компанії: <https://metinvestholding.com/ua>
2. Zhou R. Study on the interaction and coking characteristics of low-sulfur meager coal and medium-high sulfur fat coal during co-carbonization process /R. Zhou, B. Cui, J. Guo, Ya. Shen, M. Wang, L.Chang // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2024. – Vol. 177. – P. 106350. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106350>

Study of the permissible content of gas and coking coal in the coal charge and its effect on the quality of the resulting coke

Lutsenko Yuriy, PhD in Technical Sciences,,
Koval Valentyn, PhD in Technical Sciences, Meshchanin Valeriy, PhD in Technical Sciences (State Enterprise "Ukrainian State Research Coal and Chemical Institute (UKHIN)).

The influence of the content of gas and coke coal in the coal charge on the quality of coal charges and blast furnace coke obtained from them has been determined. Five variants of coal charges with different content of coal concentrates of grades "G" and "K" have been studied.
Key words: coal charge, coal concentrate, coke.

УДК 669.1:622

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ТВЕРДИХ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН ДЛЯ СТВОРЕННЯ В УКРАЇНІ ПІДПРИЄМСТВ «ЗЕЛЕНОЇ» МЕТАЛУРГІЇ

І. В. Шульга¹, Є. І. Котляров²

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

Науково-дослідний центр Індустріальних проблем розвитку Національної Академії наук України НДЦ ІПР, 61000, м. Харків, пров. Інженерний 1-а, Україна

¹*Шульга Ігор Володимирович, к.т.н., доц., зав. коксовим відділом ДП «УХІН», e-mail: ko@ukhin.org.ua*

²*Котляров Євген Іванович, к.е.н., доц., зав. сектором енергетичної безпеки та енергозбереження НДЦ ІПР, e-mail: ekotlarov@i.ua*

Розроблена концепція повоєнного відновлення металургійної промисловості України на основі «зелених» технологій: прямого відновлення заліза та отримання сплавів із заданими властивостями в електropечях. Як відновник запропоновано використовувати генераторний газ із вугілля, а як джерело енергії для електричних печей та збагачення генераторного газу електролізним воднем – електроенергію, отримувану за утилізації ентальпії генераторного газу.

Ключові слова: «зелена» металургія, пряме відновлення заліза, електromеталургія, газифікація вугілля, феросплавне виробництво.

В урядових та бізнесових колах України поширюється розуміння того, що повоєнне відновлення металургійної галузі має відбуватись на шляху впровадження «зелених» технологій [1-3]. На відміну від традиційного отримання сплавів на основі заліза в доменному процесі з наступною переробкою їх у сталь, «зелені» технології металургійного виробництва ґрунтуються на переробці металобрухту або прямому відновленні заліза. В обох випадках отримання сталі та/або чавуну здійснюється в електричних дугових печах [4].

На нашу думку, перспективним напрямом переходу до зеленої металургії є отримання заліза із руди прямим відновленням (без використання доменного процесу). Сутність отримання заліза прямого відновлення (губчастого заліза) полягає, як і в доменному процесі, у відновленні його з оксидів, які утворюють залізну руду. Відповідно, для процесу необхідний спеціальний відновник. У доменному виробництві в якості відновника виступають вуглець та водень, що містяться в доменному коксі та продуктах його газифікації компонентами дугтя на нижніх горизонтах доменної печі [5]. Спалювання частини доменного коксу дозволяє отримати температуру, необхідну для протікання реакцій відновлення, інша частина коксу є джерелом вуглецю, необхідного для цих реакцій. Крім того, кокс має виконувати функцію розпушувача, який єдиний з компонентів

доменної шихти знаходиться в твердому вигляді на нижніх горизонтах печі та утримує на собі весь стовп матеріалів, що знаходяться вище. Кокс як розпушувач замінити в доменному виробництві нічим. Для його виробництва потрібна вугільна шихта на основі добре спікливого – найдорожчого та найбільш дефіцитного – жирного і коксового вугілля. Саме тому кокс є найдорожчим компонентом доменної шихти.

Альтернативою відновнику – доменному коксу - є так званий синтез-газ (суміш монооксиду вуглецю і водню). При цьому монооксид вуглецю (або його частина) спалюється для отримання температури, необхідної для протікання реакцій відновлення, а функції самого відновника виконує водень.

Сировиною для отримання синтез-газу може бути природний газ (парова конверсія метану), або кам'яне вугілля (газифікація).

В сучасних українських реаліях природний газ є дефіцитним ресурсом; вітчизняного видобутку вистачає лише для задоволення потреб населення і комунальної енергетики.

Натомість, одержання синтез-газу з кам'яного вугілля в українських умовах є цілком слушним, але при застосуванні сучасних технологій його газифікації. Особливістю таких технологій (процеси Техасо, Сопосо-Phillips тощо) є утилізація фізичної теплоти (ентальпії) отриманого синтез-газу для виробництва теплової та електричної енергії. Остання може використовуватись для наступного здійснення електрометалургійних процесів переробки губчастого заліза на сплави із заданими властивостями.

За такої організації процесу викиди вуглекислого газу формуватимуться головним чином за рахунок окиснення монооксиду вуглецю при прямому відновленні заліза із руд. Для зменшення викидів парникового вуглекислого газу пропонується застосовувати збагачення одержуваного синтез-газу воднем. Останній може бути отриманий шляхом електролізу води із застосуванням електроенергії, джерелом якої є утилізація фізичного тепла генераторного газу [6].

Початок застосування електрометалургійних процесів припадає на першу половину ХХ ст. завдяки створенню потужних систем виробництва, транспортування і використання електроенергії. Зокрема, 1905 р. В. фон Больтоном (Німеччина) була запропонована вакуумна дугова плавка. В промислових масштабах цей метод вперше був використаний в США В. Кроллом для виплавлення титану. В Інституті електрозварювання АН України в 1952-1953 р.р. був розроблений метод електрошлакового переплавлення [7].

Наприкінці ХХ ст., з усвідомленням необхідності зменшення викидів у довкілля парникових газів та переходу до вуглецево-нейтральної «зеленої» економіки, технології електрометалургійного виробництва отримали потужний поштовх до подальшого розвитку. Зараз за допомогою електрометалургійних процесів в США отримують більше 50 % сталі, в Південній Кореї – 40 %, в Німеччині – 25 %. В Китаї цей показник знаходиться на рівні 10-15 %, а в Україні не перевищує 5 % [8]. При цьому для електроплавлення використовується головним чином металобрухт, тобто вторинна металургійна

сировина, яка в принципі не може повністю забезпечити споживачів за зростання їх потреби.

В той же час в світі є промисловий досвід електрометалургійної переробки відновленого з руд заліза, в першу чергу отриманого прямим відновленням - губчастого заліза. Найбільш поширеним є розроблений австрійської фірмою Vest Alpine в 70-80-х р.р. минулого сторіччя процес COREX. В світі за цією технологією в ПАР, Індії, Китаї, Південній Кореї та інших країнах працює близько 10 промислових установок потужністю 0,51,3 млн т заліза прямого відновлення на рік [9]. Як відновник використовується вугілля крупністю до 50 мм.

В Україні наявні п'ять електрометалургійних виробництв (Дніпро, Запоріжжя, Маріуполь, Краматорськ, Курахове). Умови для стабільної роботи наразі є лише для перших двох підприємств. Як сировина використовується виключно металобрухт. В Українському державному університеті науки і технологій (УДУНТ, м. Дніпро) працює єдиний в Україні електрометалургійний факультет.

За сучасних умов для України актуальними є наступні проблеми:

1. Відсутність потужностей з переробки сплавів на основі заліза та орієнтація існуючих підприємств на переробку виключно металобрухту, внаслідок чого можливості розвитку «зеленої» металургії є обмеженими.

2. Обмеженість ресурсів відновника. Промислові технології прямого відновлення заліза в світі використовують як відновник дефіцитне крупнокускове вугілля. Більше того, до 15 % вуглецевого відновника має становити кокс, в першу чергу в періоди запуску установки для створення газопроникного каркасу засипу.

3. Невідповідність процесів прямого відновлення заліза обмеженням на викиди парникових газів. Викиди вуглекислого газу, в порівнянні з класичною доменною технологією, зменшуються лише на 20-25 %, що не відповідає сучасним вимогам.

Для вирішення цих питань пропонується:

1. Використовувати як відновник синтез-газ, отримуваний в окремій установці для газифікації вугілля.

2. Збагачувати отриманий відновний газ воднем для відновлення металів з високими значеннями електродного потенціалу, зокрема, хрому.

3. Для отримання відновного газу застосовувати високоенергетичні технології газифікації (наприклад, в плазмі) для відновлення металів з іще більшими значеннями електродного потенціалу (зокрема, молібдену та вольфрам).

4. Використовувати вторинні енергетичні ресурси, утворювані на різних стадіях процесу, для повного або часткового забезпечення енергетичних потреб інших стадій (наприклад, електричну енергію, отримувану за газифікації вугілля, використовувати для електролітичного отримання водню та роботи електропечей).

5. Рационально компонувати устаткування окремих стадій з метою зниження енергетичних витрат (наприклад, передача заліза прямого відновлення на електричне плавлення в гарячому стані).

За використання цих пропозицій основним видом продукції електromеталургійного виробництва буде сталь. При цьому вміст вуглецю в залізі прямого відновлення знаходиться на рівні 1,0 %, що вже відповідає вимогам до високо-вуглецевих сталей. За необхідності вміст вуглецю в сталях може бути підвищений до граничного рівня 2,14 %, що відповідає вимогам до особливо високоякісних сталей. З цією метою до шихти електromеталургійних печей може додаватися потрібна кількість карбюризатору – вуглецевмісного матеріалу (твердого або рідкого), наприклад, кам'яновугільної смоли. Аналогічним чином, за додавання ще більшої кількості вуглецю, можливо отримувати чавун для потреб ливарного виробництва.

Відносно невелика кількість середньо- та маловуглецевих сталей може бути отримана із губчастого заліза шляхом його розкислення в конверторах після плавлення в електropечках.

Отримання сталей та чавунів із заданими хімічним складом та властивостями досягатиметься легуванням їх відповідними елементами (хромом, нікелем, кремнієм, ванадієм, марганцем тощо) шляхом додавання спеціальних феросплавів, які також переважно отримуються в електropечках шляхом відновлення коксом відповідних рудних матеріалів. На відміну від доменного коксу, вимоги до феросплавного коксу значно м'якші, для його отримання потрібно в 2-3 рази менше добре спікливого вугілля, кінцева температура коксування може бути на 100-200 °C нижча [10], а потреба в такому коксі не перевищує кількох відсотків від доменного коксу.

Серед головних переваг реалізації запропонованої «зеленої» металургійної технології (газифікація кам'яного вугілля ® отримання губчастого заліза шляхом відновлення залізної руди синтез-газом ® отримання сплавів із заданими властивостями в електropечках) слід зазначити: зниження викидів у довкілля хімічних забрудників, що утворюються при виробництві коксу і чавуну; значне підвищення якості металопродукції та металовиробів; зменшення потреби в коксі та пом'якшення вимог до його властивостей внаслідок припинення використання коксу в доменних печах, зниження викидів парникового газу.

Використання вітчизняного кам'яного вугілля для виробництва синтез-газу буде мати значний соціальний ефект, оскільки дозволить вирішити проблеми вуглевидобувної промисловості. Руйнація теплової електрогенерації внаслідок масованих ракетних атак призвела до суттєвого зниження попиту на вугільну продукцію і, в перспективі, призведе до занепаду цілих вуглевидобувних регіонів, в яких розташовані шахти: Західного Донбасу і Львівсько-Волинського басейну.

Таким чином, створення «зеленої» металургії є актуальним з точки зору повоєнного відновлення і розвитку не лише металургійної, а й вугільної промисловості України на сучасній технологічній основі.

Бібліографічний список

1. План України. Схвалено розпорядженням Кабінету Міністрів України від 18 березня 2024 р. № 244-р. URL: <https://www.me.gov.ua/Documents/List?lang=uk-UA&id=8f36a2d9-9611-4bff-8fa9-474da62bd28d&tag=PlanUkraini>.
2. Метінвест доєднався до урядової платформи щодо зеленого відновлення металургії. URL : <https://minprom.ua/news/297227.html>.
3. Україна та UNIDO підписали Програму зеленого відновлення промисловості України на 2024-2028 роки. URL : <https://www.kmu.gov.ua/news/ukraina-ta-unido-pidpysaly-prohramu-zelenoho-vidnovlennia-promyslovosti-ukrainy-na-2024-2028-roky>
4. Котляров Є.І. Перспективи створення в Україні «зеленої» металургії / Є.І. Котляров, І.В. Шульга. // Матеріали міжнародної науково- практичної інтернет- конференції «Конкурентоспроможність та інновації: проблеми науки і практики». Присвячена видатному вченому-економісту О.Г. Ліберману. Харків: 22.11.2024. С. 866-869 https://ndc-ipr.org/media/publications/files/TEZU_2023_DynJqcC.pdf
5. Ярошевський С.Л. Ресурсозберігаючі технології металургійного виробництва на основі використання українського вугілля / С.Л. Ярошевський, А.В. Ємченко, І.В. Шульга та ін. – Харків: Контраст, 2012. – 204 с. ISBN 978-966-8855-80-1.
6. Патент України на корисну модель № 156530. Шульга І.В. Спосіб отримання синтетичних моторних палив з вугілля / І.В. Шульга, М.О. Кизим, В.Є. Хаустова, Є.І. Котляров // Бюл. Промислова власність. 2024. № 9.
7. Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Анохин С.В. Электронно-лучевая плавка тугоплавких и высокорекреакционноспособных металлов. Киев: Наукова думка, 2008. – 312 с.
8. <https://greensteel.com.ua/>
9. <https://www.primetals.com/portfolio/ironmaking/corexr>
10. Vladymyrenko V. Specific electrical resistance of coke as characteristic of its consumers properties / V. Vladymyrenko, I. Shulga // 2024 IEEE 5th KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek). Conference Proceedings. October 07-11, 2024. Kharkiv, Ukraine. P. 247-249. <https://doi.org/10.1109/KhPIWeek61434.2024.10878103>

Modern technologies for processing solid fossil fuels for the creation of “green” metallurgy enterprises in Ukraine

Shulga Igor, PhD in technical science (SE UKhIN), Kotlarov Yevhen, Candidate of Economical Sciences (NDC IPR)

A concept for the post-war recovery of the metallurgical industry of Ukraine has been developed based on "green" technologies: direct reduction of iron and production of alloys with specified properties in electric furnaces. It is proposed to use coal-based producer gas as a reducing agent, and electricity obtained by utilizing the enthalpy of producer gas as an energy source for electric furnaces and enrichment of producer gas with electrolytic hydrogen.

Keywords: "green" metallurgy, direct reduction of iron, electrometallurgy, coal gasification, ferroalloy production.

УДК 662.73; 662.67

OVERVIEW OF MODERN OIL SHALE PROCESSING METHODS AND ENVIRONMENTAL ASPECTS OF THEIR USE

V. M. Kushnarenko¹, O. V. Bohoyavlenska²

National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute', 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

¹*Kushnarenko Vitalii Mykolaiovych, magister of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, e-mail: vetalakush@gmail.com*

²*Bohoyavlenska Olena Volodymyrivna, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, e-mail: evsob@gmail.com*

A review of modern technologies for the development and application of complex processing of oil shale, which is a raw material for energy, chemical, medical, construction industries, agriculture and other sectors, is carried out

Keywords: *oil shale, oil shale chemistry, oil shale, solid ash residues, thermal technologies*

Oil and natural gas are currently the main raw materials for the energy and chemical industries. At the same time, the constant growth of energy consumption amid depletion of conventional oil and gas fields, relocation of production centres to hard-to-reach regions with high investment costs require an assessment of the possibilities of developing the raw material base and organising the production of new unconventional hydrocarbon raw materials, including oil shale.

The resources of these minerals are significant and most deposits are located at easily accessible depths, which greatly facilitates their search, exploration and exploitation. That is why many countries have now started developing shale hydrocarbons. Based on the experience and accumulated scientific research, it is necessary to conduct theoretical and experimental studies aimed at the development and practical implementation of shale processing and shale chemistry in Ukraine.

The combustible part of oil shale is sapropel or humus-sapropel. The organic matter is evenly distributed in the rock, which is usually clayey. When oil shale is heated without air access to 5000 °C or with air access to 10000 °C, the organic matter decomposes with the release of shale oil, dry combustible gases and resinous water. Resin yield from kerogen-poor shales is 5-10% by weight of dry rock, and up to 30-50% from the richest shales [1].

As for the use of oil shale by other countries, the largest oil companies in America, Exxon Mobil and Chevron, as well as the Anglo-Dutch Royal Dutch Shell, spend about \$100 million annually testing new methods of shale oil extraction.

China also pays considerable attention to shale carbonaceous rocks, and the average annual production of shale tar now reaches 390-400 thousand tonnes.

Much attention is paid to the development of the oil shale industry in Brazil. Since the 1980s, the country's energy needs have been met by alternative energy

sources for 35%. The country produces less than 2 million tonnes of oil per year from shale.

One of the oldest oil shale processing plants is located in Germany. The plant extracts oil shale and uses it to produce cement. The annual output of the mine is approximately 400 thousand tonnes. Oil shale is used in two ways: most of it is burned to generate electricity and ash, while a smaller part is used as raw material and fuel directly in the cement kiln.

Other countries involved in oil shale extraction and processing include Australia, Jordan, Israel, and Morocco.

The current practice of oil shale development can be divided into the following main areas

- extraction and combustion as boiler fuel;
- extraction and use as a raw material for cement production with associated energy generation;
- extraction and processing into more valuable energy and chemical raw materials.

The first option is actively practiced in Estonia, where most of the extracted oil shale is burned as boiler fuel at Narva and Baltic thermal power plants. The development of this area is limited by the growing level of requirements to industrial and environmental safety, which leads to a deterioration in the economic performance of the energy use of raw oil shale.

The second direction of industrial development of oil shale is developing where the kerogen content in the shale rock is relatively low, but its mineral composition allows producing cement clinker of acceptable quality (Germany) [2]. However, the scale of oil shale use as a raw material for the cement industry is incomparable with the size of its reserves, so the main vector of development of oil shale industrial development will be directed towards obtaining high-quality energy and chemical raw materials [3].

The third direction is related to the processing of oil shale into the most valuable energy and chemical raw materials. In this case, one of the main target products of shale processing is shale oil [4].

Abroad, in particular, in the United States, it is believed that a full-scale industrial shale oil plant should have a daily capacity of at least 50 thousand barrels (about 8 thousand m³), and preferably 100 thousand barrels (about 16 thousand m³). To ensure such productivity of shale oil, 25 million tonnes of shale rock should be extracted annually. [5].

The ash residue formed during the thermal processing of oil shale is a huge reserve of cheap raw materials for the production of a diverse range of construction materials, primarily binders. Energy clinker production based on oil shale ash is well developed. This method is used to produce building blocks and panels, autoclaved porous and heavy concrete, silicate bricks, and high-grade Portland cement [6].

Oil shale is a source of over 60 (table 1).

Practical development of these resources is not widespread due to their low exploration, lack of proven technologies, and low competitiveness compared to the

country's traditional hydrocarbon resources - oil and especially natural gas. Therefore, the structure of the resource base of the shale hydrocarbon balance sheet should take into account a phased scheme of involving these energy carriers in the national economic circulation.

Table 1

Products that can be obtained from oil shale processing

| Industry | Products. |
|--------------------------------|---|
| Fuel and energy | Gas, fuel oil, diesel oil, petrol, wood impregnation oil, bitumen, kerosene, fuel oil, road surface oil, softeners, fixatives, lubricants, additives |
| Shale chemical | Benzene, toluene, thiophene, solvents, varnishes, adhesives, sulphur, acids, duplicators, dyes, mastics, sulphanol, plasticisers |
| Plastic and rubber engineering | Automotive blocks, cladding boards, linoleum, artificial leather, rubber softeners, etc. |
| Medicines | Ichthyol, sodium-ichthyol, sulfichthon, albichthol |
| Building materials | Cement, lime, mineral wool, facing materials, crushed stone for construction works, stone casting products, concrete aggregates, heavy and lightweight concrete |
| Agricultural preparations | Herbicides, urea, nerosin, plant growth stimulants, lime flour, etc. |
| Non-metallic | Alumina, soda ash, phosphorus, potassium, sodium, magnesium sulphates, sulphuric acid |
| Rare metal | vanadium, germanium, cobalt, molybdenum, nickel, uranium |

Practical development of these resources is not widespread due to their low exploration, lack of proven technologies, and low competitiveness compared to the country's traditional hydrocarbon resources - oil and especially natural gas. Therefore, the structure of the resource base of the shale hydrocarbon balance sheet should take into account a phased scheme of involving these energy carriers in the national economic circulation.

At present, certain experience has been gained in the field of oil shale processing using underground and surface thermal methods to produce liquid hydrocarbons and fuel gas. At the same time, any industrial technology should ensure environmental safety of the region during the development of the field and after the oil shale processing is stopped for a long time.

There is a fairly large number of thermal technologies for oil shale processing in ground-based units, where two sources of oil shale heating are used

- solid heat carrier (oil shale ash, ceramic balls) - Haloter, Estonia, Narva; Enefit, Estonia, Auver village; Alberta Tasiuk, Australia, Stewart Point;
- gas coolant (internally heated - Union A, Parajo Direct, Kiviter, Superior Direct, KentortII processes and externally heated - Union B, Parajo Indirect, Petrosix, Superior Indirect, Fushun).

Existing pyrolysis methods have a number of disadvantages: increased consumption of raw materials, low specific reactor productivity. Analysis of the shale chemical industry development shows that the main reserve for increasing the integrated use of shale raw materials is the replacement of the energy source.

It is also advisable to assess the environmental safety of onshore thermal methods of oil shale processing, taking into account the technology used. To this end, researchers have formed the following groups:

- Engineering (yield of target products; corrosion safety; versatility of the technological process; efficiency of the coolant);

- environmental (requirements for raw materials: possibility of processing oil shale of a certain fractional and chemical composition, use of other types of hydrocarbon raw materials; dependence of the technological process on the quality of raw materials;

- generation of additional solid and gaseous waste; possibility of closing gaseous and solid flows in technological cycles; water consumption; reliability and trouble-free operation) [7].

Based on the selected criteria, it was found that the Enefit process is the most modern, as it has a minimal environmental impact and maximum yield of target products (90-95 %). The minimal environmental impact is likely to be explained by the use of potential heat from the fly ash, the possibility of processing oil shale with a fine fraction of oil shale production reaching 30%, high yield of shale oil, and low water consumption.

The complete combustion of the carbon residue ensures relative safety of groundwater and leads to the possibility of using ash that can replace clinker in cement production. In addition, the use of waste heat for electricity generation also prevents carbon dioxide emissions.

One of the thermally promising methods of integrated oil shale processing is the plasma-chemical method. Plasma-chemical technology has wider possibilities, as the temperature of the coolant can reach 3000÷5000 K, and at high temperatures, chemical transformations of hydrocarbons are accelerated. In this process, the destruction of organic substances is carried out using the low-temperature energy of the plasma of the reducing gas (hydrogen, mixtures of hydrogen and methane)

Favourable geological conditions, in particular, the depth of the ground, are a prerequisite for the underground industrial processing method. For example, in the US, commercial production of shale oil by underground methods began in 1985, and in the Piceance Creek basin (Colorado), the maximum capacity of shale oil

Thus, the task of developing and applying integrated processing of oil shale, which is a raw material for the energy, chemical, medical, construction, agricultural and other industries, is relevant and timely.

Bibliography

1. Осипов А.М., Шендрик Т.Г., Грищук С.В., Попов А.Ф. Горючі сланці – перспективний ресурс природної органічної сировини в Україні (Огляд) // Енерготехнології та ресурсозбереження. – 2013. – № 6. – С. 3-9.

2. Awni Y. Al-Otoom. Utilization of oil shale in the production of Portland clinker // Cement and Concrete Composites. – 2006. – 28 (1). – P. 3-11.
3. Kang Z.; Zhao Y.; Yang D. Review of Oil Shale in-Situ Conversion Technology. Applied Energy. – 2020. – 269 (C), DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.115121
4. Oja V., Suuberg E.M. (2012). Oil Shale Processing , Chemistry and Technology. In: Meyers, R.A. (eds) Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0851-3_102
5. Oil Shale Development in the United States. CHAPTER THREE Oil Shale Technologies. – 2005, pp. 11-24 <https://www.jstor.org/stable/10.7249/mg414netl.10>
6. Hussain Azeez Mohamed, Leonel Campos. Oil shale ash utilization in industrial processes as an alternative raw material // Master of Science. Thesis Stockholm. – 2016 <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1052716/FULLTEXT01.pdf>
7. Bao Jia, Jianzheng Su. Advancements and Environmental Implications in Oil Shale Exploration and Processing // Applied Sciences. – 2023. – 13(13), P. 7657.

Overview of modern oil shale processing methods and environmental aspects of their use

Kushnarenko Vitalii Mykolaiovych, magister,
Bohoyavlenska Olena Volodymyrivna, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
(National Technical University Kharkiv Polytechnic Institute)

A review of modern technologies for the development and application of complex processing of oil shale, which is a raw material for energy, chemical, medical, construction industries, agriculture and other sectors, is carried out

Keywords: oil shale, oil shale chemistry, oil shale, solid ash residues, thermal technologies

УДК 338.3:620.9:662.74

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СКЛАДУ ГАСИЛЬНОГО ГАЗУ НА ЯКІСНІ ПОКАЗНИКИ КОКСУ ПРИ СУХОМУ ГАСІННІ (ЕТАП 1)

А. А. Когтін¹, Д. В. Мирошниченко²

¹*Когтін Артем Анатолійович, головний інженер проекту Державне підприємство "Державний інститут по проектуванню підприємств коксохімічної промисловості" (ДП "ГИПРОКОКС"), аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива НТУ «ХП». e-mail: kogtin.giprokoks@gmail.com*

²*Мирошниченко Денис Вікторович, докт. техн. наук, проф., завідувач кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут», e-mail: dvmir79@gmail.com*

Наведено отримані результати по впливу газу різного складу на показники реакційної здатності CRI (Coke Reactivity Index) та гарячої міцності коксу CSR (Coke Strange after Reaction).

Ключові слова: *сухе гасіння коксу, якість коксу, реакційна здатність CRI (Coke Reactivity Index), гаряча міцність коксу CSR (Coke Strange after Reaction)*

Як відомо, пріоритетними для дослідження фізико-хімічних властивостей коксу в даний час виділяють реакційну здатність CRI (Coke Reactivity Index) і гарячу міцність коксу CSR (Coke Strange after Reaction), що

визначаються загально визнаним методом NSC, запропонованим корпорацією Nippon Steel.

З зменшенням реакційної здатності CRI коксу помітно підвищується його гаряча міцність CSR. Низька реакційна здатність визначає зменшення ступеня розвитку реакцій прямого відновлення заліза, що знижує витрату вуглецю коксу як теплоносія та відновника.

Показник гарячої міцності CSR більш точно визначає якість коксу, оскільки характеризує його поведінку доменної печі при високих температурах в процесі виплавки чавуну. З підвищенням значень показника CSR зменшується руйнація коксу в печі, покращується проникність для газів та рідин у зоні плавлення доменної печі, підвищується продуктивність, знижуються викиди шкідливих речовин тощо.

Саме тому при виробництві коксу покращення показників CSR та CRI є актуальною задачею.

В свою чергу за рахунок підвищення якості коксу сухого гасіння може бути забезпечено зниження витрати коксу в доменному виробництві, підвищення продуктивності доменних печей.

Згідно отриманих при попередніх промислових випробуваннях даних відзначено що склад циркулюючого газу по вмісту CO та CO₂ впливає на вміст золи в металургійному коксі, показники реакційної здатності CRI, міцності коксу CSR після взаємодії з CO₂ та не впливає на показники механічної порочності M₂₅ та стирання M₁₀ та гранулометричний склад металургійного коксу. Отримані попередні дані свідчать про позитивний вплив великого вмісту CO (на рівні 12÷15%) в циркулюючому газі УСГК у порівнянні з низьким рівнем (CO на рівні 4÷6%) на якість коксу сухого гасіння: зниження вмісту золи ~ на 0,3% та показника реакційної здатності CRI ~ на 1,2%, підвищення показника міцності коксу CSR ~ на 2,4%.

В рамках роботи ставилося на меті в лабораторних умовах дослідити вплив циркулюючого газу з різним вмістом CO та CO₂ на показники якості коксу, зокрема CSR та CRI.

На базі лабораторії ДП «УХІН» (м.Харків) було зібрано лабораторну установку для гасіння коксу. Головними вузлами лабораторної установки є коксова піч з електричним обігрівом з масою разового завантаження ≈3 кг та камера для гасіння отриманого коксу. Підготовлено різні варіанти сумішей газів для гасіння отриманого коксу в лабораторних умовах (склад газів наближений до газу промислових УСГК).

Розроблена методика виконання дослідів на лабораторній установці.

Виконані дослідження виробничої шихти одного з підприємств групи компаній METINVEST, рекомендованої для насипного завантаження, та її компонентів методами технічного (W^a , A^d , S_t^d , V^{daf}), пластометричного (x , y), петрографічного (R_0 , V_t , S_v , I , L , ΣFC , рефлектограма вітриніту) та гранулометричного (>50; 50–25; 13–25; 6–13; 3–6; 1–3; 0,5–1; <0,5 мм) аналізів, а також визначені показники їх розмолоздатності (HGI) та окиснення (Δt).

Проведені лабораторні коксування дослідженої шихти з подальшими гасіннями отриманих коксів сухим способом 5-ма складеними варіантами газів по схемі установки гасіння, яка використовувалася в лабораторних умовах.

Для визначення характеристик складу та властивостей вугільної шихти та коксу використовували стандартизовані експериментальні методи [1-6].

Графічно зміна якісних показників коксу в залежності від вмісту CO та CO₂ в газі представлена на рис. 1.

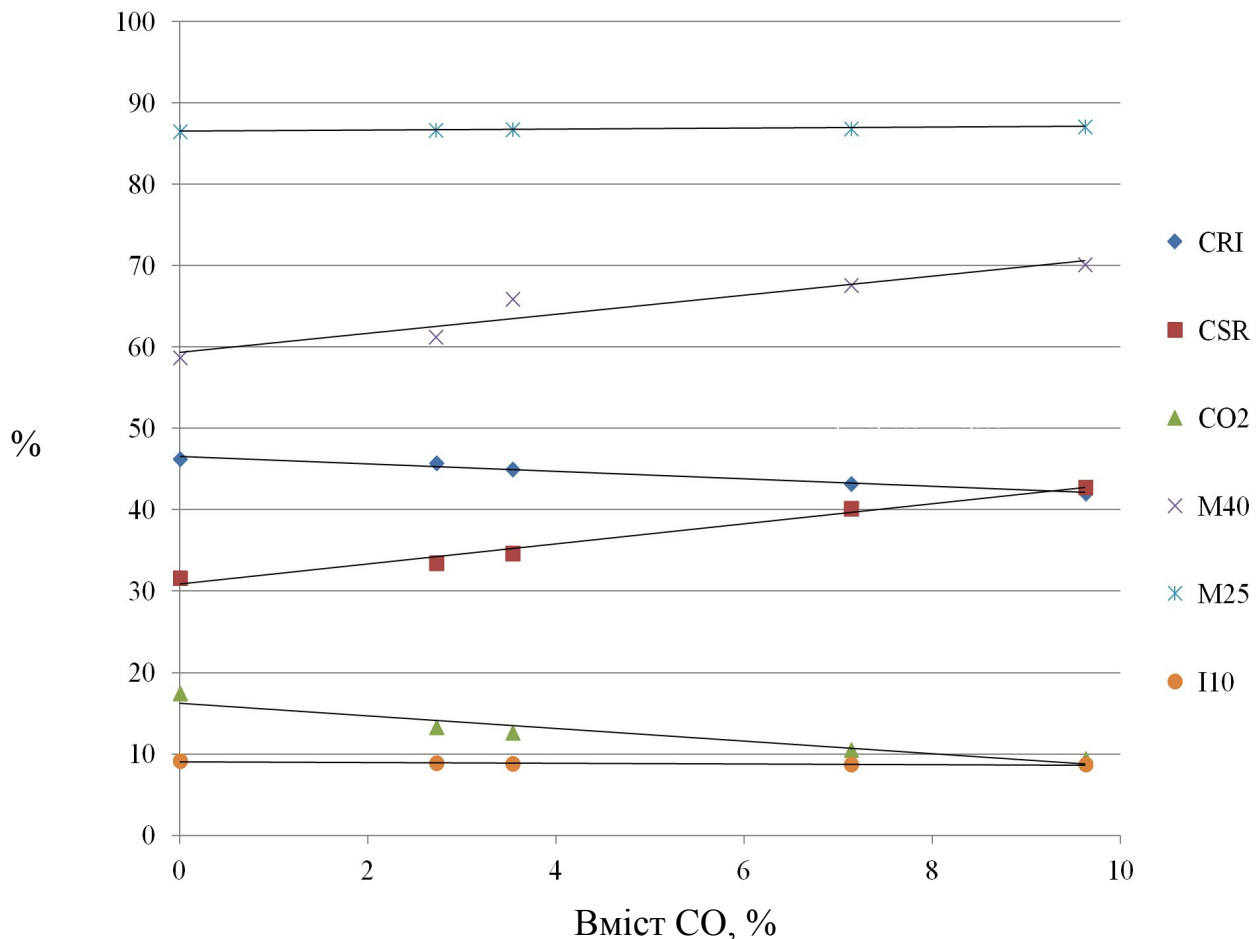


Рис.1 - Зміна якісних показників коксу в залежності від вмісту CO та CO₂ в газі

Відзначено, що при підвищенні вмісту CO та зменшенні CO₂ в гасильному газі підвищуються показники міцності коксу (опір подрібнювальним зусиллям M₄₀ та післяреакційна міцність CSR) та знижується реакційна здатність CRI.

Слід зазначити, що показники якості коксу змінюються в межах похибки вимірювання, однак в однакових напрямках, що дає можливість говорити принаймні про тенденції в зміні якості коксу, які будуть значно більш чіткими за промислових умов через більшу масу погашеного коксу та довшу тривалість гасіння.

При наступних дослідженнях в лабораторних та промислових умовах планується отримати лабораторну методику або інший інструмент, що дозволяв би достовірно прогнозувати якість коксу та зміну її в конкретному числовому виразі в залежності від складу циркулюючого газу, зокрема, за показниками CO та CO₂.

Бібліографічний список

1. Мирошніченко Д.В. Лабораторные методы определения выхода и качества основных продуктов коксования. // Справочник коксохимика. – 3-е изд. Т. 1. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2010. – С. 79-88.

2. ДСТУ ISO 562:2015 (ISO 562:2010, IDT) Вугілля кам'яне та кокс. Визначення виходу летких речовин. URL: <https://www.iso.org/standard/55943.html>

3. ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171- 81) Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/5748.html>

4. ДСТУ 3528-97 (ГОСТ 8606-93) (ИСО 334-92) Паливо тверде мінеральне. Визначення загальної сірки. Метод Єшка. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/4280.html>

5. ГОСТ 27313-95 (ИСО 1170-77) Паливо тверде мінеральне. Позначення показників якості та формули перерахунку результатів аналізу для різних станів палива. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/5746.html>

6. ДСТУ 4703:2022 (ISO 18894:2018, MOD) Кокс. Метод визначення індексу реакційної здатності коксу (CRI) і міцності залишку коксу після реакції (CSR). URL: <https://www.iso.org/standard/67243.html>

Study of the influence of the composition of the quenching gas on the quality indicators of coke during dry quenching (Stage 1)

Kogtin Artem , postgraduate student, Miroshnychenko Denis, Doctor of Technical Sciences head of department “Technologies of oil, gas and solid fuel processing”, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

The first stage of laboratory research on coke quenching with gas of different composition has been completed. The results obtained on the influence of gas of different composition CRI (Coke Reactivity Index) and CSR (Coke Strange after Reaction) are presented.

Key words: dry coke quenching, coke quality, CRI (Coke Reactivity Index), CSR (Coke Strange after Reaction)

ОСНОВНІ АСПЕКТИ КОНТРОЛЮ ЗАГРУЗКИ ТА ПЛАНУВАННЯ ШИХТИ В КАМЕРАХ КОКСУВАННЯ

О. В. Ситник¹, О. І. Зеленський²

¹ Ситник Олексій Володимирович, к.т.н., ст. дослідник, провідний науковий співробітник коксового відділу ДП «УХІН», e-mail: aleksejsytnik48@gmail.com

² Зеленський Олег Іванович, канд. тех. наук, ст. дослідник, докторант кафедри ТПНГ та ТП, e-mail: zelenskii.ukhin@gmail.com

Приведено алгоритм та правила заправки камер коксування. Виконання алгоритму забезпечить необхідний рівень заповнення камер шихтою, що позитивно позначиться на температурі підсклепіневого простору та на величині відкладень графіту.

Ключові слова: шихта, камера коксування, загрузка, планер.

Загрузка шихти в камеру коксування являється важливою технологічною операцією. Величина заправки шихти визначає не тільки разовий вихід коксу з печі, а ще й якість хімічних продуктів коксування та стан газовідвідної арматури газозбірників. Тому необхідно налаштувати оптимальну загрузку в камери коксування, коли висота підсклепіневого простору в камерах одразу після заправки шихтою (планування) знаходилася в межах 250-350 мм. [1-]

Контроль необхідно виконувати в наступній послідовності:

При наявності під вугільною баштою, або завантажувальних вагонів вагів зважування контролювати разову вагу заправки.

При наборі шихти в бункери завантажувального вагону по об'єму величина разової заправки в камеру коксування може вагатися до 1т між окремими печами, що визвано наступними факторами:

- різною ступеню заповнення шихтою окремих секцій вугільної башти. Тому необхідно, щоб вугільна башта постійно була заповнена шихтою не менше чим на 2/3 її ємності;
- різним розкриттям затворів вугільної башти: чим більше відкриття затворів тим більше шихти по вагі поміщаються в бункерах завантажувального вагону;
- застосування пневмообладнання сприяє збільшенню подачі шихти в завантажувальний вагон. Контроль за секційним набором та ступенем заповнення вугільної башти шихтою, станом та розкриттям затворів, застосування пневмообрушення – обов'язкова операція упорядкування заправки печей.

Методика планування шихти.

Послідовність спорожнення бункерів завантажувального вагону та програму планування установлюють виробничою інструкцією стосовно до конструкції печей і планувальної штанги, характеристики коксувальної шихти та умовами максимальної бездимності заправки. При спорожненні крайніх бункерів відстань від верху вугільного засипу (конуса) до перекриття камери

коксування не повинно бути менше 100 мм. Заходи по опрацюванню методики планування печей повинні бути пов'язані з умовами обігріву коксу по висоті камери коксування. При перегріві верхньої частини коксу, необхідно установити мінімальну висоту підсклепіневого простору, а також найбільшу вагу насипної щільності верхньої частини загрузки печей яка досягається за рахунок установки на планувальній штанзі спеціальних пресуючих пристроїв «утюгів» та фартухів.

При налаштуванні роботи планеру слід керуватися результатом заміру його положення в камерах коксування. Такі заміри необхідно виконувати для кожного коксовитовхувача обслуговуючого батарею, так як маються відмінності в позначках колій коксовитовхувача, склепіння печей та опор планерів на різних коксовитовхувачах. Провисання планеру при подачі його на всю довжину не повинно перевищувати 250 мм (на шихту).

Необхідний рівень висоти планеру при його русі на всю довжину підсклепіневого простору печей досягається регулюванням направляючих роликів планеру. Загальний порядок планування шихти повинен бути наступним: перші 1-2 ходи планерної штанги повинні бути довгими – по всій довжині камери коксування, а всі наступні короткі, при цьому носок планерної штанги кожен раз повинен доходити до вісі газовідвідного люка з коксової сторони, а не проходити коливаючи під середнім загрузочним люком. Не допускається робота планерної штанги з звуженим носком. Планувальний вигріб із одної печі повинен складати 80-100 кг.

Періодично в 2-3 печах за зміну у всіх загрузочних люках спеціальними пристроями шихтометрами виконувати замір висоти загрузки.

Візуально виконувати огляд коксу в печах перед видачею, для оцінки заповнення камер біля дверей коксової сторони (наявність відкосів).

Бібліографічний список

1. ПТЕ-2017 Правила технічної експлуатації коксохімічних підприємств. – Харків: ДП «Гипрококс», 2018. – 283 с.

2. Борисов Л.Н. Обогрев коксовых печей / Л.Н. Борисов, И.В. Шульга // Справочник коксохимика. 3-е изд. Т. 2. Производство кокса. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2014. – С. 452-480.

3. Антонов А.В. Влияние уровня загрузки шихты на отложение графита в подсводовом пространстве камеры коксования: реферат из СAMP ISI 2007.C110 / Антонов А.В. – Новости черной металлургии за рубежом. – 2008. - № 1. – С. 12-14.

4. Непомнящий Л.И. Механическое оборудование и металлоконструкции коксовых батарей / Непомнящий Л.И., Дариенко Е.В., Бежин В.Н – Донецк: УНИТЕХ, 2011. – 366 С.

Main aspects of charge control and charge planning in coking chambers.

Alexey Sytnik, PhD in technical sciences, senior researcher, leading researcher Ukrainian StateCoal-Chemistry Institute, 61023, Kharkov, 7 Vesnina Str., Ukraine, e-mail: aleksejsytnik48@gmail.com

Oleg Zelenskii, PhD in technical sciences, senior researcher, NTU "KhPI, e-mail: zelenskii.ukhin@gmail.com

The algorithm and rules for loading coking chambers are given. The implementation of the algorithm will ensure the required level of filling the chambers with the charge, which will have a positive effect on the temperature of the sub-basement space and the amount of graphite deposits.

Key words: charge, coking chamber, loading, planer.

УДК 543.657.5: (083.76)

ПЕРЕРОБКА БУРОГО ВУГІЛЛЯ З ВИКОРИСТАННЯМ ГІДРОКАВІТАЦІЙНОЇ АКТИВАЦІЇ.

П. П. Карножицький¹, Д. В. Мірошніченко²

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

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

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

Продемонстровано можливість використання гідрокавітаційної активації (ГКА) під час нетермічної переробки землистого бурого вугілля. За допомогою ГКА буровугільної пульпи отримано розчин гуматів, вилучення гумінових кислот (ГК) склало близько 80% від загальної кількості. Крім того, було виділено залишкове вугілля, що має сорбційні властивості, та дрібнодисперсну мінеральну частину.

Ключові слова: буре вугілля, гідрокавітація, гумати.

Розробка ефективної безвідходної технології переробки бурого вугілля з метою отримання цінних хімічних продуктів є актуальним завданням сьогодення. Найбільш затребуваними компонентами українського землистого бурого вугілля є гумінові кислоти та їхні водорозчинні солі – гумати [1]. Ці сполуки знаходять широке застосування в агропромисловому комплексі, різних галузях промисловості, екологічних технологіях (зокрема, очищенні стічних вод), а також перспективні для медичної та фармацевтичної галузей [1-6].

Підвищення ефективності процесу лужної екстракції, що використовується для виділення гуматів, є критичним фактором для досягнення високого рівня переробки вугілля та створення безвідходного виробництва.

Для інтенсифікації процесу екстракції гуматів застосовуються різноманітні методи, такі як ультразвукова обробка [7], використання гідротермальних реакторів [8], механічне подрібнення за допомогою планетарних [9] та кульових [10] млинів тощо.

Гідрокавітаційна активація (ГКА) є одним з найефективніших методів інтенсифікації хіміко-технологічних процесів [11]. Метод базується на ультрадиспергуванні та впливі кавітаційних полів на оброблюване середовище в робочій зоні гідрокавітаційного апарату.

Застосування ГКА дозволяє подолати лімітуючі стадії хіміко-технологічних процесів завдяки одночасному впливу на оброблюване середовище різних фізико-механічних полів – гідродинамічних, температурних,

деформаційних тощо, що призводить до підвищення швидкості та ефективності тепло- та масообмінних реакцій у гетерофазних середовищах [12].

Експерименти з вивчення впливу гідрокавітаційної обробки на ефективність екстракції гумінових та фульвокислот проводилися на зразку бурого вугілля Олександрійського родовища Дніпровського буровугільного басейну, технологічні властивості та склад якого наведено в таблицях 1, 2.

Таблиця 1

Технічний аналіз бурого вугілля

| Вологість, % W^a | Зольність, % A^d | Сірчистість, % S_t^d | Вихід летких речовин, % V^d |
|-----------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------------|
| 7,52 | 45,7 | 3,64 | 30,5 |

Таблиця 2

Елементний склад органічної частини бурого вугілля

| Вуглець, % C^{dof} | Водень, % H^{dof} | Азот, % N^{dof} | Сірка, % S_t^d | Кисень, % O^{dof} |
|-------------------------|------------------------|----------------------|---------------------|------------------------|
| 61,13 | 5,56 | 0,51 | 3,64 | 29,16 |

Обробку вугільної пульпи проводили на експериментальному стенді [13-15]. Співвідношення вугілля : 1%-й розчин NaOH становило 1:10, крупність вугілля в пульпі – менше 3,0 мм. Після обробки на стенді отриманий продукт відстоювався протягом доби. Верхній шар, що являє собою розчин гуматів з концентрацією 6%, центрифугували, декантували та сушили при температурі 100 °С. Два нижні шари являли собою залишкове вугілля, що містило певну кількість розчину гуматів, та мінеральну складову.

На рис. 1 показано залежність виділення гуматів з вугілля від тривалості гідрокавітаційної обробки. Як видно з графіка, процес виділення гуматів шляхом механохімічної активації твердої фази в слабколужному розчині стимулює високі швидкості хімічних реакцій, що дозволяє екстрагувати з оброблюваної суспензії до 80 % гумінових кислот.

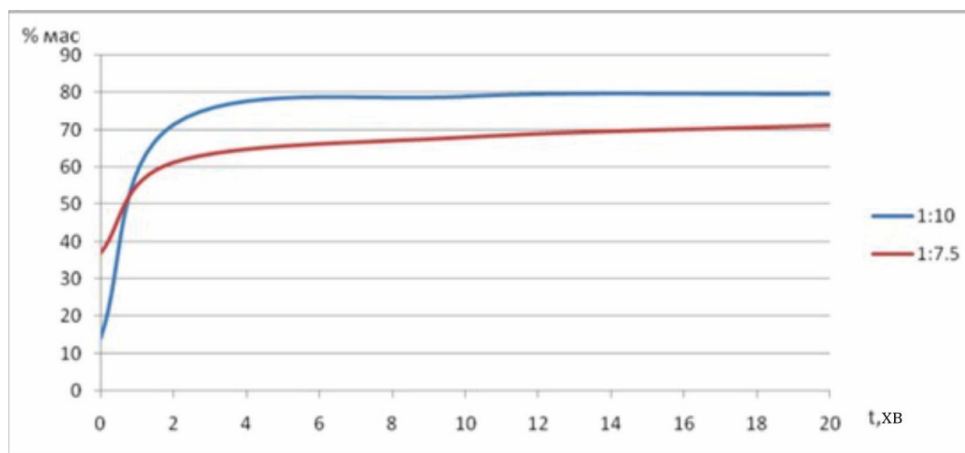


Рисунок 1. Залежність впливу тривалості ГКА на процес екстракції гумінових кислот з бурого вугілля

Згідно з результатами досліджень, оптимальний час гідрокавітаційної обробки, протягом якого спостерігається максимальне вилучення гумінових кислот, становить до 4 хв (рис. 1). Подальше збільшення тривалості обробки не призводить до значного зростання ефективності та може бути невиправданим.

З метою вивчення механізму дії гідрокавітації на структуру бурого вугілля було проведено дослідження за допомогою ІЧ-спектроскопії на спектрометрі Nicolet 380.

Дані спектроскопічних досліджень свідчать про механохімічну активацію твердої фази під час гідрокавітаційної обробки вугільно-водної пульпи, що призводить до інтенсифікації екстракції гумінових кислот з бурого вугілля без зміни молекулярної структури гуматів. Порівняння спектрів бурого вугілля та його залишку після видалення гумінових кислот свідчить про відсутність суттєвих змін, що вказує на збереження його структури. Порівняння спектрів гуматів, екстрагованих з бурого вугілля класичним методом та за допомогою ГКА, також демонструє відсутність помітних змін у їх структурі.

В результаті гідрокавітаційної обробки відбувається руйнування зв'язків вугілля-порода в частинках, а також їх подрібнення. Завдяки значній різниці густин, у потоці відбувається розділення мінеральної частини та залишкового вугілля. Характеристика виділених мінеральних частинок наведена в таблиці 3.

Таблиця 3

Склад мінеральної частини.

| Показник | %, масс |
|-------------------------------|---------|
| K | 0.46 |
| Na | 0.3 |
| Al | 2.61 |
| Ti | 0.39 |
| Ca | 0.56 |
| Mg | 0.19 |
| Fe | 2.32 |
| P | 0.015 |
| Si | 84.9 |
| Втрата при прогріві до 450 °C | 6.8 |
| Інше | 1.455 |

Показники вмісту компонентів, наведені в таблиці 3, відповідають за хімічним складом кварцовому піску.

Розмір частинок, визначений за допомогою мікроскопа Bresser Erudit MO 20-1536x, становить від 4,3 до 150 мкм.

Залишкове вугілля, після промивання від розчину гуматів, являє собою тонкодисперсний порошок із середнім розміром частинок близько 18 мкм та питомою поверхнею 2,5 м²/г. Отриманий продукт має сорбційну активність щодо метиленового синього [16].

Проведені дослідження демонструють можливість створення безвідходної технології переробки земляного бурого вугілля Олександрійського родовища за допомогою ГКА з отриманням розчину гуматів концентрацією близько 6 %, що має сорбційну активність залишкового вугілля та тонкодисперсних мінеральних частинок.

Бібліографічний список

1. Сініцина А. О., Карножицький П. П. Буре вугілля – сировина для отримання водорозчинних сорбентів // Інтегровані технології та енергозбереження. 2023. Т. 3. С. 67–77. <https://doi.org/10.20998/2078-5364.2023.3.06>
2. Плетень В. В. Гумати – новий метод у регулюванні продуктивності // Наукові записки ЦНТУ. 2018. № 23. С. 164–168.
3. Рильський О. Ф., Петруша Ю. Ю., Домбровський К. О., Охріменко С. Г. Вплив гумінових та фульвових кислот на живі організми та перспективи їх застосування в сільському господарстві, медицині та ветеринарії // Агроекологічний журнал. 2023. № 3. С. 143–153. <https://doi.org/10.33730/2077-4893.3.2023.287774>
4. Карножицький П. П. Перспективи неенергетичного використання бурого вугілля Дніпровського басейну. Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доп. 7-ї Міжнар. наук.-техн. конф. (17-18 квітня 2024 р., м. Харків). Харків, 2024. С. 42–45 URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/79049>
5. Jacob K. K., Peter Prashob K. J., Chandramohanakumar N. Humic substances as a potent biomaterial for therapeutic and drug delivery system – a review. International Journal of Applied Pharmaceutics 2019, 11(3), 1–4. <https://doi.org/10.22159/ijap.2019v11i3.31421>
6. Карножицький П. П. Забруднення ґрунтового покриву та його відновлення за шляхом сумісного застосування ГК та заходів з фіто рекультивації. Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доп. 6-ї Міжнар. наук.-техн. конф. (11-12 квітня 2023 р., м. Харків). Харків, 2023. С. 8–12. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/65026>
7. Aftab, K.; Javed, J.; Siddiqua, U.H.; Malik, A.; Hassan, A.; Khan, M.R.; Busquets, R.; Ahmad, N.; Haque, A. Process optimization and method validation for efficient valorization of low- grade coal into humic substances. Fuel 2024, 369, 131796. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131796>
8. Li H., Ding S., Yuan J. Extraction of humic acids from lignite and its use as a biochar activator. ACS Omega, 2023, 8(13), 12206–12216. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08192>
9. Skybová, M.; Turčániová, L.; Čuvanová, S.; Zubrik, A.; Hredzák, S.; Hudymáčová, L. Mechanochemical activation of humic acids in the brown coal.

Journal of Alloys and Compounds 2007 434-435, 842–845.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.310>

10. Tang, Y.; Yang, Y.; Hou, S.; Cheng, D.; Yao, Y.; Zhang, S.; Xie, J.; Wang, X.; Ma, X.; Yu, Z.; Li, S. Multifunctional Iron–Humic Acid Fertilizer from Ball Milling Double-Shelled Fe–N-doped Hollow Mesoporous Carbon Microspheres with Lignite. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2021, 9, 717–731. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06406>
11. Kravchenko O., Homan V., Suvorova I., Baranov I. Refining the hydrocavitation technology for recycling hydraulic fracturing flowback water by using numerical simulation and physical modelling methods. *Procedia Environmental Science, Engineering and Management*, 2021, 8(1), 283–292.
12. Kravchenko O., Miroschnychenko D., Karnozhytskyi P.P., Homan V., Karnozhytskyi P.V. Intensifying the process of extraction of humic acids from brown coal by using the hydrocavitation activation methodology. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 2025, 26(4), 61–75. <https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2024053521>
13. Кравченко О.В., Суворова И.Г., Гоман В.А., Мусиенко Е.Ю., Даниленко А.М. Комплекс для проведения исследований процессов производства, подготовки и сжигания новых видов композиционных. *Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Днепрпетровск: НППК "Триакон". 2013. № 5. С. 150–160. URL:* <https://chiffa.org/JournalEngine/engine/index.php/msj/issue/view/12>
14. Kravchenko, O.; Suvorova, I.; Baranov, I.; Goman, V. Hydrocavitation activation in the technologies of production and combustion of composite fuels. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 2017, 4(5(88)), 33–42. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.108805>
15. Suvorova, I.; Kravchenko, O.; Goman, V.; Baranov, I. Criteria for Assessing the Energy-Ecological Effectiveness of using the Sludge of Waste Treatment Plants as Components of Liquid Composite Fuels. *European Journal of Sustainable Development* 2020, 9(4), 328–336. <https://doi.org/10.14207/ejsd.2020.v9n4p328>
16. Melnikov, A.; Miroschnychenko, D.; Karnozhytskyi, P.P.; Karnozhytskyi, P.V. Sorption properties of brown coal processing products. *Chem. Chem. Technol.* 2024, 18(4), 493–501. <https://doi.org/10.23939/chcht18.04.493>

Brown coal processing using hydrocavitation activation.

Pavlo P. Karnozhytskyi, PhD Candidate, Denis Miroschnichenko, Prof (NTU “KhPI”)

The possibility of using hydrocavitation activation (HCA) during the non-thermal processing of earthy brown coal has been demonstrated. Using HCA of brown coal pulp, a humate solution was obtained; the extraction of humic acids (HAs) reached approximately 80% of the total amount. In addition, residual coal with sorption properties and a finely dispersed mineral fraction were isolated.

Keywords: brown coal, hydrocavitation, humates.

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПІДГОТОВКИ ВУГІЛЛЯ ДО КОКСУВАННЯ ТА ЗНИЖЕННЯ ВИТРАТ ЕЛЕКТРОЕНЕРГІЇ НА ЙОГО ПОДРІБНЕННЯ.

А. В. Мироненко¹, В. І. Мещанін²

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

¹*Мироненко Андрій Валерійович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: 4norim@gmail.com*

²*Мещанін Валерій Іванович, PhD, доктор філософії, асистент, кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: valerameshchanin@gmail.com*

Вивчено склад вугільних концентратів, що входять до сировинної бази та робота відділення дроблення. Досліджена схема підготовки вугільної шихти із застосуванням технології відсіву дрібних класів у ВПЦ ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС».

Ключові слова: *вугільні концентрати, шихта, схема підготовки, витрата електроенергії, молоткова дробарка, дрібні класи, відсів*

Під час цієї роботи вугільні концентрати що входять до сировинної бази коксування ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС» були дослідженні методами технічного (W^a , A^d , S_t^d , V^{daf}), пластометричного (x, y) та гранулометричного (>50; 50–25; 13–25; 6–13; 3–6; 1–3; 0,5–1; <0,5 мм) аналізу та показника розмолоздатності (HGI). Ці дослідження наведені в табл. 1 та 2.

Таблиця 1

Технологічні властивості відібраних зразків

| Зразок | Марка | Технічний аналіз, % | | | | Пластометричні показники, мм | | Коефіцієнт розмолоздатності за Хардгро-вим, од. HGI |
|-------------------------|-------|---------------------|-------|---------|-----------|------------------------------|----|---|
| | | W^a | A^d | S_t^d | V^{daf} | X | Y | |
| ЗФ «Павлоградська» | ДГ | 2,7 | 8,2 | 1,53 | 40,8 | 59 | 9 | 39 |
| ЗФ «Добропільська» | Г | 1,1 | 6,1 | 1,95 | 37,9 | 50 | 14 | 41 |
| ЗФ «Мирноградська» | Г | 0,9 | 13,1 | 3,47 | 39,7 | 35 | 23 | 51 |
| «Книго» | ГЖП | 1,0 | 14,1 | 0,67 | 33,6 | 33 | 15 | 53 |
| ЗФ «Свято-Варваринська» | К | 0,9 | 10,6 | 0,76 | 27,3 | 22 | 15 | 65 |

Таблиця 2

Гранулометричний склад відібраних зразків

| Зразок | Марка | Гранулометричний склад (мм), % | | | | | | | | | Середній діаметр частинок, мм d_s |
|-------------------------|-------|--------------------------------|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|--|
| | | >50 | 50–25 | 13–25 | 6–13 | 3–6 | 1–3 | 0,5–1 | <0,5 | <3,0 | |
| ЗФ «Павлоградська» | ДГ | 8,6 | 12,9 | 16,2 | 9,9 | 15,6 | 19,1 | 7,1 | 10,7 | 36,9 | 16,46 |
| ЗФ «Добропілляська» | Г | 3,7 | 17,8 | 24,0 | 12,4 | 14,1 | 14,6 | 5,4 | 8,1 | 28,1 | 16,16 |
| ЗФ «Мирноградська» | Г | 1,8 | 2,4 | 11,3 | 8,8 | 15,1 | 16,8 | 29,8 | 14,0 | 60,7 | 6,49 |
| «Книгов» | ГЖП | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 14,6 | 13,5 | 30,3 | 16,1 | 25,5 | 71,9 | 2,79 |
| ЗФ «Свято-Варваринська» | К | 1,1 | 2,0 | 4,7 | 5,5 | 14,9 | 23,9 | 14,7 | 33,3 | 71,8 | 4,33 |
| Шихта, бат. 5/6 | | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 7,0 | 10,9 | 24,9 | 16,6 | 40,6 | 82,1 | 1,88 |

Ще був проведений аналіз добраного відділення на різних навантаженнях та складах вугільних шихт з оцінкою витрат електроенергії на дроблення.

Таблиця 3

Компонентний та марочний склади дослідних шихт

| Постачальник | Марка | Частка у шихті, % | |
|-------------------------|-------|-------------------|-------------|
| | | II квартал | III квартал |
| ЗФ «Павлоградська» | ДГ | 5 | 10 |
| ЗФ «Добропілляська» | Г | 30 | 32 |
| Javelin Viper | ГЖП | 15 | - |
| Wellmore | Ж | - | 10 |
| ЗФ «Свято-Варваринська» | К | 49 | 47 |
| Фуси | | 1 | 1 |
| Шихта | | 100,0 | 100,0 |

На рис. 1 представлено графічну залежність витрати електроенергії дробарки від величини навантаження вихідної шихти з урахуванням виявленої кількості відсіву при певній швидкості подачі шихти.

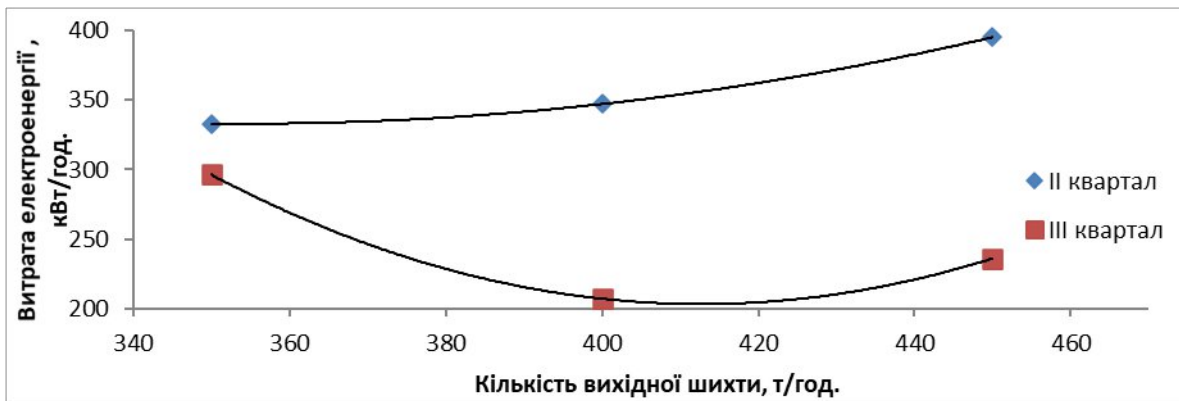


Рис. 1 Залежність витрати електроенергії дробарки від величини навантаження вихідної шихти

Отримані дані дозволяють в разі необхідності обчислити економічний ефект на подрібнення шихти при різних навантаженнях в грошовому еквіваленті. Для більшої наочності ці розрахунки представлено у вигляді графічної залежності на рис. 2.

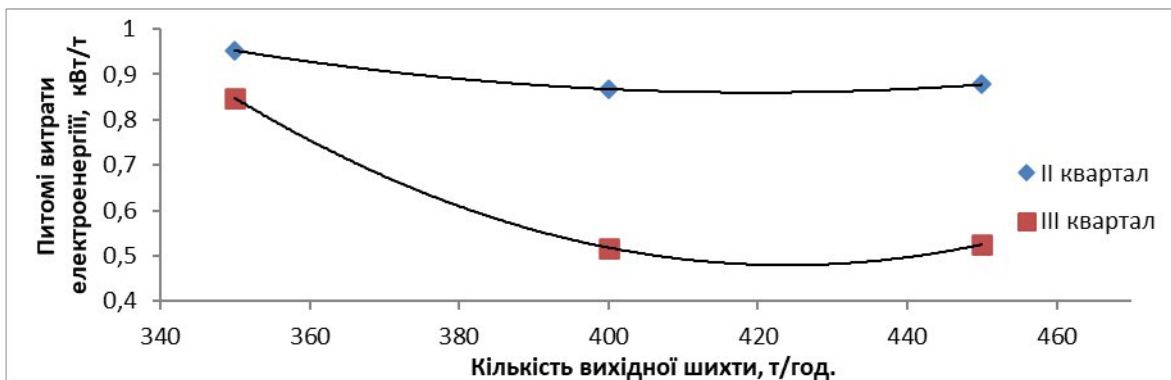


Рис. 2 Графік залежності витрати електроенергії за зміни величини навантаження вихідної шихти

Збільшення швидкості подачі шихти з 350 до 450 т/год при роботі одним основним ситом для шихти II кварталу призводить до зниження кількості підгратного продукту з 7,5 до 4,8 % або з 26,3 до 21,6 т; та збільшення вмісту вугільних частинок розміром менше 0,5 мм у подрібненій шихті з 43,2 до 45,3 % або з 151,2 до 203,9 т; для шихти III кварталу при роботі двома ситами – збільшення ефективності відсіву (кількості підгратного продукту) на інтервалі від 350 до 400 т/год з 15,3 до 16,7 % або з 53,6 до 66,8 т, втім при подальшому зростанні навантаження від 400 до 450 т/год – зниження кількості підгратного продукту до 13,9 % або 62,6 т/год; та збільшення вмісту вугільних частинок розміром менше 0,5 мм у подрібненій шихті з 35,7 до 36,7 % або з 124,6 до 165,2 т.

Розрахунок питомих витрат електроенергії, що витрачається на подрібнення однієї тони шихти при різних навантаженнях, показує, що дана

залежність в обох випадках має однакову направленість: є найбільшою при навантаженні 350 т/год (0,952 та 0,847 кВт/т), проміжною при навантаженні 450 т/год (0,877 та 0,525 кВт/т), а найменшою – при 400 т/год (0,867 та 0,518 кВт/т). Зростання витрат електроенергії при максимальному навантаженні пов'язане зі зниженням кількості відсіву дрібних класів, що йдуть повз дробарку, а також зростанням прямого навантаження на дробарку при збільшенні швидкості подачі шихти, натомість мінімальне значення витрат електроенергії у випадку дроблення шихти III кварталу при навантаженні шихти 400 т/год пов'язано з тим, що досягається максимальна ефективність відсіву на ситах, отже, знижується навантаження на дробарку. Таким чином, аналіз роботи дробильного відділення ВПЦ показує, що максимальна ефективність, з точки зору витрат електроенергії, досягається при проміжному значенні навантаження вихідної шихти у 400 т/год.

Бібліографічний список

1. ДСТУ 4096–2002. Методи відбору та підготовки проб до лабораторних випробувань. – Київ: Держстандарт України, 2002.
2. Методичні рекомендації з визначення фізико-хімічних властивостей вугілля. – Харків: Інститут вугільної хімії, 2018.
3. Бондаренко В.І. Технологія підготовки вугілля до коксування. – Донецьк: ДонНТУ, 2015.
4. Іванов П.П. Відсів дрібних класів у процесі підготовки вугільних шихт. – Дніпро: УкрНДІвуглезбагачення, 2020.

Increasing the efficiency of coal preparation for coking and reducing electricity costs for its grinding.

Myronenko Andriy, postgraduate student, Meshchanin Vaieriy, PhD in chemical sciences (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute")

The composition of coal concentrates included in the raw material base and the operation of the crushing department were studied. The scheme of preparation of coal charge using the technology of screening of fine classes at the VPC of PJSC "ZAPORIZHKOKS" was studied.

Keywords: coal concentrates, charge, preparation scheme, electricity consumption, hammer crusher, fine classes, screening.

УДК 662.741.351

АНАЛІЗ ПРИЧИН РУЙНУВАННЯ ПЛИТ ГАСИЛЬНОГО ВАГОНА: ПОРІВНЯННЯ З ЗАРУБІЖНИМИ ДОСЛІДЖЕННЯМИ ТА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ СКЛАДУ

С. В. Нестеренко¹, Л. П. Банніков², О. Л. Борисенко³

Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, 61002, м. Харків, вул. Маршала Бажанова, 17, Україна.

¹*Нестеренко Сергій Вікторович, канд. техн. наук, доц., доцент кафедри "Хімії та інтегровані технології", e-mail: nesterhnamg@gmail.com*

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

²Банніков Леонід Петрович, док. техн. наук, завідувач хімічним відділом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com

³Борисенко Олександр Людвикович, канд. техн. наук, директор, e-mail: zd@ukhin.org.ua

Розглянуто причини виходу з ладу плит гасильного вагона, виготовлених із нержавіючої сталі. Показано схожість руйнувань із результатами зарубіжних досліджень аналогічних руйнувань, визначено склад поверхневого шару та плити за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу.

Ключові слова: гасіння коксу, корозійне розтріскування під напругою.

Мокре тушіння коксу є невід'ємним етапом у процесі коксування, спрямованим на ефективне охолодження та гасіння високотемпературного коксу, отриманого в процесі коксування вугілля. Ця процедура вимагає використання води для зниження температури коксу до безпечного рівня та запобігання його самозагорянню. Однак мокре тушіння супроводжується рядом складних процесів, таких як утворення гарячих газів, викид води в атмосферу та вплив на фізико-хімічні властивості коксу. В таких умовах необхідно забезпечити оптимальні умови роботи обладнання, що вимагає розробки спеціалізованих конструктивних рішень для тушильних вагонів та інших елементів технологічної лінії.

Одним з ключових завдань при експлуатації таких установок є підвищення корозійної стійкості матеріалів, з яких виготовлені плити тушильних вагонів. Вплив високих температур, агресивних хімічних речовин та вплив води сприяє прискореному зношенню металевих поверхонь, що може призвести до зниження ефективності роботи обладнання та збільшення витрат на його обслуговування. Тому дослідження та впровадження нових матеріалів, а також технологій захисту від корозії, є найважливішими напрямками в галузі коксового виробництва. Розробка та покращення матеріалів для плит тушильних вагонів повинні враховувати як механічну міцність, так і стійкість до впливу різних агресивних факторів, що забезпечить довговічність та стабільну роботу обладнання.

Для захисту низьковуглецевої сталі гасильного вагона від впливу високих температур, зносу та абразивного стирання, спричинених падінням коксу, застосовуються захисні плити. Проте ці плити часто виходять з ладу через розтріскування або утворення бульбашок на їхній поверхні. Робочі умови та навколишнє середовище захисних плит коксового гасильного вагона є надзвичайно складними: вони зазнають термічного удару від розжареного коксу, температура якого сягає близько 1000°C після вивантаження з печі. Матеріал гасильного вагона працює в умовах різких перепадів температур (від 1000°C до 100–150°C під час мокрого гасіння), а також піддається ударному та ударно-абразивному зносу від контакту з коксом.

Однією з ключових особливостей експлуатації є агресивність продуктів розпаду зв'язаних солей аміаку, які утворюються на розпеченій поверхні коксу під час мокрого гасіння. Ці продукти, зокрема хлориди та сульфати, сприяють

корозійному руйнуванню плит. Крім того, як фактор, що впливає на руйнування плит, вказується рН стічних вод, який коливається в межах 6–9 одиниць [1]. Такі значення рН можуть посилювати корозійні процеси, особливо в поєднанні з високою температурою та вологістю.

Через ці складні умови конструкційні матеріали гасильних вагонів при мокрому способі гасіння мають низький термін служби та недостатню тріщиностійкість. Зазвичай на поверхні пластин плит утворюються тріщини, які швидко розростаються, що призводить до повного руйнування плити. Деформація та руйнування футеровочних плит піддону кузова гасильного вагона ускладнюють сходження коксу під час вивантаження, спричиняють його зависання, що вимагає зупинки вагона для технічного обслуговування та ремонту. Такі простоти та вихід з ладу коксового гасильного вагона негативно впливають на продуктивність усього коксохімічного підприємства, знижуючи його ефективність і збільшуючи витрати на ремонт.

Для зменшення ризику руйнування необхідно одночасно забезпечити теплостійкість, зносостійкість та корозійну стійкість матеріалів плит. Найпоширенішим матеріалом для плит коксового гасильного вагона є чавун, який відзначається високим тепловим опором. У зарубіжних технологіях мокрого гасіння коксу часто використовують жаростійкі чавуни та чавуни зі сфероїдальним графітом, які мають кращі характеристики міцності та стійкості до термічних і корозійних впливів.

Для підвищення довговічності плит розроблялися методи нанесення легуючого покриття на відливки чавунних плит коксового гасильного вагона. Як легуючий елемент використовувався вуглецевий ферромарганець марки МН-4 із зернистістю 0,2–0,315 мм. Ливарну форму з нанесеним легуючим покриттям просушували при температурі 240°C, після чого в неї заливали розплавлений чавун, нагрітий до 1295°C. Такий підхід дозволяє підвищити зносостійкість і жаростійкість поверхні плити за рахунок утворення міцного легованого шару.

Хромисті комплексно-леговані чавуни вирізняються високою жаро- та зносостійкістю, а також покращеними механічними властивостями при високих температурах. Ці характеристики забезпечуються особливостями мікроструктури таких чавунів, зокрема наявністю хромових карбідів, які підвищують міцність і стійкість до абразивного зносу. Окислювальна стійкість чавунів залежить від вмісту хрому: навіть при відносно невеликих добавках хрому (0,5–1,5%) спостерігається помітне зменшення окислення відливок. Хром сприяє утворенню захисної окисної плівки (Cr_2O_3), яка перешкоджає подальшій корозії. Однак у вологому середовищі, особливо за наявності хлоридів і сульфатів, ця плівка може руйнуватися, що призводить до прискорення корозійних процесів.

Для підвищення терміну служби плит також можна розглянути використання сучасних матеріалів, таких як нержавіючі сталі з додаванням молібдену (наприклад, сталь 1.4404), які мають вищу стійкість до хлоридної корозії. Крім того, перспективним напрямком є нанесення захисних покриттів,

наприклад, керамічних або карбідних, які можуть значно підвищити корозійну та зносостійкість плит у складних умовах експлуатації.

У статті [2] описано аналіз причин руйнування футеровочних плит коксовозного вагона, які використовуються в процесі мокрого гасіння коксу. Плити виходили з ладу через 15 днів – 1 місяць.

Плити виготовлені з жаростійкого сплаву HP N06705-Nb Modified, який містить високий рівень хрому (24–28%), нікелю (33–37%) та ніобію (1%). Цей сплав призначений для роботи в умовах високих температур (до 1150°C) і сухого корозійного середовища, але виявився вразливим у умовах мокрого гасіння. Встановлено основний механізм руйнування – корозійне розтріскування під напругою (SCC, Stress Corrosion Cracking).

Візуально, на макрорівні, поверхня плити вкрита розгалуженими тріщинами, які починаються з поверхні. Мікроструктура демонструє розгалуження тріщин, їх міждендритне поширення та наявність хромових карбідів, що сприяють корозії.

Різкі перепади температур (з 1200°C до 100–150°C) під час гасіння коксу водою спричиняють циклічні термічні напруження. Тріщини мають характерне розгалуження і поширюються міждендритними областями, що є типовим проявом корозійного розтріскування під напругою. Тріщини зароджуються на поверхні або в місцях концентрації напружень (наприклад, у зонах зміни перерізу).

Наявність хлору (Cl) і сірки (S) у навколишньому середовищі знижує енергію, необхідну для поширення тріщин. Елементний аналіз виявив концентрацію Cl (2–4,5%) та S уздовж шляхів поширення тріщин, а також зменшення вмісту хрому (Cr) у цих зонах.

Наявність хромових карбідів уздовж дендритних меж сприяє розгалуженню тріщин, оскільки карбіди та аустенітна матриця мають різні коефіцієнти теплового розширення, що посилює внутрішні напруження. Утворення оксидів заліза (Fe_2O_3) навколо тріщин відбувається через окислення в присутності кисню та вологи.

У цій роботі проаналізовано причини виходу з ладу плити коксовозного вагона на одному з українських підприємств. На рис. 1 зображена поверхня плити коксовозного вагона з явними ознаками корозійного руйнування.



Рис. 1. Зовнішній вигляд ділянки плити гасильного вагона

Стрілка на фото вказує на велику тріщину у верхній частині плити. Тріщина виглядає глибокою і має нерівні краї, що може свідчити про її розвиток під впливом напружень. Поверхня плити вкрита шаром іржі (коричнево-червоний колір), що вказує на окислення заліза. Це відповідає опису в статті [2], де окислення пов'язане з впливом вологи та кисню під час гасіння.

У зоні, виділеній прямокутником, помітні глибші пошкодження, які можуть бути питингами або ерозійно-корозійними заглибленнями. Це узгоджується з описом у статті [2], де корозійне розтріскування під напругою (SCC) починається з питингових руйнувань. Поверхня виглядає неоднорідною, з ділянками різного ступеня руйнування. Це може бути пов'язано з нерівномірним впливом температури, води та механічних навантажень від коксу, що також відповідає умовам, описаним у статті [2].

На фото видно велику тріщину, що відповідає опису зародження тріщин із поверхні, як зазначено в [2], але тріщини виглядають більш лінійними, без явного розгалуження. Це може бути зумовлено тим, що сталь 1.3965 має іншу мікроструктуру (аустенітно-мартенситну), ніж аустенітна з карбідами, описана в [2], або тим, що процес руйнування перебуває на більш ранній стадії.

На основі статті [2] та фото на рис. 1, найбільш імовірним механізмом руйнування вашої плити є корозійне розтріскування під напругою (SCC), спричинене комбінацією термічних напружень (від циклічного нагрівання та охолодження) і агресивного середовища (вода, хлор, сірка). Окислення та питингова корозія також відіграють роль, як і в випадку з плитою гасильного вагона, описаною в [2].

Ідентифікацію та вимірювання концентрації металів виконували за допомогою рентгенівського флуоресцентного спектрометра ElvaX ProSpector 2 (ТОВ «Елватех», Україна). Результати представлені в табл.1.

Таблиця 1

Склад зразків плити коксового гасильного вагона

| Елемент | Підготовлена поверхня | Поверхня контакту з агресивним середовищем |
|---------|-----------------------|--|
| Fe | 64,87 | 75,70 |
| Cr | 16,89 | 11,90 |
| Mn | 7,58 | 2,56 |
| Ni | 6,9 | 5,88 |
| Si | 2,08 | 0,87 |
| Al | 1,08 | 0,94 |
| Cu | 0,38 | 0,21 |
| Mo | 0,11 | 0,15 |
| V | 0,03 | 0,01 |
| P | 0,03 | 0,90 |
| W | 0,03 | 0,12 |
| Ti | 0,01 | 0,02 |
| S | | 0,64 |
| As | | 0,10 |

Аналіз показав, що плита виготовлена зі сталі 1.3965 (12X17Г9АН4) – це нержавіюча сталь із меншим вмістом хрому (17%) і нікелю (4%), ніж у [2] (24–28% Cr, 33–37% Ni). Хоча сталь 1.3965 також стійка до корозії завдяки хрому, вона може бути менш стійкою до корозійного розтріскування під напругою (SCC) в умовах високої температури та агресивного середовища (вода, хлор, сірка). Це пояснює схожі ознаки руйнування, але, ймовірно, з меншою інтенсивністю розгалуження тріщин.

Хімічні зміни (зниження Cr, накопичення S, окислення Fe) і візуальні ознаки (тріщини, іржа, піттинги) на плиті вказують на корозійне розтріскування під напругою (SCC) як основний механізм руйнування, що узгоджується з висновками статті [2].

Накопичення сірки (S) і ймовірна присутність хлору (Cl) з навколишнього середовища (кокс, вода) підтверджують, що корозія посилюється за рахунок хімічної агресії.

Зниження хрому вказує на руйнування захисної оксидної плівки, що робить матеріал вразливим до подальшої корозії.

Збільшення вмісту заліза на поверхні пов'язане з утворенням оксидів заліза (Fe_2O_3), що підтверджується іржавим шаром. Це типово для корозії в умовах високої температури і вологості, як при гасінні коксу.

Для підвищення стійкості плит гасильного вагона до умов експлуатації, як і в статті [2], можна розглянути використання феррито-перлітної сталі, яка не схильна до корозійного розтріскування під напругою в умовах мокрого гасіння. Це дозволило б збільшити термін служби плит. Також можна застосовувати більш стійкі сплави з додаванням молібдену (наприклад, 1.4404), які краще протистоять хлоридній корозії.

Бібліографічний список

1. Патент на винахід CN108165871B: Спосіб зменшення корозійного руйнування плит коксотушильного вагона / заявник: Китайська корпорація хімічної промисловості. – № CN108165871B. – 2018. – Бюл. № 20.
2. Кіщор, К., Мукхопадхьяй, Г. Аналіз причин руйнування футеровочних плит коксового гасильного вагона / К. Кіщор, Г. Мукхопадхьяй // Journal of Failure Analysis and Prevention. – 2019. – Т. 19, № 3. – С. 771–776. – DOI: 10.1007/s11668-019-00657-3.

Failure Analysis of Stainless Steel Quenching Car Plates: Comparison with Foreign Studies and X-Ray Fluorescence Analysis

Nesterenko Serhiy, PhD in technical sciences (O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv), Bannikov Leonid, Doctor of Technical Sciences, Borisenko Olexandr, PhD in technical sciences (Ukrainian State Research Institute For Carbochemistry).

The reasons for the failure of the quenching car plates made of stainless steel have been investigated. The similarity of the damage to the results of foreign studies on analogous failures has been demonstrated, and the composition of the surface layer and the plate has been determined using X-ray fluorescence analysis.

Key words: coke quenching, stress corrosion.

ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИМАЛЬНОГО МАТЕРІАЛУ ПЛИТ ГАСИЛЬНОГО ВАГОНАС. В. Нестеренко¹, О. Л. Борисенко², Л. П. Банніков³

Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, 61002, м. Харків, вул. Маршала Бажанова, 17, Україна.

¹Нестеренко Сергій Вікторович, канд. техн. наук, доц., доцент кафедри “Хімії та інтегровані технології”, e-mail: nester.hnamg@gmail.com

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

²Борисенко Олександр Людвикович, канд. техн. наук, директор, e-mail: zd@ukhin.org.ua

³Банніков Леонід Петрович, докт. техн. наук, завідувач хімічним відділом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com

Деформація та руйнування футерувальних плит пода кузова гасильного вагона погіршує сходження коксу при вивантаженні, призводить до його зависання, вимагає зупинки вагона на обслуговування та ремонт. Встановлено, що пластини експериментального поду менш схильні до процесів розтріскування під напругою в умовах мокрогасіння коксу. За три місяці експлуатації на плитах експериментального поду не виявлено тріщин, на відміну від вихідного варіанту, де тріщини були зафіксовані в 10% пластин. Термін служби плит в 1,5 рази перевищує вихідний варіант. Таким чином, для підвищення стійкості плит гасильного вагона в умовах експлуатації можна розглянути використання корекції вмісту марганцю малосірчастого ударостійкого чавуну ЧХ-1, який не схильний до корозійного розтріскування під напругою в умовах мокрогасіння. Це дозволить збільшити термін служби плит до 0,5 року.

Ключові слова: гасіння коксу, легування марганцем, жаростійкий чавун, гасильний вагон

Багато років для виготовлення гасильних вагонів використовувалася високовуглецева сталь. Однак досвід експлуатації показав, що найбільш стійким і економічно виправданим конструкційним матеріалом для виготовлення гасильного вагона є сталь - 12X18H10T(AISI 304 або AISI 321).

Матеріал гасильного вагона експлуатується в умовах різких перепадів температури, а також під впливом ударного та ударно-абразивного зношування. Основною особливістю експлуатації є також агресивність продуктів розкладання пов'язаних солей аміаку, які утворюються на розпеченій поверхні коксу при мокрому гасінні. Як фактори, що впливають на руйнування плит, також наводять рН стічної води 6-9 одиниць. Тому конструкційні матеріали тушільних вагонів при гасінні мокрим способом мають низький термін служби та низьку тріщиностійкість.

Метал плит чавун марки ЧХ-1 піддається одночасно ударним впливом гарячого коксу та високих температур 950-1000°C. Зазвичай на поверхні плит формуються тріщини, які швидко збільшуються до руйнування. Деформація та руйнування футерувальних плит пода кузова гасильного вагона погіршує сходження коксу при вивантаженні, призводить до його зависання, вимагає зупинки вагона на обслуговування та ремонт. Простий та вихід з ладу гасильного вагона впливає на продуктивність всього коксохімічного

підприємства.

Крім того, в вежі гасіння на ці плити впливає вода гасіння коксу, склад якої наведено в табл. 1.

Для зниження ризику руйнування потрібно одночасно мати теплостійкість, зносостійкість та корозійну стійкість матеріалів. Найбільш поширеним матеріалом плит гасильного вагона є чавун, який має високий тепловий опір.

Таблиця 1

Показники якості води для гасіння коксу на підприємствах України

| Показник | Підприємство: | | | | | |
|------------------------------------|--|------------------|----------|------|-----------|---------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| pH | 7,9 | 7,41-8,00 | 4,89-7,6 | 7,55 | 7,73-7,81 | 60,3-6,25 |
| Феноли, мг/дм ³ | 0,22-0,99 | 0,13-0,33 | 21,3 | 0,2 | 0,19-1,8 | 0,0 |
| Сірководень, мг/дм ³ | <5 (проект); факт. дані відсутні | дані відсутні | 2,6-8,4 | 2,8 | 1,1-5,7 | дані відсутні |

У процесах мокрого гасіння коксу за кордоном зазвичай використовуються жароміцні чавунні та сфероїдальні графітові чавунні матеріали. Дослідження причин утворення мікротріщин під мікроскопом показали, що основною причиною утворення тріщин є високий вміст сірки та пластинчастого графіту. Ціллю даного дослідження було виявлення впливу добавок марганцю до складу чавуну ЧХ-1 на корозійну стійкість подових плит та термін їх експлуатації.

Хімічний склад чавуну для виготовлення плит подових марки ЧХ-1 приведений в табл.2.

Хімічний склад чавуну для виготовлення дослідних плит марки ЧХ-1 з збільшеною концентрацією марганцю приведено в табл. 3.

Таблиця 2

Хімічний склад чавуну для виготовлення плит подових марки ЧХ-1

| C,% | Si,% | Mn,% | S,% | P,% | Cr,% |
|-----------|-----------|-----------|-------|-------|-----------|
| 3,23-3,69 | 1,54-2,48 | 0,41-1,00 | ≤0,12 | ≤0,30 | 0,42-0,95 |

Таблиця 3

Хімічний склад чавуну для виготовлення експериментальних плит подових марки ЧХ-1

| C,% | Si,% | Mn,% | S,% | P,% | Cr,% |
|-----------|-----------|-----------|-------|-------|-----------|
| 3,23-3,69 | 1,54-2,48 | 1,20-1,50 | ≤0,12 | ≤0,30 | 0,42-0,95 |

Ідентифікацію та вимірювання концентрації металів виконували за

допомогою рентгенівського флуоресцентного спектрометра ElvaX ProSpector 2 (ТОВ «Елватех», Україна).

Встановлення експериментальних подових плит на гасильний вагон – ПрАТ «АКХЗ» (коковий цех КЦ-1): Карта гасильного вагона наведена на рис.1.

Плити коксогасильного вагона для ПрАТ «АКХЗ» виготовляються з матеріалу відповідно до ГОСТ 7769-82, а саме з чавуну марки ЧХ-1. На рис. 2-3 представлено мікроструктуру цього матеріалу. Структура чавуну відповідає ГОСТ 3443-87: чавун із пластинчастим графітом, що містить включення форм ПГф1, ПГф2 та правильної форми ПГф4. Об'ємна частка цих складових становить відповідно 12,0%, 38,0% і 50,0%.

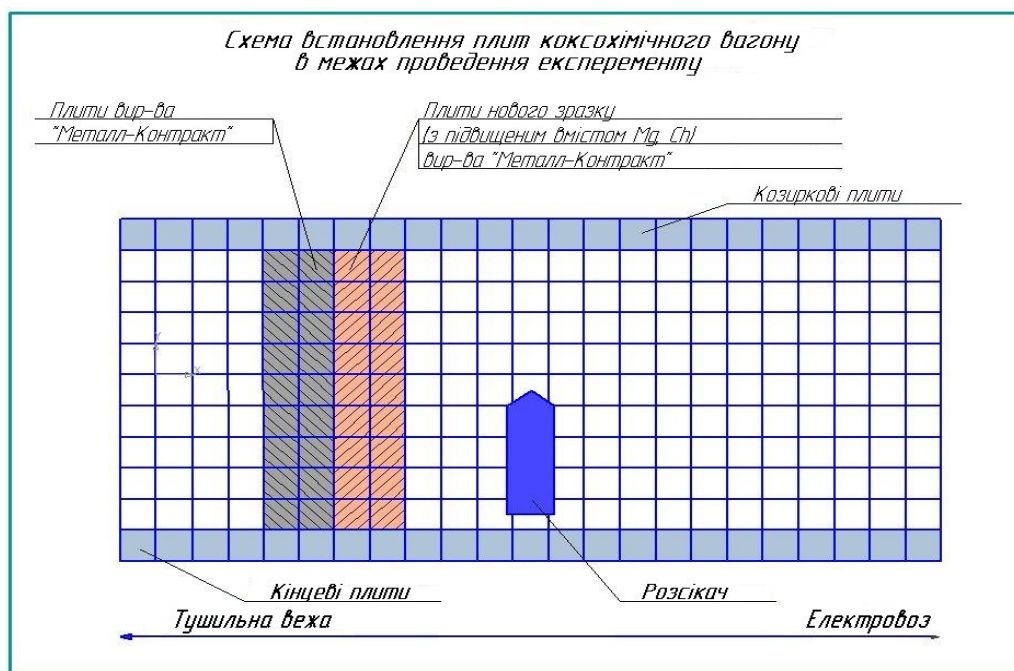


Рис.1. Карта гасильного вагона з експериментальними плитами.

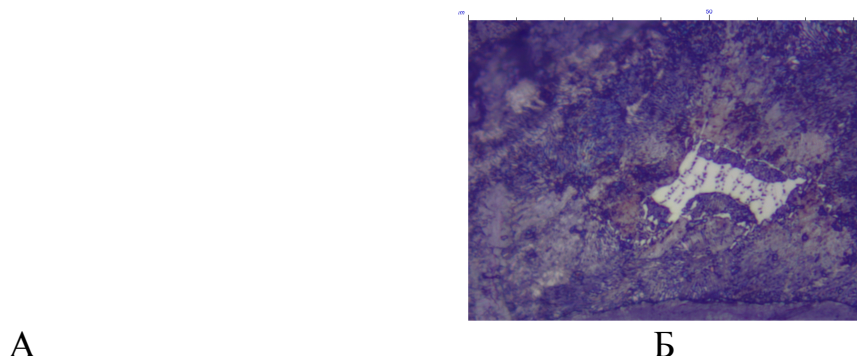


Рис. 2. Мікроструктура чавуну марки ЧХ-1. А) ЧХ-1 із пластинчастим графітом (нетравлений шліф). Б) ЧХ-1 із пластинчастим графітом та інтерметалітною фазою хрома та тріщиною (травлений шліф) × 100.

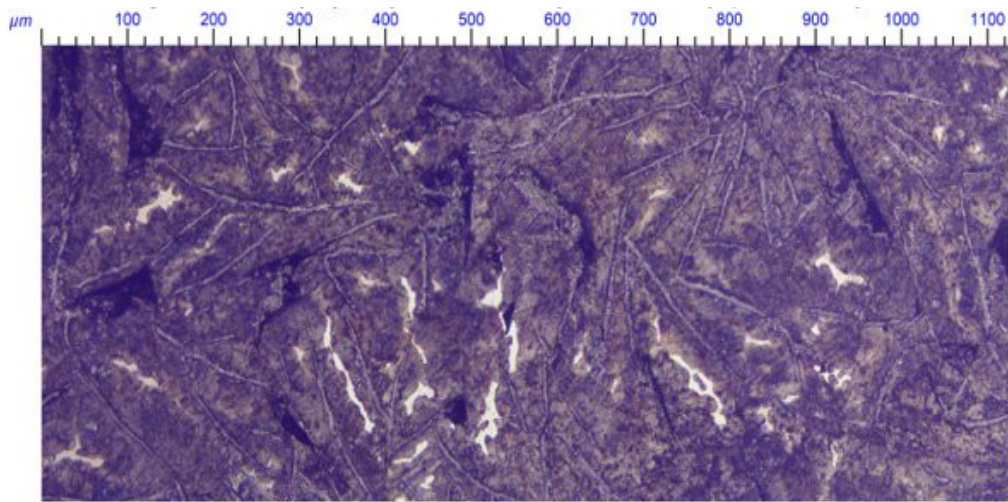


Рис.3. Мікроструктура чавуна марки ЧХ-1(травлений шліф)× 100.

Розмір включень графіту ПГф1 80-350 мкм. Розподіл графіту в основній своїй площі рівномірний. Структура металевої основи чавуну за шкалою 6 ряд 2 - П98 (Ф2). Поруч із включеннями структури фериту, переважно у колоніях перліту, є включення сульфідної евтектики.

Встановлено, що експериментальні подові плити менш схильні до процесів розтріскування під напругою в умовах мокрого гасіння. За три місяці експлуатації на експериментальних подових плитах не виявлено тріщин на відміну від вихідного варіанта, де зафіксовано тріщини в 10% плит. Термін служби плит в 1,5 вище вихідного варіанта. Таким чином для підвищення стійкості плит гасильного вагона до умов експлуатації можна розглянути використання корекції вмісту марганцю малосірчистого ударостійкого чавуну ЧХ-1, який не схильний до корозійного розтріскування під напругою в умовах мокрого гасіння. Це дозволило б збільшити термін служби плит до 0,5 року.

Бібліографічний список

1. Кіщор, К., Мукхопадхьяй, Г. Аналіз причин руйнування футеровочних плит коксового гасильного вагона / К. Кіщор, Г. Мукхопадхьяй // Journal of Failure Analysis and Prevention. – 2019. – Т. 19, № 3. – С. 771–776. – DOI: 10.1007/s11668-019-00657-3.

Determining the optimal material for coke quenching car plates

Nesterenko Serhiy, PhD in technical sciences (O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv), Borisenko Olexandr, PhD in technical sciences (Ukrainian State Research Institute For Carbochemistry). Bannikov Leonid, Doctor of Technical Sciences (Ukrainian State Research Institute For Carbochemistry).

Deformation and destruction of the lining plates of the bottom of the body of the quenching car worsens the descent of coke during unloading, leads to its freezing, requires stopping the car for maintenance and repair. Deformation and damage of the lining plates of the quenching car's

body bottom worsen coke discharge during unloading, lead to coke hang-ups, and require stopping the car for maintenance and repairs. It has been established that the plates of the experimental bottom are less susceptible to stress corrosion cracking under wet coke quenching conditions. Over three months of operation, no cracks were detected in the plates of the experimental bottom, in contrast to the original design, where cracks were found in 10% of the plates. The service life of the plates is 1.5 times longer than that of the original design. Thus, to improve the durability of the quenching car plates under operating conditions, it is possible to consider adjusting the manganese content in low-sulfur impact-resistant cast iron ChKh-1, which is not prone to stress corrosion cracking under wet quenching conditions. This could increase the service life of the plates up to 0.5 years.

Keywords: coke quenching, manganese alloying, heat-resistant cast iron, quenching car

УДК 665.761.6; 662.73

ПРАКТИЧНІ ШЛЯХИ ПОЛІПШЕННЯ ЯКОСТІ ВБИРНОЇ ОЛИВИ

А. Л. Банніков¹, П. В. Карножицький²

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

¹ Банніков Артем Леонідович, аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива (КТПНГТП), e-mail: artiksmartik@gmail.com.

² Карножицький Павло Володимирович, канд. техн. наук, с.н.с., доцент КТПНГТП, e-mail: labvtii@gmail.com

Склад свіжої оливи, зокрема вміст нафталіну, фенолів та полімеризованих сполук, суттєво впливає на її експлуатаційні властивості. Для забезпечення стабільної роботи установок уловлювання бензолних вуглеводнів доцільно підтримувати оптимальний рівень нафталіну (10–13 %) і фенолів (до 2 %), уникати надмірної полімеризації, забезпечувати фільтрацію та промивання робочої оливи. Комплексне регулювання цих параметрів дозволяє зменшити осадоутворення, знизити корозійну активність і стабілізувати фізико-хімічні властивості оливи в умовах тривалої експлуатації.

Ключові слова: вбирна олива, якість, експлуатаційні властивості.

Регулювання в'язкості робочої оливи. Хроматографічний аналіз компонентного складу свіжої та робочої оливи дає змогу підтримувати кінематичну в'язкість робочої оливи на рівні 4–5 сСт (50 °С), що відповідає вимогам Правил технічної експлуатації коксохімічних підприємств. При розрахунку складу робочої оливи після введення свіжої, за методом адитивності, слід враховувати індивідуальний вплив ключових компонентів на в'язкість: зокрема, дибензофуран і флуорен підвищують в'язкість не більше ніж на 10–12%, тоді як 1-метилнафталін, нафталін і 2-метилнафталін можуть знижувати її в межах 4–29%.

Прогнозування в'язкості суміші доцільно здійснювати на основі лабораторних вимірювань або із застосуванням моделі Кендалла–Монро:

$$\mu_{\text{см}}^{1/3} = x_1 \times \mu_1^{1/3} + x_2 \times \mu_2^{1/3} + x_3 \times \mu_3^{1/3} \quad (1),$$

де $\mu_{см}$ – кінематична в'язкість суміші, x_i – масова частка відповідної фракції, μ_i – кінематична в'язкість фракції.

Ця модель зарекомендувала себе як ефективний інструмент для інженерного прогнозування реологічних властивостей сумішей рідин залежно від їх компонентного складу.

Контроль коксового числа. Коксове число абсорбційної оливи зростає лінійно зі збільшенням вмісту фракцій, що киплять вище 280 °С, що встановлено експериментально в інтервалі 4–10 %. Аналогічне зростання спостерігається при підвищенні концентрації таких компонентів, як 1-метилнафталін та аценафтен.

Значний внесок у підвищення коксоутворювальної здатності робочої оливи мають аерозольні частинки смоли, що потрапляють до абсорбційного циклу з газового тракту. У зв'язку з цим важливо контролювати вміст смолистих речовин в емульсії під час промивання первинного газового холодильника та уникати утворення туману при зрошенні гарячого коксового газу охолодженою водою.

Вміст нафталіну в абсорбційних оливах вітчизняного виробництва, як правило, перевищує 12–15 %. У процесі експлуатації оливи встановлюється динамічна рівновага між концентрацією нафталіну в коксовому газі та його вмістом в абсорбенті:

$$\ln C_{gas}^N = 13.5 + \ln C_{oil}^N - 4770.0/T \quad (2),$$

де C_{gas}^N - рівноважна концентрація нафталіну в коксовому газі, $g \times m^{-3}$; C_{oil}^N – рівноважна концентрація нафталіну в нафті, %мас.; T - температура, К.

Це зумовлено фізико-хімічною природою процесу поглинання, що супроводжується як масоперенесенням нафталіну з газової фази до рідинної, так і частковою десорбцією при зміні температурно-концентраційних умов.

Підтримання стабільного вмісту нафталіну в робочій оливі є важливим для забезпечення її абсорбційної здатності та термічної стабільності. Надлишкове накопичення нафталіну може призвести до кристалізації в низькотемпературних зонах апаратів, зниження ефективності поглинання бензолних вуглеводнів, а також до ускладнення регенерації масла.

Рекомендується періодичний контроль концентрації нафталіну шляхом газового хроматографування з метою оперативного коригування складу оливи через введення свіжих фракцій з нижчим вмістом нафталінових вуглеводнів або проведенням часткової регенерації.

За результатами наших досліджень встановлено, що при вмісті нафталіну у свіжій легкій оливі на рівні 6,8 %, його концентрація в робочій оливі в процесі експлуатації зростає до 12,4 %. Натомість на установці, що працює із свіжою важкою оливою, концентрація нафталіну зменшилася з 10,6 % до 10,3 %. Це свідчить про настання квазірівноважного стану між газовою та рідинною фазами, зумовленого термодинамікою процесу масообміну. Таким чином, придбання свіжої оливи з навмисно зниженим вмістом нафталіну є економічно

необґрунтованим, оскільки вміст нафталіну швидко вирівнюється в робочій системі.

У разі незадовільної роботи дефлегматора дистиляційної колони (зокрема, при недостатньому охолодженні), значна частина нафталіну переходить у сирий бензол, що призводить до зменшення його концентрації в абсорбенті аж до 4%. Таке масло, як правило, характеризується підвищеною густиною, в'язкістю і схильністю до утворення осадів, що погіршує його експлуатаційні властивості.

Встановлено, що оптимальний вміст нафталіну у свіжій оливі має становити 10–13%. Збільшення концентрації вище цього діапазону часто супроводжується наявністю фракцій із температурою кипіння понад 300 °С, що сприяє утворенню осадів під час десорбції нафталіну в сирий бензол та підвищенню питомої витрати оливи через її неповне відновлення.

Фільтрування оборотної абсорбційної оливи. Для вилучення бензольних вуглеводнів із коксового газу використовують кам'яновугільну абсорбційну оливу марки «А», сортів I та II, які згідно з технічними умовами не повинні утворювати осадів при температурах не вище +5 °С (для сорту I) та +15 °С (для сорту II). За результатами експериментальних досліджень, основними причинами осадоутворення в абсорбційних оливах є:

- зниження розчинності індивідуальних компонентів оливи (зокрема, в умовах зростання густини);
- утворення олігомерів та полімерів з високою температурою плавлення;
- забруднення смолистими речовинами, які надходять із коксового газу.

Підвищення густини оливи істотно зменшує її здатність до розчинення високомолекулярних сполук, таких як антрацен, флуорен та олігомери, які формуються внаслідок полімеризації резиногенів.

Згідно з результатами молекулярного моделювання, температура плавлення димерів індену та кумарону порівнянна з температурою плавлення три- та тетрамерів значно вища й досягає 305–520 °С, що зумовлює їх осадоутворення навіть у робочих температурних умовах.

Кінетичний аналіз показує, що процеси олігомеризації протікають повільно, однак їх інтенсивність зростає зі збільшенням температури. Підвищення температури в трубчастих печах до 160–180 °С сприяє термічній деструкції нестійких олігомерів і поліпшенню якості оливи.

Моніторинг складу робочої оливи в процесі експлуатації свідчить, що інден є більш реакційноздатним, ніж аценафтен, і підлягає полімеризації швидше. Таким чином, зменшення його вмісту при нагріванні, ймовірно, зумовлене саме полімеризаційними процесами. Загалом, полімеризація ненасичених компонентів, таких як інден і кумарон, домінує над окиснювальною полімеризацією високо-киплячих вуглеводнів.

Якість оливи та ефективність фільтрації. Абсорбційні оливи низької якості зазвичай містять завислі частинки в кількості 0,5–3,0%, тоді як для високоякісних зразків цей показник становить 0,04–0,08%. Завислі речовини

можуть бути джерелом осадів і викликати зниження ефективності абсорбційного процесу. Відомий досвід експлуатації фільтраційних установок із розміром комірок сітки 500 мкм показав обмежену ефективність очищення – лише 20–30 %. Автоматична регенерація фільтрів не компенсує низький ступінь затримання дрібнодисперсних забруднень.

Промислові випробування фторопластового фільтра з розміром перфорації 20 мкм, проведені на абсорбційній оливі «дебензин», показали наступні результати:

- при витраті оливи близько 1 м³/год і тривалості фільтрації до 48 год на поверхні фільтрувального елемента накопичувався шар відкладень, що спричиняло зростання гідравлічного опору з 0,138 до 0,160 МПа;
- у процесі фільтрації спостерігалось зниження концентрації завислих речовин: з 0,039 % до 0,017 % (ваг.) через 22 години після початку фільтрації;
- при цьому ступінь очищення на початковій стадії становив лише ~44 %, що вказує на недостатню ефективність фільтра при великих отворах.

Таким чином, доцільним є застосування фільтрувальних елементів із розміром перфорації менше ніж 20 мкм для підвищення ступеня очищення абсорбційної оливи, особливо на стадії первинного фільтрування.

Промивання робочої оливи є важливою частиною процесу її облагородження під час експлуатації у бензольному відділенні. В умовах роботи на нафтовій оливі використовувався холодильник, у якому для охолодження оливи застосовувалась вода у співвідношенні олива/вода як 1 до 1,5–2. При такому режимі та тривалості контакту фаз у межах 45–50 хвилин утворення стійких емульсій практично не спостерігалось. Це важливо, адже стабільні емульсії ускладнюють подальше очищення і можуть суттєво знижувати якість робочої оливи.

Коли йдеться про промивання оливи, особливо тієї, що має вуглекислотне походження, виникає підвищений ризик утворення емульсій через її більшу дисперсність і схильність до емульгування. У лабораторних умовах було встановлено, що запобігти утворенню таких емульсій можна за умови, якщо об'єм води не перевищує третину об'єму оливи. Тобто співвідношення фаз олива/вода має бути не менше ніж 1 до 3. Важливо також уникати надмірного механічного диспергування води в об'ємі оливи, оскільки це різко підвищує площу міжфазного контакту і сприяє стабілізації емульсії.

Підвищення вмісту водної фази у системі дає змогу ефективніше видаляти з оливи такі компоненти, як іони роданіду, сульфатів і тіосульфатів, а також аміак і сірководень. Це призводить до зростання показника рН у водному витягу, що вказує на зменшення кислотності та, відповідно, зниження корозійної активності. Крім того, очищення оливи супроводжується зменшенням її коксового числа, що свідчить про зниження вмісту важких або реакційно здатних компонентів, які можуть ініціювати полімеризацію. Таке облагородження оливи позитивно впливає на її термічну стабільність і

здатність до тривалої роботи без надмірного накопичення високомолекулярних сполук.

Зниження вмісту заліза та зважених частинок після промивання також має важливе значення, оскільки присутність цих домішок часто асоціюється з каталітичною активністю щодо полімеризаційних реакцій або слугує джерелом забруднення поверхонь теплообмінного обладнання. Унаслідок промивання олива стає менш схильною до утворення відкладень, що сприяє збереженню ефективності її функцій як абсорбенту в технологічному циклі. Окрім того, зменшення агресивності водного екстракту значно знижує швидкість корозії матеріалів, з яких виготовлено обладнання — зокрема вуглецевої сталі, яка традиційно використовується у конструкціях трубопроводів і теплообмінників.

Таким чином, промивання оливи є не лише заходом очищення, а й способом подовження строку її ефективної дії в системі. Завдяки правильному добору співвідношення фаз та м'якому режиму контакту з водою вдається уникнути негативних явищ емульгування, водночас забезпечивши ефективне видалення небажаних сполук. У результаті отримується більш стабільна та менш агресивна олива, придатна до повторного використання без загрози для обладнання чи якості технологічного процесу.

Підтримка оптимального рівня фенолів у оливі має критичне значення для забезпечення її стабільності та тривалої експлуатації. В Україні вміст фенолів в оливі регламентується технічними умовами «Масло вбирне кам'яновугільне ТУ У 20.1-00190443-117:2017», що встановлюють показники від 0,7 до 3,5 % за масовою часткою, причому високий вміст характерний для оливо з нижчою якістю. Моніторинг фенолів у свіжій та робочій оливі, а також у сирому бензолі, виявив, що у процесі експлуатації олива накопичує додатково від 0,3 до 1,6 % загальних фенолів. Такий факт свідчить про те, що проведення знефенолювання свіжої оливи, вихідний вміст у яких становить 1,5–2,0 %, є недоцільним. Насправді, цілеспрямоване введення фенолів у кількості 3 % до оливи показало, що феноли діють як ефективні інгібітори окислення, сприяючи утворенню захисної плівки на поверхні металу. Такий підхід дозволяє знизити швидкість корозії вуглецевої сталі з 0,56 до 0,33 мм/рік, при цьому введення фенолів не призводить до збільшення індексу коксування сумішей. Таким чином, оптимальне регулювання концентрації фенолів у оливі забезпечує її хімічну стабільність, знижує корозійну активність та сприяє продовженню строку служби обладнання, що є важливим для ефективності виробничого процесу.

Висновки:

Оптимізація складу оливи є ключовим фактором для підвищення її експлуатаційних властивостей. Підтримка оптимального вмісту нафталіну (10–13%) та фенолів (до 2%) сприяє стабільній роботі установок уловлювання бензольних вуглеводнів.

Контроль полімеризації та регулювання в'язкості робочої оливи допомагають запобігти утворенню осадів і знизити корозійну активність, що продовжує термін її служби. Регулярне промивання та фільтрація оборотної

абсорбційної оливи забезпечують стабільність її фізико-хімічних характеристик, підвищуючи ефективність технологічного процесу.

Комплексний підхід до управління якістю вбирної оливи дозволяє мінімізувати технологічні ризики та підвищити економічну ефективність виробництва.

Таким чином, впровадження запропонованих заходів сприятиме покращенню якості оливи, зменшенню витрат на обслуговування обладнання та забезпеченню стабільної роботи вуглекімічних виробництв.

Бібліографічний список

1. Bannikov L. P. Evaluation of the effect of resin forming components on the quality of wash oil for benzene recovery from coke oven gas / L. P. Bannikov, D. V. Mirosnichenko, A. L. Bannikov // *Petroleum and Coal*. – 2023. – Vol. 65(2). – P. 387–399.

2. Mirosnichenko D. Impact of wash oil composition on degradation: a comparative analysis of “light” and “heavy” oils / D. Mirosnichenko, A. Bannikov, L. Bannikov, O. Borisenko, A. Shishkin, P. Gavrilovs, V. Tertychnyi // *Resources*. – 2025. – Vol. 14(5). – P. 1–16.

3. Mirosnichenko D. Influence of phenolic compounds on the operational characteristics of coal tar wash oil / D. Mirosnichenko, A. Bannikov, L. Bannikov, S. Nesterenko // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2025. – Vol. 60(1). – P. 103–112.

4. Mirosnichenko, D. Composition and polymerisation products influence on the viscosity of coal tar wash oil / D. Mirosnichenko, A. Bannikov, L. Bannikov, O. Borisenko // *Scientific Reports*. – 2024. – Vol.14(1). – P. 27322– 27336.

Practical Ways to Improve the Quality of Wash Oil

Bannikov Artem, (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute")

Karnozhytskyi Pavel ((National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"))

The composition of fresh wash oil, particularly the content of naphthalene, phenols, and polymerizable compounds, significantly affects its operational properties. To ensure stable operation of benzole recovery plants, it is advisable to maintain optimal levels of naphthalene (10–13%) and phenols (up to 2%), avoid excessive polymerization, and ensure filtration and washing of the working oil. Comprehensive regulation of these parameters helps reduce sediment formation, lower corrosive activity, and stabilize the physicochemical properties of the oil under prolonged operating conditions.

Keywords: wash oil, quality, operational properties.

УДК 66.092.89:665.94

ПОЛІПШЕННЯ ЯКОСТІ КАМ'ЯНОВУГЛІЛЬНОЇ СМОЛИ

В. В. Тертичний¹, Д. В. Мірошніченко², Л. П. Банніков³, І. М. Рищенко²
*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м.
Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*

¹ *Тертичний Володимир Володимирович, аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива (КТПНГТП), e-mail: artiksmartik@gmail.com.*

²Мірошниченко Денис Вікторович, завідувач кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива (КТПНГТП), e-mail: denys.miroshnyuchenko@khpri.edu.ua

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

³Банніков Леонід Петрович, завідувач хімічним відділом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com

Нерозчинні у хіноліні речовини є ключовою перешкодою для переробки кам'яновугільної смоли, знижуючи її якість та коксуючі властивості. Запропоновано метод очищення смоли шляхом центрифугування з абсорбційним маслом та використанням розчинників, що дозволяє знизити вміст домішок на 88–89%. Ця технологія не вимагає складного апаратного оформлення і може бути реалізована на існуючому обладнанні, підвищуючи економічну ефективність переробки смоли.

Ключові слова: коксове число, нерозчинні у хіноліні, кам'яновугільна смола

Кам'яновугільна смола є важливою сировиною для коксохімічної промисловості, однак її якість часто обмежується високим вмістом дисперсних речовин, нерозчинних у хіноліні. Ці домішки утруднюють переробку смоли та знижують її товарну цінність, тому виробництво високоякісної сировини з відповідними показниками залишається актуальним завданням для українських коксохімічних підприємств.

Сучасні технології дозволяють глибоко очищати смолу від нерозчинних у хіноліні компонентів, що дає змогу отримувати спеціальні марки пеку, такі як просочений, голчастий коксовий, вуглецевий або мезофазний. Одним із перспективних методів є центрифугування попередньо розведеної смоли абсорбційним маслом. Дослідження показують, що оптимальний ступінь екстракції (88–89%) досягається при швидкості обертання 4500 об/хв із витримкою 5 хвилин для суміші, що містить 15% масла, або 15 хвилин для суміші з 9% абсорбційної олії [1].

Водночас існує значний попит на економічно ефективні технології облагородження смоли, зокрема для зниження її коксового числа – ключового показника, що визначає здатність матеріалу утворювати кокс при нагріванні. Цей параметр залежить від низки факторів, серед яких:

Вміст поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАУ) – сполук, які легко полімеризуються та формують кокс при термічному розкладанні. Їх концентрація зростає із підвищенням ступеня піролізованості смоли, що супроводжується збільшенням щільності та вмісту нерозчинних у хіноліні речовин. Саме ці компоненти є основним попередником коксування серед ароматичних сполук смоли.

Рівень піролізованості сировини – високопіролізовані смоли характеризуються більшим виходом пеку та вищими показниками коксування порівняно з низькопіролізованими. Наявність мінеральних домішок (оксидів металів, золи), які можуть каталізувати розкладання смоли або виступати інертними наповнювачами, збільшуючи коксове число. Концентрація ненасичених вуглеводнів (індену, кумарону, стиrolу), які мають високу

реакційну здатність і сприяють утворенню коксу. Однак через їх незначний вміст у смолі їхній вплив на коксове число є обмеженим.

Таким чином, смоли з низьким коксовим числом відрізняються меншою густиною, низьким виходом пеку та зниженим вмістом нерозчинних у хіноліні речовин. Хоча видалення твердих домішок (фусів) лише незначно знижує коксове число (на 1–2%), воно суттєво підвищує ринкову цінність смоли.

Одним із методів покращення якості смоли без значних капітальних витрат є використання сторонніх розчинників, зокрема гексану або гексанової фракції, для видалення нерозчинних у хіноліні компонентів (наприклад, патент CN105713635A). Типовий матеріальний баланс такого процесу може виглядати наступним чином:

Прихід: 100 кг важкої смоли + 30 кг абсорбційної олії + 20 кг гексану.

Витрата: 50 кг шламу (на утилізацію) + 100 кг товарної суміші (очищена смола, абсорбційна олія, гексан).

Отримана суміш може напряму спрямовуватися на коксохімічні заводи, а шлам – додаватися до коксової шихти. Додатково можливе відгін гексану та абсорбційного масла з їх повторним використанням, що підвищує економічну ефективність методу.

Запропоновані підходи дозволяють значно покращити якість кам'яновугільної смоли з мінімальними витратами, що робить їх перспективними для впровадження на вітчизняних підприємствах.

Бібліографічний список

1. Hima Bindu VNV. Role of kinematic viscosity on removal of Quinoline Insolubles from coal tar using wash oil and mixed solvent / Hima Bindu VNV, Chandaliya VK, Siddiqi H, Dash PS, Ray S, Meikap BC. // Separation Science Technology. – 2020. – Vol. 56(12). – P. 2061–2073.

Improving the quality of coal tar

Tertychnyi Volodymyr, post graduate student (National Technical Kharkiv Polytechnic Institute), Miroshnychenko Denys, Doctor of Technical Sciences (National Technical Kharkiv Polytechnic Institute), Bannikov Leonid, Doctor of Technical Sciences (Ukrainian State Research Institute For Carbochemistry).

Quinoline-insoluble substances are a key obstacle to the processing of coal tar, reducing its quality and coking properties. A method of tar purification by centrifugation with absorption oil and the use of solvents is proposed, which allows reducing the content of impurities by 88–89%. This technology does not require complex hardware design and can be implemented on existing equipment, increasing the economic efficiency of tar processing.

Keywords: coke number, quinoline-insoluble substances, coal tar

УДК 66.04

IMPACT OF WASH OIL COMPOSITION ON DEGRADATION: A COMPARATIVE ANALYSIS OF “LIGHT” AND “HEAVY” OILS

D. V. Miroshnichenko¹, A. L. Bannikov¹, L. P. Bannikov², O. Borisenko², A. Shishkin³, P. Gavrilovs^{3,4}, V. Tertychnyi¹, B. Y. Parkhomov¹

¹National Technical University Kharkiv Polytechnic Institute, Kyrpychova 2, Kharkiv, 61002, Ukraine; dvmir79@gmail.com

²State Enterprise Ukrainian State Scientific Research Institute of Coal Chemistry (SE UKHIN), Vesnina 7, Kharkiv, 61023, Ukraine; zd@ukhin.org.ua

³Institute of Materials and Surface Engineering, Faculty of Natural Sciences And Technology at Riga Technical University, 7 P. Valdena Str., Riga, LV-1048, Latvia; andejs.siskins@rtu.lv

⁴Aeronautics, Space Engineering and Transport Institute, Faculty of Civil and Mechanical Engineering at Riga Technical University, 6A Kipsalas Street, Riga, LV-1048, Latvia; pavels.gavrilovs@rtu.lv

This study examines the degradation of wash oils in benzene units by analyzing fresh and operating oils from different manufacturers. Gas chromatography/mass spectrometry and Brookfield viscometry were used to assess composition and viscosity. During operation, heavy oil (HO) becomes less volatile, and light oil (LO) becomes slightly more volatile. HO's viscosity increases by 1.25 times, while LO has a higher alkyl derivative concentration (48 wt.% vs. 44 wt.% for HO). LO is enriched with naphthalene and indene, while HO loses certain methylnaphthalenes and shows an increase in dibenzofuran, fluorene, anthracene, and phenanthrene. LO's oxidation products are oxidized alkyl groups, while HO shows oxidized non-substituted hydrocarbons. These findings help guide the selection of oil for current operating conditions, with LO being more resistant to degradation than HO.

Keywords: wash oil; gas chromatography/mass spectrometry; viscosity; aromatic hydrocarbons.

Crude benzene production at Ukrainian coke-chemical plants uses a traditional absorption-desorption method involving circulating wash oil. Since coke oven gas contains low concentrations of benzene hydrocarbons (benzene, toluene, xylene, etc.), various absorption oils are employed for recovery. Equipment designs vary to reduce production costs and minimize wash oil consumption.

Wash oil, a non-selective absorbent, extracts aromatic hydrocarbons, sulfur- and nitrogen-containing compounds, water aerosols, and tars from coke gas. For desorption, the oil is heated to 145–165 °C and steam-stripped, releasing benzene hydrocarbons but also causing loss of light oil fractions. To maintain oil quality, degraded oil is periodically removed for regeneration, and fresh oil is added to the cycle. A schematic of this process is shown in Fig. 1.

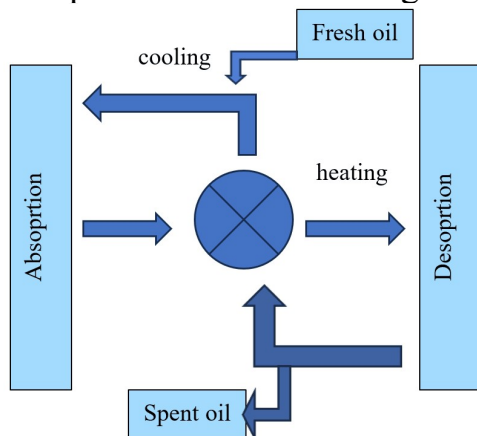


Figure 1. Schematic diagram of wash oil flow in a benzene plant.

Cyclic temperature fluctuations, contact with coke gas impurities, and the evaporation and loss of light fractions during stripping accelerate oil degradation through polymerization and oxidation. This leads to increased density, viscosity, mechanical impurities, coke number, and acidity. To maintain oil quality, 1–2 wt.% is periodically redistilled to remove polymers and return light fractions to the cycle.

Due to the high cost and varying quality of coal-derived wash oil, selecting fresh oil requires detailed analysis of its degradation in use. Previously, Ukrainian coke plants used domestically produced wash oil from coal tar (boiling range 230–300 °C), which is denser and richer in naphthalene than foreign analogues. Due to shortages, both domestic (HO) and imported (LO) oils are now used.

This study aims to assess changes in different wash oils under industrial conditions to slow degradation and optimize fresh oil choice based on plant specifics and gas quality. Research shows oil thickening is mainly due to the loss of fractions below 270–280 °C, especially under 260 °C, while the 270–300 °C fraction is most prone to polymerization. Additionally, the component composition changes from evaporation, crude benzene extraction, chemical reactions, and contamination, highlighting the complexity of degradation processes.

During operation, wash oil undergoes evaporation, oxidation, chemical transformations, and forms new compounds. Resin formation leads to sulfur- and oxygen-rich products, confirmed by the elemental analysis of oils and polymers. To improve oil quality and extract valuable compounds (e.g., β -methylnaphthalene, fluorene, isoquinoline, indoles), certain substances are removed.

Oil degradation is influenced by coke oven gas quality—resin-forming components, dust, oxygen, acid gases (H_2S , HCN), ammonia, and phenols accelerate reactions. Sulfur promotes aromatic hydrocarbon condensation (e.g., diphenylmethane at 160 °C, phenol at 180 °C). Metal corrosion products further increase oil viscosity.

Some compounds affect degradation differently: phenols and xylenes slow polymerization, while pyridines and metals (iron, brass) increase resin yield and viscosity. Despite extensive research, the degradation of absorbent oil in benzene units remains poorly understood, particularly the transformation of oil components during use.

There is a lack of comparative data on fresh vs. used oils and between oils from different producers. This study aims to fill this gap by analyzing component and property changes in oils during operation. Insights gained will help optimize oil performance and support better oil selection, improving efficiency in coke-chemical plants.

Samples of wash oils from two benzene units were selected for the study: one unit used LO from an imported trader (DEZA, a.c. Czech Republic, Valašské Meziříčí), and the other used HO from a Ukrainian producer (Zaporizhkok, Ukraine, Zaporizhzhia). These oil types differ in viscosity, density, and volatility, affecting specific oil consumption in benzene units and attracting both practical and scientific research interest.

The oil samples were taken from different units, the principal difference between the unit using the HO is the presence of a highly efficient structured packing in the scrubber, which allows the capture of benzene hydrocarbons in one unit. Mainly for this reason, the capture ratio at this unit is slightly higher; in other parameters, the operating conditions did not differ much from each other. The quality indicators of oils were determined according to the methods.

The main quality indicators of wash oils show that both types of oil increase in density after operating, with a more pronounced increase in the HO, indicating accumulation of high-boiling components.

The results of the fractional composition analysis show that after operation, HO becomes less volatile while LO slightly increases in volatility. A slight increase in density and minor changes in distillation characteristics indicate stable composition with minimal degradation. Fresh oil samples have low phenol content (0.8-0.89 wt.%), corresponding to oil grades "A2" and "B". During operation, total phenols accumulate, transported to the benzene compartment with coke oven gas, confirming the inefficiency of deep phenol extraction from wash oil.

Oil distillation indices reveal that both fresh oils show upper asymmetry in their distillation curves, with HO being more pronounced. The LO has a high content of methyl homologues of naphthalene, boiling between 240-250°C. LO maintains stable composition up to 80 vol.% distillation, while HO undergoes significant changes, requiring careful management to prevent increased viscosity and sludge formation. The distillation curves show HO is enriched with high-boiling components, needing freshening to avoid viscosity increase.

Viscosity curves show a small increase in viscosity for working oils, likely due to contamination, oxidation, or thermal degradation. HO exhibits a more consistent and slightly higher viscosity increase compared to LO, indicating greater sensitivity to operational conditions. Both oils show shear-thinning behavior, with increased viscosity at higher shear rates. The gap between fresh and working oils widens with increased shear rates, suggesting that operating conditions affect viscosity, particularly for heavy oils. HO is more sensitive to viscosity changes during operation.

An analysis of wash oils from different manufacturers shows a 0.3 wt.% accumulation of total phenols in operating oils, indicating that deep phenol extraction from the 230-300 °C coal tar fraction is unnecessary. The two oil types behave differently during operation, with HO becoming less volatile and LO slightly more volatile due to greater absorption of low-boiling components from coke gas and lower degradation intensity of LO. The average molecular weight of HO increases by 3 Da, while LO's decreases slightly.

HO experiences a greater viscosity increase (1.25 times) compared to LO. Both oils exhibit shear-thinning behavior, more pronounced in the operating state. LO has a higher concentration of alkyl derivatives (48 wt.% compared to HO's 44 wt.%). During operation, HO shows a significant decrease in alkyl derivatives of aromatic hydrocarbons, likely due to thickening reactions and detachment of side groups.

The concentration of high-boiling components in LO decreases during operation, indicating oil enrichment with naphthalene and indene from coke gas. HO loses 1- and 2-methylnaphthalenes while increasing methylhomologues of dibenzofuran, fluorene, anthracene, and phenanthrene. Oxidation products of LO contain alkyl groups, while HO contains non-substituted hydrocarbons, with the total oxidation products in HO being 1.7 times higher.

These findings suggest that LO is more resistant to degradation than HO, but to reduce LO losses, proper temperature control during absorption is essential.

Bibliographic list

1. Fatenko, S.V. Influence of fresh oil on the performance of circulating wash oil in benzene processing. *Coke Chem.* -2020 -, 63, 303–306. <https://doi.org/10.3103/S1068364X20060046>.
2. Bannikov, L.P.; Zelenskiy, V.V.; Nesterenko S.V. Selective recovery of components of coke-oven gas in the benzene department of a coke plant. *Coke Chem.* – 2018 -, 61, 104–111. <https://doi.org/10.3103/S1068364X1803002X>.
3. Bannikov, L.P. BTX capture from coke oven gas. *Coke Chem.* -2014-, 57, 440–443. <https://doi.org/10.3103/S1068364X14110039>.
4. Banerjee, C.; Agarwal, S.; Dash, P.S.; Roy, A. Effect of wash oil inlet temperature in naphthalene scrubber on the absorptivity of naphthalene in coke oven by product plant. *Therm. Sci. Eng. Prog.* -2021-, 25, 1025–1029. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2021.101025>.
5. Bannikov, L.P.; Miroshnichenko, D.V.; Bannikov, A.L. Evaluation of the effect of resin forming components on the quality of wash oil for benzene recovery from coke oven gas. *Pet. Coal.* -2023-, 65, 387–399.
6. Li, J.; Zhang, S.; Nie, Y.; Ma, X.; Xu, L.; Wu, L. A holistic life cycle evaluation of coking production covering coke oven gas purification process based on the subdivision method. *J. Clean. Prod.* -2020-, 248, 119183–119226. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119183>.

УДК 66.074.382:665.004.12

СТРУКТУРНІ ПОДІБНОСТІ ЗРАЗКІВ ПОЛІМЕРІВ БЕНЗОЛЬНОГО ВІДДІЛЕННЯ ТА ІНДЕН-КУМАРОНОВОЇ СМОЛИ

А. Л. Банніков¹, П. В. Карножицький²

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

¹*Банніков Артем Леонідович, аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива (КТПНГТП), e-mail: artiksmartik@gmail.com.*

²*Карножицький Павло Володимирович, канд. техн. наук, с.н.с., доцент КТПНГТП, e-mail: labvtii@gmail.com*

Проаналізовано ІЧ-спектрограми осаду бензольного скрубера, інден-кумаронової смоли, залишку від дистиляції полімерів бензольного відділення та робочої оливи в присутності аміаку. Встановлено схожість структури полімерів бензольного відділення та

інден-кумаронової смоли. Продукти олігомеризації компонентів вбирної оливи присутні в полімерах бензольного відділення і твердих відкладеннях.

Ключові слова: *вбирна олива, деградація, полімери.*

Для уловлювання бензольних вуглеводнів і нафталіну на коксохімічних підприємствах широко використовується фракція кам'яновугільної смоли (вбирна олива), яка є багатокомпонентною азеотропною сумішшю ароматичних вуглеводнів, що не піддається розділенню звичайною перегонкою.

У процесі роботи бензольного відділення відбувається неминуче підвищення густини та в'язкості оливи. Частина згущеної оливи (переважно фракція вище 270°C) в технології вилучається в процесі дистиляції у вигляді «полімерів бензольного відділення». У деяких технологіях цей залишок називають «пеком» або «шлаком», підкреслюючи його склад, що характеризується наявністю висококиплячих компонентів. Незважаючи на назву «полімери», цей некиплячий залишок не в усіх дослідженнях вважається продуктом «полімеризації» компонентів оливи, хоча простежуються аналогії з інден-кумароновими смолами [1].

Ці речовини виводяться з робочого циклу і вимагають заміни свіжої оливи, що погіршує економічність процесу. Висококиплячі компоненти оливи та золоподібні залишки можуть кристалізуватися з вбирної оливи і, поєднуючись з вугільним пилом і забрудненнями коксового газу, утворювати відкладення. Ці речовини, що важко видаляються, збільшують гідравлічний опір бензольного скрубера, зменшують поверхню масообміну, утворюють «пробки» в трубопроводах і обладнанні та можуть призвести до зупинки процесу. З цієї причини підтримання характеристик оливи в належному стані є необхідною умовою забезпечення працездатності обладнання бензольного відділення. Згідно з дослідженнями [2], під впливом аміаку на вбирну оливу утворюється тверда фаза.

Причини полімеризації, ущільнення та утворення відкладень до кінця не вивчені. Олива, що поглинає бензол, є багатокомпонентною сумішшю ароматичних сполук, що включає ненасичені вуглеводні, азотно-сірчані та кисневмісні речовини. Наявність реакційно-активних компонентів, поперемінне нагрівання і охолодження оливи, її контакт з коксовим газом, що містить багато домішок, недостатня ідентифікація компонентів оливи ускладнює встановлення механізму загущення оливи і утворення відкладень.

Для досліджень були отримані зразки осадів бензольних скрубєрів, робочої вбирної оливи та полімерів бензольного відділення з діючого коксохімічного заводу України. За еталон було взято інден-кумаронову смолу з молекулярною масою 900, отриману в лабораторних умовах.

Характеристики робочої вбирної оливи, полімерів та отриманих відкладень бензольного скрубєра наведено в табл. 1-2.

Даний зразок робочої оливи є рідиною з підвищеною густиною по відношенню до вимог якості свіжого поглинача, відносно високий вміст фракцій вище 285°C врівноважується досить високим для робочої оливи вмістом нафталіну. При втратах останнього внаслідок випаровування з

коксовим газом і перегонки з бензолними вуглеводнями олива схильна до випадання осадів.

Таблиця 1

Фракційний та хроматографічний склад зразків робочої оливи та полімерів бензолного установки

| Властивості | Робоча олива | Полімери |
|---|--------------|----------|
| Густина, г/см ³ | 1,101 | 1,158 |
| Вміст води, % об. | 5,3 | 0,3 |
| Вміст фенолу, % об. | 0,7 | 1,0 |
| Хроматографічно ідентифіковані компоненти, % мас. | | |
| нафталін | 10,8 | 3,8 |
| 2-метилнафталін | 5,5 | 2,6 |
| 1-метилнафталін | 3,4 | 1,6 |
| дифеніл | 13,1 | 7,2 |
| аценафтен | 23,0 | 15,6 |
| дифеніленоксид | 13,0 | 14,6 |
| флуорен+індол | 8,1 | 9,2 |
| фенантрен + антрацен | 1,7 | 3,1 |
| Фракційний склад: | | |
| Вміст дистилату, % об.: до 240°С | 227 | 256 |
| до 250°С | 14,6 | |
| до 260° С | 29,0 | |
| до 270° С | 45,9 | 12,3 |
| до 280° С | 63,5 | 26,5 |
| до 285° С | 75,1 | |
| до 290° С | 80,6 | |
| до 300° С | 83,4 | |

Таблиця 2

Характеристика відкладень

| Параметри | Значення |
|--|----------|
| Зольність, % | 11,1 |
| Масова частка нерозчинних у толуолі, % | 68,2 |
| Вміст води, % | 21,0 |
| Вміст дистилату, % об.: до 270°С | 22,0 |
| до 285°С, % | 5,1 |
| Некиплячий залишок, % | 49,6 |
| Втрати, % | 2,3 |

Вище було зазначено, що утворення твердих суспензій вбирної оливи найбільш інтенсивно відбувається в присутності аміаку [2]. Тому до зразка оливи (100 см³) додавали надлишок (10 см³) концентрованої аміачної води, витримували пробу при кімнатній температурі протягом доби, а потім з суміші

перегонкою отримували некиплячий залишок. Графічне представлення результатів ІЧ-спектроскопії отриманих та проаналізованих зразків наведено на рис. 1.

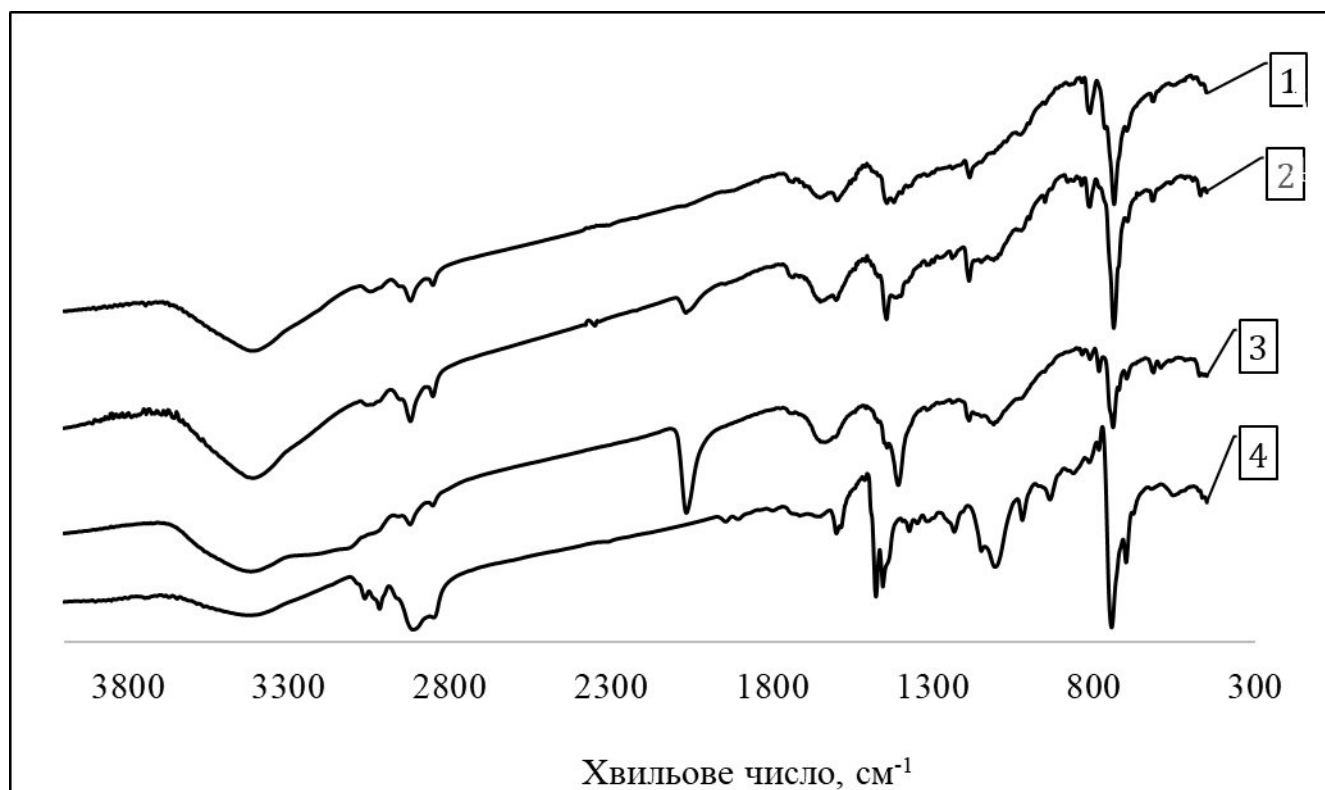


Рис. 1 – ІЧ-спектрограми досліджуваних зразків: 1 – полімери бензольного відділення; 2 – робоча вбирна олива, перегнана в присутності надлишку аміаку; 3 – відкладення бензольного скрубера, 4 – інден-кумаронова смола.

Аналіз методом ІЧ-спектроскопії підтверджує подібність структур інден-кумаронової смоли, залишків від перегонки вбирної оливи та полімерів бензольного відділення. Це вказує на те, що ненасичені вуглеводні в складі вбирної оливи є одним із ключових джерел формування олігомерних сполук, що спричиняють загушення оливи, її підвищену витрату та утворення відкладень на обладнанні.

Найбільшу структурну схожість із інден-кумароновими смолами виявили полімери бензольного відділення. Відкладення в обладнанні можуть містити фероціанідні комплекси, що утворюються під дією аміаку та ціаністого водню. Для покращення якості оливи необхідно дотримуватися таких положень: швидке нагрівання знижує утворення смолистих продуктів, підвищує стабільність абсорбенту, зменшує в'язкість і температуру випадання осадів.

Можна простежити структурні подібності зразків полімерів бензольного відділення та інден-кумаронової смоли, які узагальнено та представлено в табл. 3.

Подібні та співпадаючі спектри поглинання інден-кумаронової смоли та полімерів бензольного відділення

| Полімери бензольного відділення | | Інден-кумаронова смола | |
|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Хвильове число, см ⁻¹ | Відносна пікова інтенсивність, %. | Хвильове число, см ⁻¹ | Відносна пікова інтенсивність, %. |
| 3419 | 54 | 3419 | 17 |
| 3048 | 18 | 3040 | 14 |
| 2924 | 31 | 2916 | 32 |
| 2854 | 22 | 2854 | 27 |
| 1598 | 28 | 1598 | 16 |
| 1443 | 32 | 1456 | 45 |
| 1374 | 19 | 1374 | 8 |
| 1340 | 11 | 1349 | 5 |
| 1320 | 11 | 1320 | 6 |
| 1240 | 6 | 1233 | 14 |
| 1025 | 7 | 1025 | 18 |
| 739 | 100 | 746 | 100 |
| 698 | 42 | 698 | 62 |

Результати ІЧ-спектроскопії вказують на певну схожість у будові речовин і наявність функціональних груп, що дає підстави вважати, що продукти олігомеризації компонентів вбирної оливи присутні в полімерах бензольного відділення і твердих відкладеннях. Раніше вважалося, що останні є висококиплячими компонентами вбирної оливи (антрацен, флуорен та ін.), які осідають на насадці при зниженні температури оточуючого середовища.

Бібліографічний список

1. Bannikov L.P. Evaluation of the effect of resin forming components on the quality of wash oil for benzene recovery from coke oven gas / Bannikov L.P., Miroshnichenko D.V., Bannikov A.L. // Petroleum and Coal. – 2023. – 65(2). – P. 387–399.
2. Vecer M. Life cycle of wash oil for benzol absorption from coke oven gas / Vecer M., Koutnik I., Wichterle K. // Chemical Engineering Technology. 2019. – 42(4). – P. 728–734.

Structural similarities of samples of benzene compartment polymers and indene-coumarone resin

Bannikov Artem, postgraduate student, Karnozhitskiy Pavel, Candidate of Technical Sciences (National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute)

The infrared spectra of the benzene scrubber sludge, indene-coumarone resin, residue from the distillation of benzene department polymers, and working oil in the presence of ammonia were analysed. The similarity of the structure of the polymers of the benzene department and indene-

coumarone resin was established. The oligomerisation products of the absorbent oil components are present in the polymers of the benzene compartment and solid deposits.

Keywords: *absorbent oil, degradation, polymers.*

УДК 378.17:662.7

ДЕЕМУЛЬГАТОРИ З БУРОГО ВУГІЛЛЯ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ

В. В. Савченко¹, Л. П. Банніков²

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

1 Савченко Віталій Володимирович, молодший науковий співробітник, e-mail: korbinity@gmail.com

2 Банніков Леонід Петрович, завідувач хімічним відділом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com.

У роботі досліджено ефективність деемульгаторів на основі продуктів модифікації гумінових кислот бурого вугілля, зокрема складних ефірів, синтезованих з поліетиленгліколем. Синтез здійснювали методом етерифікації у приладі Діна-Старка. Деемульгуючу активність одержаних реагентів оцінювали методом bottle-test, а також шляхом мікроскопічного аналізу структури емульсії у динаміці. Найвищу ефективність показав зразок, отриманий із залишку після синтезу, що свідчить про наявність поверхнево-активних компонентів у реакційній масі. Порівняння з промисловим деемульгатором ПМ-1441 підтвердило конкурентоспроможність отриманого реагенту.

Ключові слова: *гумінові кислоти, буре вугілля, деемульгатор, поліетиленгліколь, етерифікація.*

Синтез складних ефірів на основі гумінових кислот бурого вугілля та поліетиленгліколю здійснювався за класичною методикою етерифікації з використанням приладу Діна-Старка, що дозволяє ефективно видаляти воду реакції та таким чином зміщувати рівновагу в бік утворення продукту. У суху перегінну круглодонну колбу було завантажено 25,29 г попередньо висушених гумінових кислот (ГК), які є природними поліфункціональними сполуками з великою кількістю карбоксильних і фенольних груп, що беруть участь у реакції етерифікації. До них додавали 75,25 г поліетиленгліколю (ПЕГ), що виступає як спиртовий компонент, здатний взаємодіяти з кислотними групами ГК з утворенням складних ефірів.

У якості кислотного каталізатора до реакційної суміші було додано 1 мл концентрованої сірчаної кислоти, яка сприяє активації карбоксильних груп і прискорює перебіг етерифікації. Реакція проводилася в середовищі бензолу, який додавали в кількості 100 мл. Бензол виконував роль інертного розчинника, що забезпечує гомогенність суміші та водночас бере участь у відведенні води утворення в пастку Діна-Старка завдяки його азеотропному кипінню з водою.

Після збору всіх компонентів реакційної суміші колбу було приєднано до зворотного холодильника та приймача-пастки для збору води. Нагрівання проводили на відкритому полум'ї газового пальника до початку кипіння. Процес кипіння тривав доти, доки рівень води в приймачі перестав збільшуватися, що свідчило про завершення реакції. У кінцевій точці об'єм

води, зібраної у приймачі, становив 5,7 мл, що вказувало на ступінь перебігу етерифікації.

Після охолодження реакційної суміші в колбу було додано 200 мл дистильованої води для промивання реакційної маси та екстрагування бензольного шару. Утворення двох фаз дозволило легко відокремити бензольний шар, який містив органічні компоненти, зокрема продукт етерифікації. Після відділення бензольного шару на роздільній воронці його піддали перегонці з метою видалення бензолу та залишкової води. Отриманий донний залишок після перегонки містив основний цільовий продукт — складний ефір гумінових кислот з поліетиленгліколем, що характеризується підвищеною гідрофобністю і потенційною поверхневою активністю.

Запропонована методика дозволяє здійснювати модифікацію гумінових кислот шляхом етерифікації з поліетиленгліколем, забезпечуючи утворення нових функціоналізованих матеріалів з розширеним спектром застосування, зокрема в якості поверхнево-активних речовин, диспергаторів та інших активних добавок.

Виділені з донного залишку та бензольного шару поверхнево-активні речовини було розбавлено бензолом (або водою) у співвідношенні 1:1 та використано як новий деемульгатор для розділення штучно створених емульсій на основі кам'яновугільної поглинальної оливи у співвідношенні 1:1. Як емульгатор застосовували порошкоподібний концентрат вугілля марки «Г» у концентрації 0,5 %. Отримана емульсія виявилася досить стійкою і не руйнувалася протягом проведення дослідів з порівняльного випробування ефективності деемульгаторів.

Представляв інтерес як деемульгатор продукт нейтралізації концентрату моноетаноламіну з виділеними з бурого вугілля гуміновими кислотами. Нейтралізацію здійснювали за ступінчастого додавання МЕА до гумінових кислот з перевіркою значення рН водного розчину. Після встановлення постійного значення рН отриманий продукт нейтралізації випробували також як деемульгатор.

Усі реагенти для руйнування емульсії випробовували методом боттл-тесту. Дозування реагентів у всіх експериментах відбувалося з 5 % розчину з перерахунку 200 г/т емульсії.

Метод bottle-test полягає у змішуванні визначеного об'єму емульсії з додаванням фіксованої кількості деемульгатора в прозорій герметичній ємності (пляшці). Після інтенсивного струшування емульсію витримують при сталій температурі. Оцінку ефективності деемульгатора проводять за об'ємом розділеної води в верхньому шарі та швидкістю розшарування фаз у визначений проміжок часу.

Результати порівняння ефективності отриманих деемульгаторів з еталонним деемульгатором ПМ-1441 («Деол», Україна) подано в табл. 1.

Таблиця 1

Порівняння деемульгуючої активності синтезованого реагенту з еталоном

| № | Склад деемульгатору | Розчинник реагента | Ефективність зневоднення, % |
|---|---|--------------------|-----------------------------|
| 0 | Без деемульгатора | | 26.0 |
| 1 | Відігнаний залишок із бензолу після синтезу в апараті Діна Старка | вода | 56.2 |
| 2 | Промитий водою залишок від синтезу в апараті Діна Старка | бензол | 43.9 |
| 3 | Нейтралізовані гумінові кислоти концентратом МЕА | вода | 39.9 |
| 4 | ПМ 1441 | бензол | 41.0 |

Використання деемульгатора суттєво підвищує ефективність зневоднення порівняно з контролем (зразок №0), де без застосування реагенту ефективність становила лише 26,0 %. Найвищу ефективність (56,2 %) продемонстрував відігнаний залишок із бензолу після синтезу в апараті Діна-Старка (зразок №1), розчинений у воді. Це свідчить про наявність у складі залишку активних поверхнево-активних сполук, здатних ефективно руйнувати емульсії. Дещо нижчу ефективність показали зразки №2 (43,9 %) та №4 (41,0 %), причому обидва були розчинені в бензолі. Зразок №3, отриманий шляхом нейтралізації гумінових кислот моноетаноламіном, показав помірну ефективність — 39,9 %. Таким чином, результати bottle-test демонструють перспективність використання побічних продуктів синтезу складних ефірів гумінових кислот як деемульгаторів, особливо у водному середовищі.

Для ілюстрації та поглибленої оцінки деемульгуючої здатності синтезованого реагенту, який виявив найвищу ефективність у тесті bottle-test, було проведено візуальне порівняння процесу руйнування емульсії за допомогою оптичної мікроскопії. Дослідження дозволило спостерігати зміну структури емульсії в динаміці під час витримки з деемульгатором, зокрема зменшення кількості та розміру крапель водної фази, що свідчить про активне злиття й осадження крапель. Для порівняння було також проаналізовано поведінку емульсії з додаванням реагента ПМ 1441. Результати спостережень представлені на рис. 1.

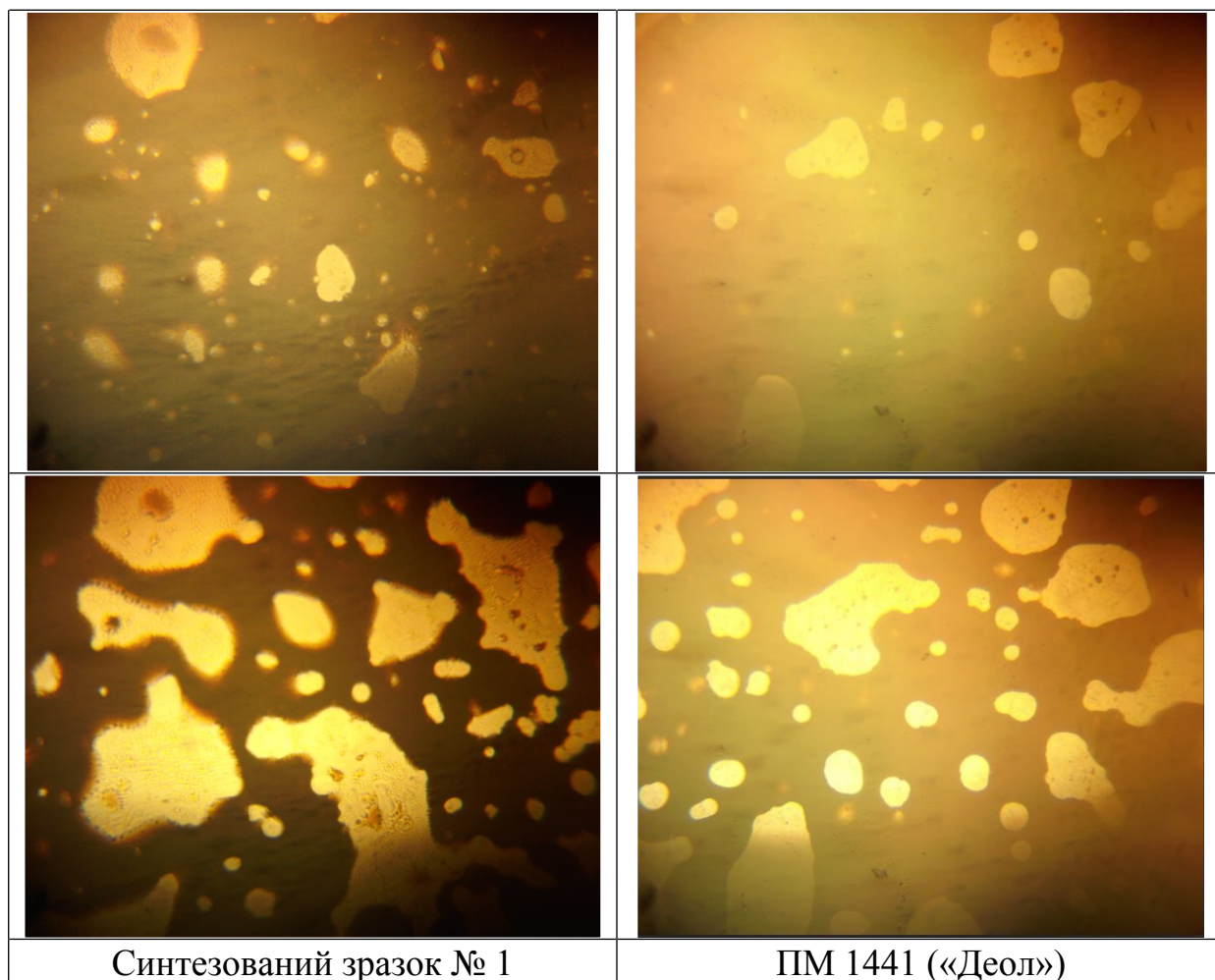


Рис. 1 – Мікрофотографії емульсій у присутності досліджуваних реагентів під час витримки (зверху - на початку спостережень, знизу - через 15 хвилин)

На мікрофотографіях, представлених на рис. 1, показано зміну структури емульсій під впливом двох різних деемульгаторів: синтезованого зразка №1 та промислового реагенту ПМ-1441 («Деол»), упродовж витримки.

У верхньому ряду наведено знімки на початку спостережень, де в обох випадках спостерігається значна кількість диспергованих крапель водної фази дрібного та середнього розміру, що рівномірно розподілені у середовищі. Це вказує на початкову стабільність емульсійної системи. У нижньому ряду зображено мікроструктуру емульсій через 15 хвилин витримки. У зразку з синтезованим деемульгатором №1 спостерігається чітке злиття дрібних крапель у більші агрегати, які мають неправильну форму, що свідчить про активну коалесценцію та часткове руйнування емульсії. Зменшення кількості дрібних крапель вказує на зниження стабільності емульсії під дією реагенту. Для зразка з деемульгатором ПМ-1441 також спостерігається помітне укрупнення крапель, однак менше злиття і частково зберігається дрібнодисперсний характер емульсії. Це свідчить про нижчу інтенсивність коалесценції порівняно з синтезованим зразком.

Таким чином, результати мікроспостережень підтверджують вищу ефективність синтезованого деемульгатора №1 у руйнуванні емульсійної структури, що узгоджується з даними bottle-test і підкреслює його перспективність для практичного застосування.

Висновки

Синтезований деемульгатор на основі гумінових кислот та поліетиленгліколю, отриманий у вигляді залишку після реакції етерифікації, продемонстрував найвищу ефективність зневоднення емульсій – 56,2 %, що суттєво перевищує результати інших зразків та контрольного експерименту.

Візуальні мікроспостереження підтвердили інтенсивне злиття водних крапель в присутності синтезованого реагенту, що вказує на його високу здатність до дестабілізації водовуглеводневих емульсій.

Отримані результати свідчать про перспективність використання продуктів глибокої хімічної переробки гумінових кислот як основи для створення ефективних деемульгаторів.

Бібліографічний список

1. Банніков Л.П. Савченко В.В. Хімічні властивості та характеристики поверхневої активності гумінової кислоти з бурого вугілля / Л.П. Банніков. В.В. Савченко // Вуглехімічний журнал. - 2024. - № 3. - С.28-35.

Lignite demulsifiers: synthesis, properties, application

Savchenko Vitaliy, post graduate student (Ukrainian State Research Institute For Carbochemistry). Bannikov Leonid, Doctor of Technical Sciences (Ukrainian State Research Institute For Carbochemistry).

The efficiency of demulsifiers based on lignite humic acid modification products, in particular esters synthesised with polyethylene glycol, was investigated. The synthesis was carried out by the method of esterification in a Dean-Stark apparatus. The demulsifying activity of the obtained reagents was evaluated by the bottle-test method and by microscopic analysis of the emulsion structure in dynamics. Comparison with the industrial demulsifier PM-1441 confirmed the competitiveness of the obtained reagent.

Keywords: *humic acids, lignite, demulsifier, polyethylene glycol, esterification.*

УДК 662.74

ВИКОРИСТАННЯ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ В УМОВАХ ДЕКАРБОНІЗАЦІЇ

М. С. Чемеринський¹

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», 49005 м. Дніпро, пр. Дмитра Яворницького, 19, Україна

¹*Чемеринський Михайло Сергійович, кандидат техн. наук, доц., доцент кафедри теплового інжинірингу та енергетичних технологій, e-mail: Chemerynskyi.M.S@ntu.one*

У роботі розглядаються сучасні перспективи застосування кам'яного вугілля з урахуванням підсумків кліматичної конференції COP28, акцент зроблено на необхідності підвищення екологічної ефективності використання вугілля. Особливе увагу приділено технології активації вугілля у вигляді одного з ключових методів поліпшення його фізико-

хімічних характеристик, підвищення повноти згоряння та зниження викидів шкідливих речовин і CO₂.

Ключові слова: кам'яне вугілля, декарбонізація, активація, зниження викидів

Кам'яне вугілля залишається одним з ключових джерел енергії у світі, незважаючи на глобальні зусилля з декарбонізації. Зважаючи на зростання частки відновлювальних джерел енергії, вугілля продовжує відігравати ключову роль в енергетичних системах багатьох країн, забезпечуючи стабільність і передбачуваність енергопостачання. Однак, в умовах посилення кліматичної кризи та ускладнення міжнародних екологічних вимог, необхідність трансформації підходів до використання вугілля стає все більш очевидною. На конференції COP28, що відбулася в Дубаї у 2023 році, було зроблено чіткий акцент на поступовій відмові від використання викопних палив, включаючи вугілля, та на прискореному впровадженні чистих енергетичних технологій [1]. При цьому зберігається розуміння, що для ряду країн, вугілля все ще залишається критично важливим джерелом енергії, а перехід до вуглецево-нейтральної енергетики має бути справедливим, поетапним і технологічно обґрунтованим.

У світовій енергетиці вугілля продовжує складати близько третини в виробництві електроенергії. Особливо активно воно використовується в Південно-Східній Азії, де поєднання економічного зростання, обмеженого доступу до чистих джерел енергії та наявної вугільної інфраструктури робить його найбільш доступним і надійним вибором [2]. Однак, у країнах з високим рівнем викидів та активною кліматичною повісткою, таких як ЄС, Великобританія та США, вугільна генерація скорочується на користь газової та відновлювальної енергетики [3]. В таких умовах увага зміщується з питання повної заміни вугілля на завдання його технологічної модернізації, що дозволяє зменшити негативний вплив на клімат при збереженні його ролі в енергетичному балансі.

На COP28 світове співтовариство підтвердило свою прихильність меті утримання глобального потепління в межах 1,5 °C і визнало необхідність трансформації енергетичних систем [1]. Таким чином, у контексті глобальної кліматичної політики подальше використання кам'яного вугілля може бути виправдане лише за умови значного зменшення його екологічного сліду. Для вугільної промисловості це означає посилення тиску на розробку і впровадження технологій, що дозволяють знизити шкідливі викиди.

Одним з найважливіших напрямків підвищення екологічної та енергетичної ефективності вугільної генерації є попередня активація вугілля. Цей процес спрямований на поліпшення властивостей кам'яного вугілля за рахунок зміни його фізико-хімічної структури. Наукові дослідження [4-6] показують, що модифікація мікроструктури вугілля та видалення небажаних домішок дозволяють суттєво підвищити реакційну здатність матеріалу, покращити його горючість та знизити кількість незгорілого залишку.

Активація може здійснюватися різними методами. Наприклад, термічний вплив при помірних температурах сприяє дегідратації вугілля, розкриттю

пористої структури і частковому видаленню летючих речовин, що в результаті робить процес горіння більш повним і передбачуваним. Інтенсивне механічне подрібнення також має активуючий вплив, порушуючи кристалічну решітку і збільшуючи питому поверхню, що покращує контакт вугільних часток з киснем у камері згоряння. Ще одним напрямком є хімічна модифікація, коли вугілля обробляється спеціальними реагентами або вводяться каталізатори, що прискорюють процеси окислення. Такі підходи дозволяють знизити температуру запалювання та збільшити повноту згоряння, що в кінцевому результаті зменшує питомі викиди забруднювальних речовин та діоксиду вуглецю.

Особливу увагу останніми роками приділяють комбінованим методам, коли, наприклад, механічна активація поєднується з термічною або хімічною обробкою. Це дозволяє досягти синергічного ефекту і забезпечити високий рівень адаптації палива до конкретних умов горіння. Все частіше досліджують і взаємодію активованого вугілля з біомасою при спільному згорянні, що може додатково сприяти зниженню вуглецевого сліду завдяки частковій заміні викопного вуглецю відновлювальним.

Активоване вугілля демонструє покращену повноту згоряння, більш стабільну теплотворну здатність та меншу зольність, що веде до зменшення викидів твердих часток та сірчаних сполук. Крім того, завдяки підвищеній активності горіння, можливе значне скорочення часу перебування палива в зоні високих температур, що знижує утворення оксидів азоту (NO_x). Все це робить активоване вугілля привабливим рішенням для існуючих ТЕС, які поки не можуть бути повністю виведені з експлуатації, але потребують модернізації під нові кліматичні вимоги.

Хоча вугілля сьогодні розглядається як один з головних джерел глобальних викидів CO_2 , воно все ще залишається важливим елементом енергетичної безпеки для багатьох країн. Завдання полягає не тільки в поступовому скороченні його частки в енергобалансі, але й у підвищенні екологічної та технологічної ефективності його використання на перехідному етапі. Методи активації вугілля, що забезпечують покращення його горючих характеристик та зниження викидів, є важливою ланкою в цьому процесі.

Бібліографічний список

1. Darby S. J., Hammond G. P., Wu J. Briefing: Stocktaking global warming: the outcomes of the 2023 Dubai Climate Summit (COP28). *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Energy*. Вип. 177, № 5. С. 193–204. DOI:10.1680/jener.24.00005.
2. Ding Y., Mallapragada D., Stoner R. J. The role of coal plant retrofitting strategies in developing India's net-zero power system: A data-driven sub-national analysis. *Energy for Sustainable Development*. Вип. 86, 06.2025. С. 101687. DOI:10.1016/j.esd.2025.101687.
3. Lau H. C., Tsai S. C. Net Zero by 2050: A Tale of Three Economies. *Energy & Fuels*. Вип. 38, № 21. С. 21079–21094. DOI:10.1021/acs.energyfuels.4c04212.

4. Kumar M., Xiong X., Wan Z. та ін. Ball milling as a mechanochemical technology for fabrication of novel biochar nanomaterials. *Bioresource Technology*. Вип. 312, 09.2020. С. 123613. DOI:10.1016/j.biortech.2020.123613.
5. Huang J., Xu G., Liang Y. та ін. Improving coal permeability using microwave heating technology—A review. *Fuel*. Вип. 266, 04.2020. С. 117022. DOI:10.1016/j.fuel.2020.117022.
6. Wen C., Liu T., Wang D. та ін. Biochar as the effective adsorbent to combustion gaseous pollutants: Preparation, activation, functionalization and the adsorption mechanisms. *Progress in Energy and Combustion Science*. Вип. 99, 11.2023. С. 101098. DOI:10.1016/j.pecs.2023.101098.

Use of coal in conditions of decarbonization

*Chemerynskiy Michael, Candidate of Engineering Sciences,
(Dnipro University of Technology)*

The work examines modern prospects for the use of hard coal, taking into account the results of the COP28 climate conference, the emphasis is placed on the need to increase the environmental efficiency of coal use. Particular attention is paid to the technology of coal activation as one of the key methods for improving its physicochemical characteristics, increasing the completeness of combustion, and reducing emissions of harmful substances and CO₂.

Keywords: coal, decarbonization, activation, emission reduction

УДК 662.7:546.65

ПЕРСПЕКТИВИ ТЕХНОЛОГІЇ ПОСЛІДОВНОГО РОЗДІЛЕННЯ ЛЕТЮЧОЇ ЗОЛИ З МЕТОЮ ВТОРИННОГО ВИКОРИСТАННЯ ЇЇ КОМПОНЕНТІВ

С. А. Пінчук

*аспірант кафедри теплового інжинірингу та енергетичних технологій,
Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», e-mail:
pinchuk.s.a@nmu.one*

Вивчені морфологічні та фізико-хімічні властивості летючої золи, яка утворюється при спалюванні вугілля на теплових електростанціях. Наведено приклади розділення летючої золи на цінні компоненти (ценосфери, збагачений вуглець, магнітні сфери, покращені залишки золи) та охарактеризовано можливості їх цільового використання в виготовленні екоматеріалів, будівництві тощо.

Ключові слова: летюча зола, спалювання вугілля, вторинна сировина.

В сучасних умовах дедалі більшого значення набувають дослідження, спрямовані на зменшення екологічного навантаження від спалювання твердих горючих копалин. Одним із ключових аспектів є пошук ефективних шляхів утилізації зольних залишків, що утворюються в процесі енергогенерації на базі вугілля. У цьому контексті особливу наукову та практичну цінність має аналіз властивостей летючої золи як техногенного продукту, придатного для вторинного використання в різних галузях промисловості.

Летюча зола, що утворюється як побічний продукт при спалюванні вугілля на електростанціях, є техногенним матеріалом з великою варіативністю складу, морфології та властивостей. Попри наявність потенційно корисних компонентів, її складна багатокомпонентна структура тривалий час залишалась бар'єром для широкого впровадження у промисловість, зокрема в будівництво, виготовлення екоматеріалів тощо.

Особливістю летючої золи є наявність у її складі суміші як мінеральних, так і органічних залишків, кожен з яких може проявляти як позитивний, так і негативний ефект залежно від області застосування. Так, наприклад, залишковий вуглець чинить негативний вплив на властивості бетонних сумішей, адсорбуючи поверхнево-активні речовини, призначені для стабілізації повітряних включень [1]. Водночас, висока адсорбційна здатність є надзвичайно корисною в екотехнологіях очищення води та повітря. Як показано у [1], площа поверхні мінеральної частини летючої золи становить лише 0,7–0,8 м²/г, тоді як для вуглецевих фракцій вона сягає 45–400 м²/г, що пояснює потенціал останніх як сорбентів.

Комплексний підхід до переробки летючої золи передбачає її поетапне розділення на фракції з подальшим цільовим використанням кожної. Дослідження [2–5] описують виділення шести основних фракцій: концентрату керамічних ценосфер (CCC – Ceramic Cenosphere Concentrate), водорозчинних солей (WSC – Water Soluble Salt Concentrate), магнітного концентрату (MC – Magnetic Concentrate), вуглецевого концентрату (CC – Char Concentrate), важкого концентрату (HC – Heavy Concentrate) та покращеного залишку летючої золи (IFA – Improved Fly Ash), який утворюється після вилучення цінних фракцій. Останній поділяється на дрібну й грубу фракції, де, згідно з результатами СЕМ-аналізу, дрібна зола характеризується переважно сферичною формою частинок, тоді як більша фракція – нерегулярною. Морфологічна різниця пояснюється механізмами формування летючої золи під час спалювання вугілля, зокрема неповним окисненням органіки.

Практичне впровадження технології розділення летючої золи знайшло своє втілення у комерційній обробці золи, зокрема компанією RockTron Ltd. [6], де було використано послідовне розділення золи на фракції за допомогою таких методів як відмучування, пінна флотація, магнітна сепарація та класифікація за розміром (Рис. 1). Результатом є виділення ценосфер (пористі порожнисті частинки з густиною ≤ 1 г/см³), збагаченого вуглецю, магнітних сфер та покращених залишків летючої золи.

Ценосфери використовуються як легкі наповнювачі в теплоізоляційних матеріалах, пенобетонах, композиціях для вогнестійких покриттів. Завдяки малій густині та термостійкості вони є ефективним компонентом у будівельній галузі. Магнітні сфери, які містять кристалічне залізо в аморфній матриці SiO₂-Al₂O₃ [3], застосовуються у металургії, сорбційних матеріалах, а також в екокаталізі. Збагачений вуглець, окрім функції паливного ресурсу, виступає сировиною для виготовлення активованого вугілля, фільтрів і підтримуючих шарів каталітичних систем. Покращені залишки летючої золи дрібної фракції

придатні до використання в цементній і бетонній промисловості, оскільки мають стабільний мінералогічний склад і не перешкоджають гідратації цементу. Грубі фракції летючої золи застосовуються як основа для дорожніх сумішей, стабілізаторів ґрунтів та у виготовленні технічної кераміки [7].

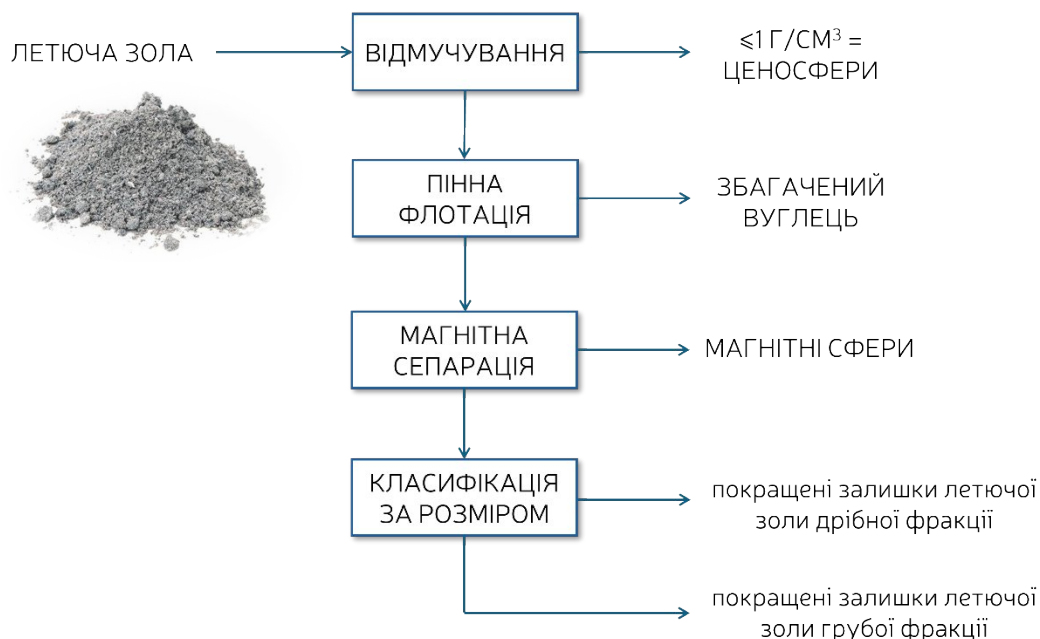


Рис. 1 – Схема послідовного розділення летючої золи [7]

Таким чином, дослідження морфології та хімічного складу летючої золи, а також аналіз умов її формування в залежності від режимів спалювання, відкривають можливості для цільового керування властивостями золи ще на етапі її утворення. Це дозволяє не лише підвищити якість окремих фракцій летючої золи, а й забезпечити відповідність матеріалу вимогам конкретних технологічних застосувань у будівництві, енергетиці чи екології. Використання фракцій летючої золи як функціональних наповнювачів і сорбентів сприяє зменшенню навантаження на природні ресурси, вписується в концепцію циркулярної економіки та підтримує стратегії декарбонізації промисловості.

Подальші дослідження у цій галузі мають бути зосереджені на детальному вивченні впливу параметрів спалювання на формування зольних фракцій, створенні моделей передбачення складу летючої золи на основі паливної бази та режимів процесу, а також на розробці підходів до керованого формування розподілу корисних компонентів золи. Це дозволить підвищити інтеграцію утилізації летючої золи у загальну ресурсну та екологічну політику підприємств.

Бібліографічний список

1. Pedersen K. H., Jensen A. D., Skjoth-Rasmussen M. S., Dam-Johansen K. A review of the interference of carbon containing fly ash with air entrainment in concrete // Progress in Energy and Combustion Science. – 2008. – Vol. 34, № 2. – P. 135–154.

2. Vassilev S. V., Menendez R., Alvarez D., Diaz-Somoano M., Martinez-Tarazona M. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82, № 14. – P. 1793–1811.
3. Vassilev S. V., Menendez R., Borrego A. G., Diaz-Somoano M., Martinez-Tarazona M. R. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates // *Fuel*. – 2004. – Vol. 83, № 11–12. – P. 1563–1583.
4. Vassilev S. V., Menendez R., Diaz-Somoano M., Martinez-Tarazona M. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates // *Fuel*. – 2004. – Vol. 83, № 4–5. – P. 585–603.
5. Vassilev S. V., Menendez R. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 4. Characterization of heavy concentrates and improved fly ash residues // *Fuel*. – 2005. – Vol. 84, № 7–8. – P. 973–991.
6. Blissett R., Rowson N. The processing of pulverised fuel ash // *Proceedings of the 15th Conference on Environment and Mineral Processing*. – Vol. II. – Ostrava (Czech Republic), 2011. – P. 341–347.
7. Blissett R. S., Rowson N. A. A review of the multi-component utilization of coal fly ash // *Fuel*. – 2012. – Vol. 97. – P. 1–23.

Prospects of sequential coal fly ash separation technology for secondary use of its components

Pinchuk Sofiia, PhD student of Thermal Power Engineering at the department of thermal engineering and energy technology (Dnipro University of Technology)

The morphological and physicochemical properties of coal fly ash generated from coal combustion at thermal power plants have been studied. Examples of fly ash separation into valuable components (cenospheres, enriched carbon, magnetic spheres, and improved fly ash residues) are presented, and the potential for their targeted application in construction, eco-materials production, and other industries is described.

Keywords: coal fly ash, coal combustion, secondary raw materials.

УДК 662.74

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОПЕРЕДНЬОЇ ТЕРМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ВУГІЛЛЯ

В. О. Пінчук¹, О. В. Тутова²

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», 49005 м. Дніпро, пр. Д. Яворницького, 19, Україна; Український державний університет науки і технологій, 49010, Україна, м. Дніпро, вул. Лазаряна, 2, Україна

¹*Пінчук Валерія Олександрівна, доктор техн. наук, проф., завідувачка кафедри теплового інжинірингу та енергетичних технологій, e-mail: Pinchuk.V.O@ntu.one*

²*Тутова Олена Валеріївна, аспірант, e-mail: riasnovaelen@gmail.com*

Для встановлення температурної і часової межі попередньої термічної активації проведено експериментальні дослідження в процесі яких проби вугілля ряду метаморфізму

піддавалися нагріванню до певних температур в атмосфері повітря протягом певного часу. Аналіз отриманих даних показав зміни, які відбуваються при температурах 150 і 200 °С, мінімальну температуру та час, коли починається процес утворення летких речовин і яка динаміка їх виділення. Виконана оцінка впливу попередньої термічної активації вугілля на показники його спалювання.

Ключові слова: *вугілля, термічна активація, леткі речовини, спалювання*

Попередня термічна активація є одним із перспективних напрямів підвищення ефективності використання вуглецевмісного палива, особливо низькосортного вугілля, шламів та відходів збагачення. Цей процес передбачає нагрівання палива до певної температури у контрольованому середовищі, що не призводить до повного згоряння, але суттєво змінює фізико-хімічні властивості палива.

Відомо, що при термічній деструкції протікають різні хімічні реакції, що супроводжуються фізико-хімічними процесами і фізичними явищами. Основною особливістю хімічних реакцій термічної деструкції вугілля є поєднання в них необоротних процесів розкладення та синтезу, тобто розпаду і ущільнення (конденсації) речовин органічної маси вугілля з утворенням нових продуктів [1]. Посилення енергії коливальних рухів молекул в результаті нагрівання вугілля призводить до поступового і ступеневого відриву тих угруповань атомів, які за даних умов є енергетично нестійкими. Реакційноздатні радикали, що з'являються в результаті цього, взаємодіють між собою з утворенням нових речовин, що володіють різними властивостями в залежності від особливостей складу і будови органічної маси вихідного вугілля. У цьому полягає сутність перетворень всіх видів твердих горючих копалин при дії тепла незалежно від їх природи і ступеня метаморфізму [2]. Для кращого розуміння сутності хімічних перетворень органічної маси твердих горючих копалин при термічному впливі важливо знати, при якій мінімальній температурі починається процес утворення летких речовин і яка динаміка їх виділення з підвищенням температури нагрівання.

Для встановлення температурної і часової межі попереднього термічного впливу проведено експериментальні дослідження в процесі яких проби вугілля ряду метаморфізму піддавалися нагріванню до певних температур протягом певного часу. На відміну від класичного уявлення про термічний вплив на вугілля – термічної деструкції – метою проведення досліджень був нагрів зразків вугілля ряду метаморфізму в атмосфері повітря. За даними досліджень отримані залежності впливу температури і часу попередньої термічної обробки на зміну маси досліджуваної проби різних марок вугілля.

Аналіз отриманих даних показав, що різкі зміни маси, що відбуваються при температурах 150 і 200 °С протягом початкового часового проміжку, пов'язані в основному з видаленням вологи (до 80%). Далі починає відбуватися виділення летких речовин (C_xH_y , CO, H_2 та ін.). Активне зниження маси проби відбувається при нагріванні протягом 15 хвилин. Видно, що після 30 хвилин нагріву спостерігається відносно сталий характер залежності, або активність зниження маси проби значно зменшується. Надалі це забезпечує підвищення

нижчої теплоти згоряння палива, зниження витрат теплоти на випаровування вологи безпосередньо в топковій камері. Зменшення вмісту летких компонентів також сприяє зниженню емісії оксиду вуглецю та сажі під час горіння.

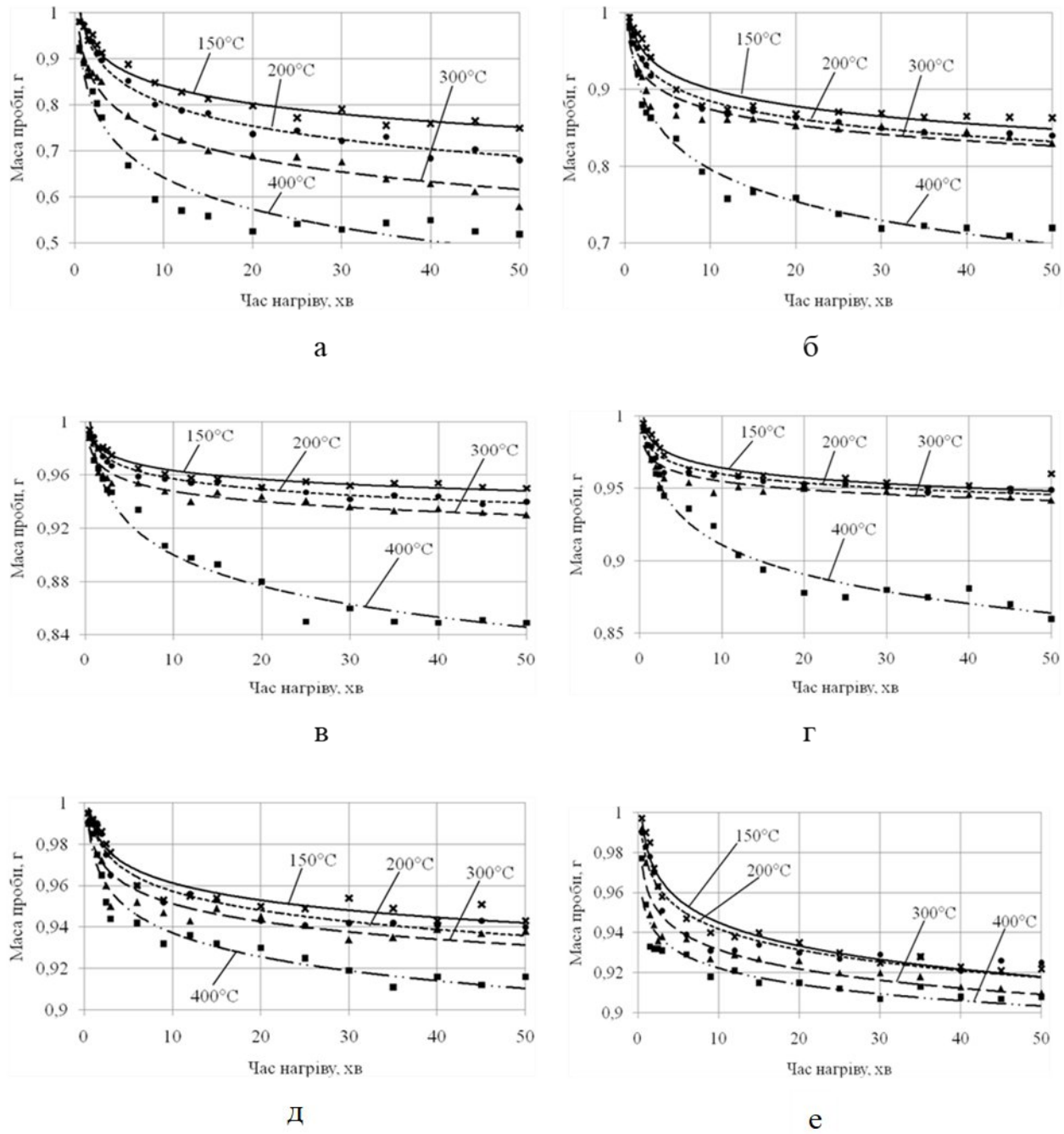


Рис. 1– Зміна маси проб в часі при температурі нагріву 150, 200, 300 і 400 °С: а - бурого вугілля; б - довгополум'яного вугілля; в - газового вугілля; г - жирного вугілля; д - пісного вугілля; е- антрациту

Термічна активація призводить до структурних змін вугільної речовини, зростає питома поверхня та підвищується реакційна здатність до окиснення. Попередні експериментальні дослідження показали, що термічна активація вугілля перед спалюванням дозволяє зменшити температуру займання палива на 10–20 %, скоротити тривалість повного згоряння на 20–30%, підвищити ступінь вигорання вуглецю до 90–95 % та досягти більш стабільного та контрольованого горіння.

Таким чином, попередня термічна активація вугілля є важливим інструментом підвищення енергоефективності, зменшення витрат на очищення димових газів, а також зниження вуглецевого сліду енерготехнологічних процесів. Її застосування доцільне як у промислових масштабах, так і в локальних енергетичних системах, де якість палива не завжди є сталою.

Бібліографічний список

1. В. І. Саранчук, М. О. Ільяшов, В. В. Ошовський, В. С. Білецький. Хімія і фізика горючих копалин. — Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. — с. 600. ISBN 978-966-317-024-4

2. Термічна деструкція вугілля, метаморфізм шахтопластів та їх небезпечні властивості / Р. Брожек та ін. European Science. 2019. Sge10-02. С. 162–198. URL: <https://doi.org/10.30890/2709-2313.2022-10-02-010>.

Investigation of preliminary thermal activation of coal

Pinchuk Valeriia, Doctor of Technical Sciences (Dnipro University of Technology),

Tutova Olena (Ukrainian State University of Science and Technologies)

To determine the temperature and time limits of preliminary thermal activation, experimental studies were conducted in which coal samples of various metamorphic stages were heated to specific temperatures in an air atmosphere for a certain period of time. The analysis of the obtained data revealed the changes occurring at 150 and 200 °C, the minimum temperature and time at which the release of volatile matter begins, and the dynamics of their evolution. An assessment was carried out to evaluate the impact of preliminary thermal activation on coal combustion characteristics.

Keywords: coal, thermal activation, volatile matter, combustion

УДК 577.352.2

ВПЛИВ PH СЕРЕДОВИЩА НА ЗВ'ЯЗУВАННЯ ТЯЖКИХ МЕТАЛІВ ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ

К. Є. Руднева, І. В. Сінкевич

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Руднева Катерина Євгенівна аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива., старший судовий експерт ННЦ «ІСЕ» ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса» e-mail: rudneva770@ukr.net

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

Розчинність гумінових речовин та гіматомеланових кислот при різних значеннях рН не залежить від їхнього походження. У відсутності іонів металів максимальний вміст гумінових речовин у розчині при рН 4-5. Зниження рН різко знижує розчинність гумінових речовин, повне осадження макромолекул гумінових речовин відбувається при $pH\ 3 \pm 1$. У присутності іонів металів вміст гумінових речовин та гіматомеланових кислот у розчині зменшується за рахунок утворення комплексів гумінова речовина – іони металу. Зв'язування гумінових речовин з іонами свинцю відбувається у фазі осаду через випадання в осад нерозчинних гуматів свинцю, а з іонами цинку переважно у фазі розчину з утворенням розчинних гуматів. Додаткове депротонування фенольних груп, що входять до складу гіматомеланових кислот, зі зростанням рН збільшує їх зв'язувальну здатність у фазі розчину по відношенню до іонів цинку.

Ключові слова: гумінові речовини, гіматомеланові кислоти, важкі метали, сорбція, сполучна здатність, вплив рН

Молекули ГВ є поліфункціональними поліелектролітами: містять карбоксильні, гідроксильні, карбонільні, азот та сірковмісні групи, тобто відносяться до багатоосновних кислот, що у поєднанні з наявністю ароматичних фрагментів визначає їхню високу реакційну здатність по відношенню до іонів металів. Тому вивчення сполучної здатності гумінових речовин з катіонами металів неможливо без кількісної та якісної характеристики кислотно-основних властивостей ГВ, і навіть їх окремих фракцій (ГМК). Функціональні групи, що входять до складу ГВ, нерівноцінні за силою зв'язування з іонами металів, тому у літературі використовують терміни "центри зв'язування" або "ділянки зв'язування". Крім того, на реакційну здатність функціональних груп з катіонами металів, пов'язаних з бензолним кільцем, надає наявність розташованих у пара-положенні електронегативних заступників, що відтягують на себе електронну щільність і підвищують кислотні властивості цих груп.

На зв'язування гумінових речовин з іонами металів великий вплив має і рН середовища, оскільки ГВ легко зазнають конформаційних змін, що може призвести до інактивації частини функціональних груп.

всередині макромолекули за рахунок оточення їх гідрофобними структурами та утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків.

Тому вивчення впливу рН середовища на зв'язування гумінових речовин з катіонами металів, а також створення екологічно чистих та безпечних сорбентів з відомими властивостями, що володіють високими константами зв'язування по відношенню до іонів важких металів та достатньої сорбційної ємністю, на основі ГВ та ГМК є дуже актуальною.

Гіматомеланові кислоти монодисперсні, мають «витягнуту» форму, тому рН середовища не істотно впливає на конформацію молекули. Фенольні групи ГМК не заблоковані всередині молекулярного об'єму та практично повністю титруються при зворотному титруванні. Таким чином, на стійкість комплексів ГВ з іонами металів істотно впливатимуть рН-залежні конформаційні зміни ГВ. Зниження комплексоутворюючої здатності ГВ по відношенню до іонів металів у кислому середовищі пов'язане з низьким ступенем іонізації функціональних

груп, а також відбувається за рахунок блокування груп, що володіють сильною здатністю, що зв'язує, всередині обсягу молекули.

Вплив рН на процес сорбції іонів важких металів гуміновими речовинами та гіматомелановими кислотами. Насамперед була встановлена залежність між часткою ГВ у розчині та рН при початковій концентрації ГВ 250 мг/л за відсутності та у присутності іонів Pb(II), Zn(II) у широкому інтервалі рН та концентрації металу.

За відсутності іонів металів у розчині, при зниженні рН до 5 для ГМК та до 4 для ГВ відбувається плавне зменшення їх розчинності. Подальше зниження рН різко знижує розчинність ГВ. При рН менше 3 розчині залишається лише невелика кількість ГВ. Підвищення концентрацій іонів водню викликає протонування карбоксильних груп

ГВ, що призводить до осадження макромолекул ГВ при рН 3 ± 1 . Зміна рН розчину від 11 ± 1 до 2 ± 1 призводить до поступових просторових та конформаційних переходів ГВ «втягнутий стрижень – клубок – глобула».

Далі вивчали розчинність ГВ у присутності іонів важких металів залежно від їх концентрації в розчині, при цьому враховували, що в аналізованому діапазоні рН іони свинцю та цинку можуть існувати в різних формах: при рН < 6 основна частина іонів свинцю та цинку знаходиться у розчині у вигляді гідратованих іонів; рН 6.5–8 у рівних частках співіснують гідратовані іони свинцю та цинку та гідроксокатіони, які також здатні зв'язуватися з аніонною частиною молекули ГВ, утворюючи стійкі сполуки.

Розчинність ГВ у присутності іонів Pb(II) та Zn(II) зменшується та залежить від початкової концентрації іонів металів у розчині. Мінімальна розчинність аналізованих зразків спостерігається за максимальної концентрації іонів металу. Зменшення вмісту гумінових речовин та гіматомеланових кислот у розчині при додаванні до системи іонів металу пов'язане з утворенням комплексів гумінової речовини – іони металу, одночасно відбувається зсув сорбційного процесу в кислу область, що доводить іонний механізм взаємодії. Експеримент показав, що максимальне зв'язування Pb(II) та Zn(II) у розчині з ГВ (ЧНТ) настає при рН 4–7, для ГВ (СПТ) – при рН 3.5–4. При рН 3.5–4 відбувається депротонування карбоксильних груп, які зв'язують іони металів, крім того, у цій галузі починає зростати розчинність ГВ, отже, збільшується концентрація потенційних лігандів у розчині. Потім при рН 5–7.5 відбувається поступове депротонування функціональних груп (фенольних), що залишилися, що веде до зростання комплексної здатності гуматів. Подальше зниження концентрації метал-гумінових комплексів обумовлено зростанням гідролізу іонів металів та випаданням в осад продуктів гідролізу. Внутрішньоконкомплексні сполуки гумінових речовин і катіонів металів в залежності від рН середовища набувають більшої рухливості. У їх освіті бере участь іонний чи координаційний зв'язок. У цьому випадку гідратна оболонка іона металу частково або повністю руйнується, і функціональні групи ліганду входять до координаційних позицій металу, замінюючи молекули води. Внаслідок великого набору донорних груп гумінові речовини є моно-, бі- або полідентатні

ліганди, реакція протікає за типом лігандного обміну. Для виявлення стадій процесу сорбції іонів металів на ГВ у різному діапазоні рН вивчено питома зв'язування іонів Pb(II) та Zn(II) у фазі розчину та у фазі осаду при початковій концентрації іонів металу 50 мкм/дм³. Питома зв'язування металу з відповідною фазою розраховували як відношення кількості металу, поглиненого ГВ у цій фазі (у розчині або осаді), до маси ГВ у розчині або осаді відповідно.

У системі, що містить іони свинцю, зв'язування ГВ з іонами Pb(II) відбувається в осаді, розчин збіднений катіонами свинцю, що пов'язано з випаданням в осад нерозчинних гуматів свинцю. Зі збільшенням рН сорбція зростає, для ГМК вона вища, ніж для вихідних ГВ. У цьому випадку відбувається не тільки заміщення водню карбоксильних груп на іони металу, розташованих на поверхні молекули ГВ, але і сорбція і седиментація іонів металу на нерозчинному гуматі, що вже утворився (вторинна сорбція). У присутності іонів цинку осад збіднений металом, сорбируемість катіонів металу на ГВ відбувається переважно у розчині з утворенням розчинних гуматів. Для вихідних ГВ сорбція у фазі розчину не залежить від зміни рН (зв'язування в кислій ділянці), іони цинку зв'язуються як з катіонною, так і з аніонною частиною поліосновних ГВ. Вуглеводні частини молекули ГВ сприяють псевдохелатування через взаємодію бічних ланцюгів при цьому зв'язування іонів цинку з простими функціональними групами, що містять кисень, здійснюється за типом іонного обміну і іонноковалентного механізму. Зв'язування іонів Zn(II) з ГМК у фазі розчину зростає із збільшенням рН, що пов'язано з додатковим депротонуванням фенольних гідроксилів.

У фазі осаду сорбція всім гумінових препаратів зростає зі зростанням рН і має приблизно однакові значення. Для ГМК зв'язування іонів цинку відбувається тільки в кислій ділянці, що може бути пов'язане зі здатністю катіонів цинку утворювати хелати (внутрішньокомплексні циклічні сполуки) з доступними фенольними гідроксилами та карбоксигрупами ГМК з утворенням чотирьох членних циклів.

Бібліографічний список

1. Олійник Л. П. Дослідження взаємодії гумінових кислот з іонами феруму, алюмінію, хрому //Вісник Національного університету "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їхзастосування". – 2017. – № 868. – С. 45–51.
2. О. П. Хохотва, О. І. Кондратенко, та К. О. Шкель, «Використання композиційного сорбенту цеоліт-гумінові кислоти для вилучення іонів міді з водних розчинів,» Вісник НТУ «ХП», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, № 18 (1190), с. 180-185, 2016.
3. В. П. Малін, В. М. Галімова та М. Д. Гомеля «Оцінка ефективності катіоніту КУ-2-8 при вилученні йонів міді з води в присутності йонів жорсткості,» Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті, № 2(19), с. 10-18, 2016.

Influence of pH of the environment on the binding of heavy metals by humic acids

K.E. Rudneva, I.V. Sinkevych

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

IRudneva Kateryna Yevgenivna, graduate student of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies., senior forensic expert of the NSC "ISE" named after Post Prof. M.S. Bokarius" e-mail: rudneva770@ukr.net

Iryna Valeriivna Sinkevych, professor of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies. e-mail: ivsaam@gmail.com

The solubility of humic substances and hematomelanic acids at different pH values does not depend on their origin. In the absence of metal ions, the maximum content of humic substances in the solution is at pH 4-5. A decrease in pH sharply reduces the solubility of humic substances, complete precipitation of humic substance macromolecules occurs at $\text{pH } 3 \pm 1$. In the presence of metal ions, the content of humic substances and hematomelanic acids in the solution decreases due to the formation of humic substance - metal ion complexes. The binding of humic substances with lead ions occurs in the precipitate phase due to the precipitation of insoluble lead humates, and with zinc ions mainly in the solution phase with the formation of soluble humates. Additional deprotonation of phenolic groups that are part of hematomelanic acids with increasing pH increases their binding capacity in the solution phase with respect to zinc ions.

Keywords: humic substances, hematomelanic acids, heavy metals, sorption, binding capacity, pH influence

УДК 662.74

EVALUATION OF THE SUITABILITY OF LIGNITE OF THE DNIPRO BASIN FOR THE PRODUCTION OF MONTAN WAX IN MODERN CONDITIONS. (DETERMINATION OF THE MINIMUM BITUMEN CONTENT IN BROWN COAL FOR COST-EFFECTIVE PRODUCTION.)

O. P. Belov¹

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" Educational and Research Institute of Chemical Technology and Engineering, 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine
PJSC "Tehenergo", 21/4 Shevchenko ave., Lviv, 79000, Ukraine*

¹ *Oleksandr Belov, student of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technology, Chief Specialist of PJSC Tehenergo, e-mail: al.p.belov@gmail.com*

The dependence of the internal rate of return (profitability) of investments in the construction of a plant for the complex processing of brown coal and the production of montan wax and fuel briquettes on the bitumen content and the productivity of the brown coal processing plant is studied. The ranges of enterprise productivity depending on the bitumen content in coal, at which the present value of montan wax allows to be competitive in the world market, are calculated.

Keywords: brown coal, bitumen-rich coal, montan wax, raw lignite wax, fossil vegetable wax, bitumen, profitability.

Brown coal mining in Ukraine has been going on for centuries and began in central Ukraine in the late 19th century. In the mid-20th century, the construction of a brown coal (lignite) complex began in Oleksandriya, where the largest known brown coal reserves were available at the time.

The coal of the Dnipro brown coal basin (Dnipro Basin) is humic, Eocene in age, and is a typical representative of low-rank solid fuels characterized by the following indicators high natural moisture content (W^r) in the range of 45-65%, on average 55-58 %; ash content (A^d) from 8 to 45%, on average 15-25%; high volatile matter yield ($V^{(daf)}$), from 60 to 72%; high sulfur content (S^d) from 2 to 4.8%; carbon content ($C^{(daf)}$) on average 65-70%; hydrogen ($H^{(daf)}$) - 5.3-6.6%; low calorific value

per working weight (Q^r) 7,5-9,2 MJ/kg; humic acid content ($H^{(daf)}$) - 55-75%; bitumen content ($B^{(d)}$) in coal of individual areas and blocks of deposits reaches 10-12% and more; semi-coking resin yield - up to 23%. [1]

The coal of the Dnipro Basin is divided into two classes: humite and humite-lithobiolite.. In turn, the classes are divided into four groups: dense, earthy, lignite, and ash varieties for humite. Herewith, humite-liptobiolite is divided only into earthy and dense. According to the areas of use, Dnipro coal is divided into four grades (two in each class) [2]: I - NS - suitable for direct combustion in furnaces; II - B - briquette coal, suitable for briquetting; III - E - extraction coal, suitable for extraction and production of montan wax; IV - P - semi-coking coal, suitable for production of liquid fuel. At the same time, the bitumen content per dry coal ($B^{(d)}$) increases with the transition from humite to humite-lipobiolite and in the genetic series with the increase in the degree of decomposition. Humite-liphobiolite coal has a higher bitumen yield, and is called "Bitumen A" in coal chemistry.

The component brown coal, which is separated during extraction with an organic solvent, Bitumen or "Bitumen A", as a consumer product, provided that its quality indicators are in accordance with Table 1 and the minimum content of resins and asphaltenes, is called Montanwachs (German) on the world market. In Ukraine, raw browncoal wax or lignite wax is a synonym for montan wax. Sometimes, montan wax is called ozokerite, but this name does not correspond to the nature of its origin.

Table.1

Typical properties of crude montan wax. [3]:

| Name of the indicator | Indicator. |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Acid number | 20-40 mg KOH/g |
| Saponification number | 70-120mg KOH/g |
| Iodine number | 30-45 gI ₂ /100g |
| Drop point | approx. 85 °C |
| Density (100 °C) | approx. 0.86 g/cm ³ |
| Thermal expansion (20-100 °C) | 18% |

Montan wax is a fossil vegetable wax. Comparable to natural waxes such as carnauba today, montan wax protected the leaves of palm trees in the Tertiary era from drying out and UV radiation. [3]

Montan wax, due to its properties, has been known on the market for more than a century, since Edgar von Boyen [4] managed to develop an industrial technology for extracting wax from bitumen-rich brown coal and started commercial production at several plants, including Riebeck'schen Montanwerke AG. At that time, coal with a bitumen content of more than 15% to 20% was considered suitable for wax production. Over time, expanding the scope of montan wax application, in the second half of the 20th century, its production grew both in Germany and in other countries where there are or were deposits of bitumen-containing brown coal, such as: USA, Czech Republic, China.

In Ukraine, brown coal was mainly used for fuel briquettes and small CHP plants (e.g., Oleksandria, Kropyvnytskyi). However, due to the coal's mineral composition, a small montan wax workshop was established in 1940. In 1959, the

Semenivsky Montan Wax Plant (SMWP) was built using German equipment from the Riebeck'schen Montanwerke AG plant, designed to produce 5000 tons of wax from 150–160k tons of coal annually. In practice, output peaked at 2500 tons and later dropped to 1500–1700 tons/year due to lower actual bitumen content in the coal than initially estimated and the absence of selective mining. Early geological methods lacked standardization, using various solvents, which affected data accuracy. Technological limitations and low-quality input further reduced efficiency. Despite this, under Soviet planning and integration with humate production, the plant became profitable, though economic return was not the priority. SMWP met only 20% of the USSR's montan wax demand but was recognized internationally for product quality. Since then, geological surveys began more accurate assessment of bitumen reserves, standardizing methods and shifting to toluene-based testing.

According to the assessment criteria adopted at SMWP, brown coal with $B^d \geq 6.5\%$ was considered bitumen-containing, and when calculating reserves, the onboard bitumen content (B^d) in the composition of energy raw materials is recommended to be 6.5-7%. At the same time, even now, in Germany, this standard is 10% or more.

For example, for the main coal mining enterprise, which in the 80s and 90s was the main raw material base for SMWP, according to Geoinform, B^d ranges from 2.7% to 11.7% with an average of 6.6% for the 1st coal seam and from 2.4% to 9.0% with an average of 6.0% for the 2nd. At the same time, the percentage of bitumen-rich coal in categories A+B+C1 in the entire open mine field is 42.9% (Table 2). [5] In the reserve areas of the same deposit, bitumen content values are either not shown at all or in a wide range from 1.3% to 14.5% with an average of 8.2%.

Table.2

Status of balance reserves at the coal deposit, OLEKSANDRIIA Geological and Industrial District:

| Name | Unit. | Status of inventories as of January 1, 2020 | | | |
|--|---------|---|-------|-------|--------|
| | | A | B | C1 | A+B+C1 |
| Ordinary coal | k.tons | 5674 | 10082 | 10980 | 26736 |
| Including bitumen-rich coal | k.tons | | 3503 | 7974 | 11477 |
| Bitumen | k.tons | | 109 | 268 | 377 |
| Brown coal consumption rate per ton of bitumen | ton/ton | | 32,14 | 29,75 | 30,44 |
| B^d | % | | 7.41% | 8.00% | 7.82% |

Analyzing the data – including Geoinform of Ukraine, domestic enterprise SMWP, leading global producer Romonta, and data from the USA and China — the objective was to assess the profitability and commercial viability of montan wax production from DniproBas brown coal under current market conditions. The analysis considered the following factors:

1. Minimum productivity assumed: 20 tons/hour (155.5k tons/year, option 1), or similar to SMWP. Maximum: 50 tons/hour (388.8k tons/year, option 2), or 73.5% of Romonta's.

2. Bitumen content range: 4–12%, with 2% increments.
3. Montan wax extraction rate: 70%.
4. Cost distribution: 50:50% across products in integrated coal processing.
5. Production process includes: crude coal prep, drying, extraction/distillation, solvent removal, briquetting, partial combustion for plant energy needs.
6. Montan wax price: USD 2000/ton EXW; briquette price varies with calorific value.
7. Brown coal price not less than projected open-pit mining cost.
8. Minimum IRR: 10% (pre-inflation).
9. Discount rate: 10%.
10. Constant price basis; inflation excluded.
11. Tax, labor, and other standards per Ukraine's H1 2025.
12. Project horizon: 20 years (2 for construction).
13. Present value calculated via discounted cash flow of the wax and briquette (LCOMW and LCOB), similar to Ukrainian brown Coal Industry Master Plan or similar to LCOE; equipment depreciation excluded as depreciation is not an expense and is a free cash flow [6]

The feasibility was determined by two main criteria: IRR => 10%. LCOMW <= 2000 USD/ton.

The calculation results are summarized in Table 3 and shown graphically in Figures 1 and 2.

Table.3

Consolidated calculation data

| Name | Units | Percentage of bitumen in coal, V | | | | |
|--------------------------------------|-------|----------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | 4% | 6% | 8% | 10% | 12% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Volume of montan wax production | tons | <u>1 916,0</u> | <u>2 874,0</u> | <u>3 832,0</u> | <u>4 790,0</u> | <u>5 748,0</u> |
| | | 4 790,0 | 7 185,0 | 9 580,0 | 11975,0 | 14370,0 |
| Cost price of montan wax | USD/t | <u>2 559,3</u> | <u>1 706,3</u> | <u>1 279,8</u> | <u>1 023,9</u> | <u>853,3</u> |
| | | 1 627,7 | 1 085,2 | 814,0 | 651,3 | 542,8 |
| Levelized cost of montan wax (LCOMW) | USD/t | <u>3 384,5</u> | <u>2 256,5</u> | <u>1 692,4</u> | <u>1 354,0</u> | <u>1 128,4</u> |
| | | 2 453,0 | 1 635,4 | 1 226,6 | 981,4 | 817,9 |
| Volume of briquette production | t.t. | <u>55,9</u> | <u>54,5</u> | <u>53,1</u> | <u>51,7</u> | <u>50,3</u> |
| | | 139,8 | 136,3 | 132,9 | 129,3 | 125,7 |
| Cost price of the briquette | USD/t | <u>85,5</u> | <u>87,7</u> | <u>90,0</u> | <u>92,4</u> | <u>95,1</u> |
| | | 53,6 | 54,9 | 56,4 | 57,9 | 59,6 |
| Levelized cost of briquette (LCOB) | USD/t | <u>113,8</u> | <u>116,7</u> | <u>119,7</u> | <u>123,0</u> | <u>126,5</u> |
| | | 81,9 | 83,9 | 86,1 | 88,5 | 91,0 |
| EBITDA margin | % | <u>4%</u> | <u>23%</u> | <u>42%</u> | <u>61%</u> | <u>80%</u> |
| | | 73% | 105% | 136% | 168% | 200% |
| Return on sales as a | % | <u>-4%</u> | <u>11%</u> | <u>25%</u> | <u>39%</u> | <u>54%</u> |

| | | | | | | |
|---|-------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| percentage of net profit ROS | | 42% | 65% | 88% | 110% | 133% |
| Net present value NPV | million USD | -250,4 -241,2 | -177,3 -58,5 | -104,3 124,2 | -31,2 306,9 | 41,9 489,6 |
| Internal Rate of Return, IRR | % | - -1,3% | - 7,8% | -2,7% 14,1% | 7,0% 19,3% | 13,5% 23,8% |
| Discounted payback period, DPBP | years | - - | - - | - 16,2 | - 13,0 | 16,7 11,0 |
| Simple payback period | years | | 19,0 8,5 | 11,6 7,0 | 8,7 6,1 | 7,1 5,4 |
| Rate of return on discounted costs (PI) | | 0,1 0,8 | 0,5 1,2 | 0,8 1,6 | 1,2 1,9 | 1,5 2,3 |

Note: The numerator for the plant capacity is 20 tons per hour of dry coal. The denominator is 50 tons per hour of dry coal.

Under current conditions, the SMWP analog achieves IRR >10% only with bitumen content $\geq 11\%$. At 7% (option 1), LCOMW reaches \$2000 and investment is recoverable, but LCOV (\$120/ton) exceeds the sales price by 20%. Option 2 allows IRR of 7.8% with B=6%, and >6.5% makes production economically viable. Measures from [6] and selective mining can restore integrated brown coal processing in Ukraine, especially in the Oleksandriya region.

Chart 1

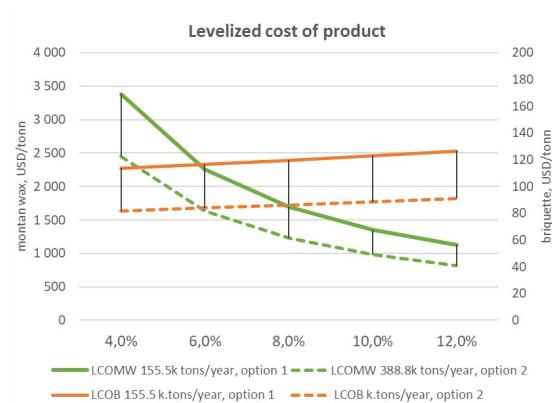
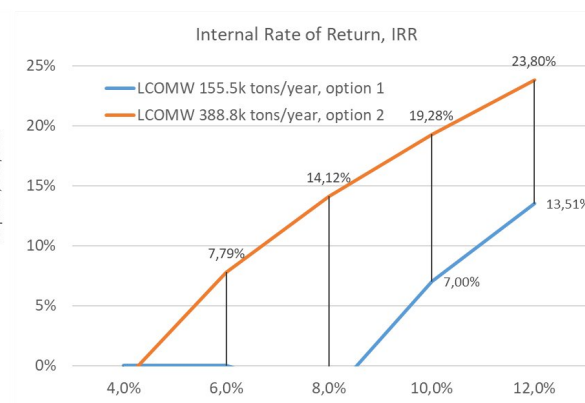


Chart 2



Bibliographic list

1. Bielov, O., Shustov, O., Adamchuk, A., & Hladun, O. (2018). Complex Processing of Brown Coal in Ukraine: History, Experience, Practice, Prospects. *Solid State Phenomena*, 277, 251-268. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.277.251>. <https://www.scientific.net/SSP.277.251>
2. Vergelska N. The current state of classification of brown coal of the Dnipro Basin / Vergelska N. // *IGN NAS of Ukraine - UDC 553.96.001.33(477.4)*
3. Ernst J. Krendlinger, Uwe H. Wolfmeier (21 November 2022) *Natural and Synthetic Waxes: Origin, Production, Technology and Applications*, pages: 167-208,

4. Romonta GMBH <https://www.romonta.de/en/company.php>

5. The State Research and Development Enterprise "State Geological Information Fund of Ukraine" (Geoinform of Ukraine) <https://geoinf.kiev.ua/wp/index-eng.html>

6. O.O. Shustov, A. V. Pavlychenko, O. P. Bielov, A. A. Adamchuk, O. O. Borysovska (2021) Calculation of the overburden ratio by the method of financial and mathematical averaged costs. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 5, 30-36. <https://doi.org/10.33271/nvngu/2021-5/030>

УДК 665.6

SOME TECHNOLOGICAL ASPECTS OF OBTAINING RAW MOUNTAIN WAX

Inna Lavrova¹, Mukhailo Hrubnyk², Volodymyr Hrubnyk³.

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 61002, Kharkiv, Kyrpichova St., 2,

¹*Lavrova Inna, deputy director of the Institute of Chemical Technologies and Engineering of the NTU "Khpy", professor of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, e-mail: Inna.Lavrova@khp.edu.ua*

²*Hrubnyk Mukhailo, graduate student of the Department of Organic Synthesis and Pharmaceutical Technologies NTU "Khpy"*

³*Hrubnyk Volodymyr, student of group HT-323 of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies NTU "Khpy"*

Methods of extractive processing of low-metamorphosed coal of Ukraine were studied in order to determine the optimal technological regime and the selection of solvents was carried out.

Keywords: bituminous coal, rock wax, extractor, alkylation

Mountain wax has a number of valuable properties (moisture and acid resistance, low electrical conductivity, etc.) and is an indispensable component in the manufacture of polishing and protective compositions for various coatings, in cosmetics, medicine, in the paper, leather industry, and many other areas [1].

Raw mountain wax (bitumen A) is essentially a complex mixture of natural waxes and wax resins. It is obtained by extraction with organic solvents from bituminous brown coal [2]. For this purpose, gasoline, alcohol-benzene mixture, pure benzene, hexane and other solvents are used. For acceptable economic efficiency of the process, the raw material must have a bituminous content above 6.5%. Among domestic brown coal deposits, the Alexandria brown coal meets these requirements. Its coal was the subject of our study. Raw material characteristics:

- moisture content in brown coal - 17%;
- bitumen yield from dry coal - 8.2%;
- coal fractional composition - 0.2 - 2.5 mm;
- wax yield from the resource - 84%.

Extraction was carried out according to the classical scheme in the Graefe extractor. But much more interesting is the extraction with preliminary alcohol alkylation. The coal sample was processed at the boiling point of the reaction mass

with a mixture of hydrocarbon solvents and alcohol at a volume ratio of 1:2 in an acidified solution. After completion of the process, the reaction mass was filtered.

De-resined wax in hydrocarbon solvents and resins in methanol were isolated from the liquid phase, separated in a separatory funnel, settling it from the resin extract in alcohol. Then liquid hydrocarbons were distilled from the wax solution, the residue was dried, and the target product was obtained.

During the processing, the main part of both unchanged extractive substances and the products of the reaction of alcohol with the organic mass of solid fossil fuel passes into the solution. Alcohol promotes esterification of fatty carboxylic acids and transesterification of esters of high molecular weight, thereby increasing the yield of wax. It also extracts resins from the liquid phase of the wax solution in hydrocarbon solvents. During the process, the resins pass into the alcohol phase, and the wax into the hydrocarbon solvent phase. Hexane and gasoline fraction have proven to be the best solvents. Alcohol - isoamyl.

When processing the research results, an intensifying effect of alkylation on increasing the yield of wax fractions from brown coal was established. This method made it possible to almost double the yield of extractable substances.

List of references:

1. Гірський віск // Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. — Д. : Донбас, 2004. — Т. 1 : А — К. — С. 284.
2. В. І. Саранчук, М. О. Ільяшов, В. В. Ошовський, В. С. Білецький. Хімія і фізика горючих копалин. — Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. — с. 600.

СЕКЦІЯ II
НАФТОПЕРЕРОБКА І НАФТОХІМІЯ,
ХІМОТОЛОГІЯ ПАЛЬНО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 665.662.4

НОВІ КОМПОЗИЦІЇ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ ДЛЯ ЗНЕВОДНЕННЯ
ВАЖКИХ НАФТ

М. М. Шищак¹, П. І. Топільницький²

Національний університет "Львівська політехніка", 79013 м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, Україна

¹*Шищак Максим Миронович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти і газу, e-mail: maksym.m.shyshchak@lpnu.ua*

²*Топільницький Петро Іванович, канд. техн. наук, доценткафедри хімічної технології переробки нафти і газу, e-mail: petro.i.topilnytskyi@lpnu.ua*

Створено нові деемульгуючі композиції на основі комерційних деемульгаторів Dissolvan (Clariant, Швейцарія) та визначено їх ефективність в процесі зневоднення важких нафт українських родовищ. Встановлено, що ступінь зневоднення досліджуваних нафт при використанні розроблених композицій коливається від ~40% до 94,5%.

Ключові слова: *деемульгатор, важка нафта, зневоднення.*

У зв'язку із зростаючою потребою України в нафтовій сировині і розширенням сировинної бази, дослідження важких нафт є надзвичайно актуальними. Важкі нафти Орховицького, Бугруватського і Яблунівського родовищ містять від 4 до 16 % мас. води, що створює ряд проблем при їх видобутку, транспортуванні та подальшій переробці [1]. Відсутність хоча б мінімально необхідного комплексу досліджень цих нафт унеможлиблює вибір оптимального способу їх зневоднення.

Незважаючи на велику кількість і різноманітність сполук, які використовують як ДЕ, розробка ефективних деемульгаторів все ще є предметом активних досліджень [2]. Останніми роками проводяться інтенсивні роботи з підвищення ефективності деемульгаторів, одним із способів яких є отримання їх модифікацій.

Приймаючи до уваги вищезазначене, на основі серії комерційно доступних деемульгаторів марки Dissolvan (Clariant, Швейцарія) були розроблені нові композиції та визначено їх ефективність в процесі зневоднення важких нафт українських родовищ.

Для приготування композицій використовували деемульгатори різної хімічної природи в кількості від 5 до 40 % мас., з різним співвідношенням компонентів. Як розчинник використовували сольвент та ізопропіловий спирт. Для покращення дозування деемульгатора готували його 5% розчин у воді.

До 100 мл кожного досліджуваного зразка нафти додавали 0,2 мл розчину композиції. Для підвищення ефективності зневоднення і зменшення витрати деемульгатора до суміші додавали також 30% важкого газового газойлю. Суміш нагрівали до 60 °С, перемішували протягом 15 с і залишали

відстоюватись на 3–5 год. Ефективність зневоднення нафтової емульсії визначали за співвідношенням кількості води в нафті після додавання деемульгатора до кількості води у вихідній нафтовій емульсії. Залишковий вміст води у вихідній емульсії та зневодненій нафті визначали методом Діна-Старка.

За результатами експериментів встановлено, що ступінь зневоднення всіх досліджуваних нафт при використанні розроблених композицій коливається від ~40% до 94,5%, залежно від складу композиції, співвідношення компонентів у ній, а також від початкового вмісту води у самій нафті. Найвищий ступінь зневоднення, який становив 94,5%, виявлено для нафти Бугруватського родовища (початковий вміст води 16% мас.) при використанні композиції, яка складається з Д-3245 (6 % мас.), Д-4411 (40 % мас.), Д-5252 (5 % мас.), Д-4064 (15 % мас.), сольвенту (39 % мас.) та ізопропанолу (10 % мас.). Композиція зазначеного складу виявилась найефективнішою і для інших нафт. При її використанні ступінь зневоднення Орховицької нафти становив 93,1 %, а суміші нафт Яблунівського родовища – 93,8 %.

На думку авторів, висока ефективність розробленої композиції зумовлена її хорошими гідрофобно-гідрофільними властивостями за рахунок присутності оксиетильованих і оксипропільованих блокполімерів та оптимального співвідношення компонентів.

Одержані результати можуть бути корисними при розробленні комплексу заходів щодо раціонального транспортування та шляхів подальшої переробки важких нафт.

Бібліографічний список

1. Topilnytskyy P., Shyshchak M., Skorokhoda V., Torskyi V. Demulsification methods for heavy crude oil emulsions. A review. *Chem. Chem. Technol.* 2024. Vol. 18, No. 2, P. 270–283.
2. Acosta M., Reyes L., Cruz J. C., Pradilla D. Demulsification of Colombian heavy crude oil (W/O) emulsions: insights into the instability mechanisms, chemical structure, and performance of different commercial demulsifiers. *Energy & Fuels.* 2020. Vol. 34. P. 5665-5678.

New demulsifier compositions for dewatering heavy oils

Maksym Shyshchak, postgraduate student, Petro Topilnytskyy, PhD in Technical Sciences,
(Lviv Polytechnic National University)

New demulsifying compositions based on Dissolvan (Clariant, Switzerland) commercial demulsifiers were created and their effectiveness in the dewatering process of heavy oils from Ukrainian fields was determined. It was found that when using the developed compositions the degree of dewatering of oils under study ranges from ~40% to 94.5%.

Keywords: demulsifier, heavy oil, dehydration.

ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ДЕПРЕСОРНИХ ДОДАТКІВ ДЛЯ ВИСОКОПАРАФІНИСТИХ НАФТ ЗАХІДНОГО РЕГІОНУ УКРАЇНИО. М. Шищак¹, П. І. Топільницький²

Національний університет "Львівська політехніка", 79013 м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, Україна

¹Шищак Олег Миронович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти і газу, e-mail: oleh.m.shyshchak@lpnu.ua

²Топільницький Петро Іванович, канд. техн. наук, доцент кафедри хімічної технології переробки нафти і газу, e-mail: petro.i.topilnytskyi@lpnu.ua

Визначено депресорну ефективність комерційних додатків марки Dodiflow для високопарафінистих нафт Долинського і Бориславського родовищ. Встановлено, що найвищу ефективність виявляють депресори Dodiflow 5236 і Dodiflow 5773. За їх витрати 300 ррт температура застигання Долинської і Бориславської нафти знижується до -2°C з $+19^{\circ}\text{C}$ і $+17^{\circ}\text{C}$, відповідно.

Ключові слова: трубопровід, високопарафіниста нафта, текучість, депресорні додатки.

Нафти, які видобувають у Західному регіоні України, характеризуються високим вмістом парафінів, що створює проблеми при їх видобуванні і транспортуванні, особливо у холодну пору року. Оскільки витрати на технічне обслуговування ремонту та усунення несправностей транспортних ліній є дуже високими, вирішення проблем, пов'язаних із забезпеченням потоку, стає критичним у нафтовій промисловості не тільки України, але й усього світу [1]. Для вирішення проблем, пов'язаних із транспортабельними властивостями таких нафт, найбільш економічно доцільним способом є використання депресорних додатків (депресорів), які перешкоджають утворенню в нафті просторової кристалічної решітки парафіну і, як наслідок, знижують температуру застигання і покращують текучість нафти. Підбір оптимальних додатків для кожного конкретного випадку є складним завданням, яке вимагає досліджень і експериментів [2].

З цією метою були проведені дослідження ефективності ряду комерційних депресорів марки Dodiflow (фірма Clariant, Швейцарія) на зразках товарної нафти Долинського і Бориславського родовищ. Досліджувані нафти мають високі значення температур застигання ($+19^{\circ}\text{C}$ і $+17^{\circ}\text{C}$, відповідно). Вміст парафінових вуглеводнів становить 9,1–9,5 % мас. з температурою плавлення парафіну 52–53 °C. Нафти також відзначаються достатньо високим вмістом смол і невисоким вмістом сірки.

Ефективність депресорних додатків визначалась наступним чином. Пробу нафти в кількості 50 мл нагрівали до температури, за якої розплавляються парафіни (в даному випадку 55°C), і додавали депресор, розчинений у сольвенті в кількості, перерахованій на концентрат. Визначали температуру застигання нафти без депресора і з додаванням досліджуваних додатків. Для визначення

стабільності нафти при зберіганні для тих зразків нафти з депресором, які показали найкращі результати, через 20 днів повторно визначали температуру застигання.

У ході проведення досліджень встановлено, що при додаванні досліджуваних депресорних додатків Dodiflow в кількості 500–1000 ppm відбувається зниження температури застигання для обох нафт. Найкращий ефект виявили депресори Dodiflow 5236 (розгалужений полімер) і Dodiflow 5773 (кополімер вінілацетату та етилену). При їх застосуванні температура застигання знизилась з +19 до -2 °С для Долинської нафти і з +17 до -2 °С для Бориславської нафти. Для існуючих в Західному регіоні трубопроводів температура нафти в кінці маршруту не повинна бути вищою за +10 °С. Додатки Dodiflow 5236 і Dodiflow 5773 знижують температуру застигання до необхідного рівня навіть за витрати 300 ppm.

Температура застигання зразків нафти з додаванням 1000 ppm депресора після зберігання протягом 20 днів зменшилась на 2-3 °С навіть без повторного попереднього нагрівання.

Отже, на основі проведених експериментів було визначено, що найбільшу депресорну ефективність для високопарафіністих нафт Долинського і Бориславського родовищ виявляють додатки Dodiflow 5236 і Dodiflow 5773. Їх оптимальна концентрація становить 300 ppm.

Бібліографічний список

1. Kumar A. Perspectives of flow assurance problems in oil and gas production: a mini-review. *Energy Fuels*. 2023. Vol. 37, No. 12, P. 8142-8159.
2. Topilnytskyy P., Shyshchak O., Tkachuk V., Palianytsia L., Chupashko O. Advanced research on the production, transportation and processing of high waxy oil. A review. *Chemistry & Chemical Technology*. 2024. Vol. 18, No. 2. P. 258-269.

Determination of the effectiveness of the depressant additives for high waxy oils from the Western region of Ukraine

Oleh Shyshchak, postgraduate student, Petro Topilnytskyy, PhD in Technical Sciences, (Lviv Polytechnic National University)

The depressor efficiency of commercial Dodiflow additives for high waxy oils of the Dolyna and Boryslav fields was determined. It was found that Dodiflow 5236 and Dodiflow 5773 depressants exhibit the highest efficiency. At their consumption rate of 300 ppm, the pour point of Dolyna and Boryslav oils is reduced to -2°C from +19°C and +17°C, respectively.

Keywords: pipeline, high waxy oil, fluidity, depressant additives.

УДК 665.63.048

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИЩИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ ЯЛОВИЧОГО ЖИРУ ЯК ІНГІБІТОРА КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

О. О. Романчук¹, П. І. Топільницький², В. В. Романчук³

Національний університет "Львівська політехніка", 79013 м. Львів, вул. Степана Бандери, 12, Україна

¹Романчук Олександр Олександрович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти і газу, e-mail: oleksandr.o.romanchuk@lpnu.ua

²Топільницький Петро Іванович, канд. техн. наук, доцент кафедри хімічної технології переробки нафти і газу, e-mail: petro.i.topilnytskyi@lpnu.ua

³Романчук Вікторія Володимирівна, канд. техн. наук, асистент кафедри хімічної технології переробки нафти і газу, e-mail: viktorii.v.romanchuk@lpnu.ua

Наводяться умови синтезу нового інгібітора корозії з дистильованих вищих кислот яловичого жиру, а також порівняльні дослідження захисного ефекту даного інгібітору корозії, у порівнянні з відомими, які використовуються на сучасних нафтопереробних заводах. Встановлено, що синтезований інгібітор корозії проявляє захисні властивості на рівні 95-99 % в середовищі мінералізованої води та нафтопродукту.

Ключові слова: корозія, екологічні інгібітори корозії, корозія в нафтогазовій промисловості

Найбільшу частину у світовому виробництві інгібіторів корозії складають аміді (діаміді), аміни, імідазолінові основи та їх суміші, які є основою більшості сучасних інгібіторів корозії. Інгібітор повинен забезпечувати максимум захисної дії при досить малій концентрації; бути технологічними (не порушувати нормальний технологічний режим роботи установки, не погіршувати якість продуктів і роботу каталізаторів вторинних процесів). Інгібітори повинні бути економічними; стійкими до окиснення і відновлення; не робити токсичного впливу на обслуговуючий персонал і не створювати загрози забруднення навколишнього середовища. Доцільна розробка таких інгібіторів, які би вироблялись з органічної відновлювальної сировини, скоротили існуючий дефіцит на ринку інгібіторів, розширили вітчизняну сировинну базу, вирішували питання імпортозаміщення [1-2].

Мета даного дослідження – синтезувати інгібітори корозії з вищих дистильованих жирних кислот яловичого жиру та амінів та порівняти інгібуючі властивості синтезованого інгібітора з відомими інгібіторами корозії світових виробників, які використовуються в нафтопереробці.

Для досліджень та виявлення інгібіторного ефекту синтезували інгібітори корозії на основі вищих дистильованих жирних кислот (ВДЖК), отриманих з яловичого жиру, та амінів. При взаємодії дистильованих вищих жирних кислот яловичого жиру з амінами одержуються аміді, які можуть бути використані як інгібітори корозії. Щоб одержати такий азотовмісний інгібітор ВДЖК змішували з диетаноламіном, діаміноетилом. ВДЖК завантажували у трьохгорлу колбу, додавали розраховану кількість диетаноламіну або діаміноетанолу та перемішували. Колбу ставили на нагрівальний пристрій і піднімали температуру до заданої величини. При заданій температурі та перемішуванні суміш витримували до 3 годин. Для порівняльних досліджень взято інгібітори корозії виробництва Chimes (Італія), SUEZ (Франція), Clariant (Швейцарія), Nalco (США) та ТОВ «Барва» (Україна).

Визначення ефективності інгібіторів проводили гравіметричним методом, який полягає у визначенні втрати маси металевої пластинки в середовищі з інгібітором та без нього. Захисну дію синтезованих інгібіторів

досліджували на зразку сталі Ст20 при температурах 50, 60, 70 °С. Витрата становила 0,65 мл на 300 мл середовища (100 ppm).

Інгібітори корозії на основі жирних кислот продемонстрували антикорозійну активність до 99% у мінералізованих середовищах при температурах до 70°C. Найвищі результати спостерігалися для зразка з співвідношенням ВДЖК:амін 72:28 при температурі 50-70 °С, синтезований при температурі 140 °С. При порівнянні синтезованих інгібіторів з інгібіторами відомих виробників встановлено, що синтезований інгібітор на основі ВДЖК проявив вищий захисний ефект у порівнянні з відомими і був наближений до дії інгібітора швейцарської компанії Clariant на рівні 95,8-99,2 %.

Це дослідження підкреслює перспективність використання інгібіторів на основі органічної сировини в промисловості, що сприяє розвитку стійких технологій і відповідності екологічним вимогам.

Бібліографічний список

1. Topilnytskyy P., Romanchuk V., Yarmola T. Production of Corrosion Inhibitors for Oil Refining Equipment Using Natural Components. *Chem. Chem. Tech.* 2018. Vol.12, P.400–404.

2. Solmaz R., Salc A., Dursun Y.A., Kardaş G. A comprehensive study on the adsorption, corrosion inhibition efficiency and stability of acriflavine on mild steel in 1 M HCl solution. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects.* 2023. Vol. 674 (2):131908.

Study on higher fatty acids of beef fat as a corrosion inhibitor for carbon steel

Oleksandr Romanchuk, postgraduate student, Petro Topilnytskyy, PhD in Technical Sciences, Viktoria Romanchuk, PhD in Technical Sciences (Lviv Polytechnic National University)

The conditions for the synthesis of a new corrosion inhibitor from distilled higher acids of beef fat are given, as well as comparative studies of the protective effect of this corrosion inhibitor, in comparison with the known ones used at modern oil refineries. It was established that the synthesized corrosion inhibitor exhibits high protective properties in the environment of mineralized water and oil product.

Key words: corrosion, environmental corrosion inhibitors, corrosion in the oil and gas industry

УДК 665.775:625.85

ПЕРСПЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ТА МОДИФІКУВАННЯ БІТУМНИХ В'ЯЖУЧИХ ДЛЯ ДОРОЖНЬОГО БУДІВНИЦТВА

М. О. Сіробаба¹, П. В. Карножицький²

Сіробаба Мирон Олександрович, аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, email: myron.serobaba2506@gmail.com

Карножицький Павло Володимирович, канд. тех. наук, доцент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, email: labvtii@gmail.com

Досліджено сучасні технології одержання та модифікування дорожніх бітумів і перспективні напрямки хімічної модифікації бітумів із застосуванням доступних в Україні реагентів.

Ключові слова: бітум, нафтові залишки, окиснення, вакуумна дистиляція, модифікування, дорожнє будівництво.

Бітум застосовують у більш ніж двох сотнях видах діяльності. Більшість бітумів знаходять використання в дорожній індустрії та покрівельному будівництві. Відомо також, що більш ніж 90 % загальної мережі доріг складається з бітумних покриттів.

За інформацією Bitumen Market [2], у 2022 році глобальний ринок бітуму становив приблизно 103,94 млрд доларів США, і за прогнозами до 2030 року він зросте до близько 146,21 млрд доларів США з середньорічним темпом зростання 4,36%.

Зазвичай для одержання бітуму використовуються залишки від переробки нафти після таких процесів [1]: вакуумної дистиляції нафти (гудрони), термічних процесів (важкі газойлі коксування), термokatалітичних процесів (важкі газойлі каталітичного крекінгу та гідрокрекінгу), деасфальтизації (асфальти) і процесів селективної екстракції (екстракти). Одним з найбільш поширених методів отримання дорожніх бітумів є метод глибокої вакуумної дистиляції нафтових залишків. У країнах з підвищеними вимогами до якості дорожніх бітумів, наприклад у США, цей метод є одним з основних.

Нафтові залишки вторинних процесів та екстракти після селективного очищення зазвичай змішують, після чого направляють на глибоку вакуумну дистиляцію для вилучення легких компонентів. Частка такої вторинної сировини у загальному виробництві бітумів є незначною. Вакуумну дистиляцію проводять за температури 350-425 °C і вакууму 10-100 мм рт. ст., що еквівалентно температурі понад 535 °C при атмосферному тиску [1], [8].

Властивості одержаних вакуумних нафтових залишків можуть змінюватися (модифікуватися) завдяки процесу деасфальтизації розчинниками, зокрема процесом ROSE (Residuum Oil Supercritical Extraction)[7]. В якості розчинників, як правило, використовують низькомолекулярні алкани — пропан, бутан, ізобутан, пентан та інші. Бітуми, отримані таким методом, мають підвищений вміст асфальтенів, завдяки чому стають більш жорсткими. Ці матеріали потім змішують із традиційними дистиляційними бітумами, що дозволяє збільшити їхню жорсткість (знижуючи значення penetрації П25 та підвищуючи температуру розм'якшення ТР) [1].

Широко відомий сучасний процес легкого окиснення нафтових залишків – BITUROX® [3], [4]. Цей процес проводять у реакторах безперервної дії, що забезпечує високу однорідність кінцевого продукту. Повітряно-ректифіковані бітуми рекомендовані для подальшого модифікування полімерами [1].

Технологія отримання окиснених бітумів передбачає застосування періодичних реакторів, у яких нафтові залишки окиснюють киснем повітря при температурах 204–260 °C, з подачею повітря 2–6 м³/(м²·хв.) та тривалістю до 12 годин. З технологічної точки зору такий реактор простіший, ніж BITUROX®. В

процесі окиснення відбуваються реакції дегідрування, деалкілування, окиснювальної полімеризації, поліконденсації та крекінгу з подальшою конденсацією його продуктів. Основна частина кисню повітря витрачається на утворення води та CO_2 , а менша частина — на утворення органічних кисневмісних сполук [1], [4].

Бітуми, отримані у різних процесах (дистиляції, окиснення та деасфальтизації), змішують з метою одержання марок з необхідними властивостями. Такі бітуми називають компаундовані. Понад 95% речовин, які містяться у бітумах ніколи не були виділені чи ідентифіковані. Бітум містить велику кількість речовин, які відрізняються за полярністю та молекулярним масовим розподілом. Найбільш типовою хімічною властивістю бітуму є його гетерогенність, особливо унікальне поєднання великої кількості схожих, але все ж різних молекул, що робить безглуздим опис бітуму однією або декількома «типовими» середніми молекулами. Елементний аналіз показує, що склад бітуму в першу чергу визначається джерелом сирової нафти, і важко дати конкретне географічне узагальнення (багато постачальників також змішують бітуми з різних джерел). Це було показано в широкому дослідженні SHRP 2. Виходячи з цього, основними складовими бітуму є вуглець, вміст якого коливається від 80 до 88 % мас. і водень 8-11 % мас. Крім того, присутні гетероатоми та атоми перехідних металів (головним чином ванадій та нікелю): сірка – до 9 % мас., азот – до 2 % мас., кисень – до 2 % мас., ванадій – до 2000 ppm, нікель – до 200 ppm. Аналіз сучасного стану виробництва якісних в'язучих матеріалів для дорожнього будівництва показав, що основними процесами їх одержання є глибока вакуумна дистиляція чи окиснення нафтових залишків (гудронів) на нафтопереробних заводах, із подальшим їх модифікуванням полімерами. Модифікування бітумів полімерами може проводитися як на нафтопереробному заводі, так і на підприємствах дорожньої галузі. Основними недоліками застосування дистиляційних та окиснених бітумів є низька теплостійкість та погана зчеплюваність (адгезія) їх із традиційними кислими мінеральними наповнювачами, що, відповідно, спричиняє утворення колій та розтріскування асфальтобетонних покриттів із використанням таких в'язучих матеріалів, що у свою чергу зменшує термін експлуатації таких покриттів. Для вирішення цих проблем проводять модифікування дистиляційних та окиснених бітумів полімерами, як правило, це відходи переробки пластмас (PE, PP, PET та інші) та спеціально синтезовані для цього блок-кополімери типу стирол-бутадієн-стиролу (SBS). Дорожні покриття, із використанням бітумів модифікованих полімерами, є набагато стійкіші до деформацій і розтріскувань, спричинених рухом автомобільного транспорту, у порівнянні із немодифікованими бітумами. Але більшість полімерів, які використовуються для модифікування бітумів є погано сумісними з ними, що спричиняє розшарування БПС при їх довготривалому зберіганні за високих температур. Також слід відзначити, що більшість добавок є імпортованими, Україна практично їх не виробляє, що спричиняє їх високу вартість на нашому ринку. Відомо, що хімічне модифікування нафтових залишків (гудронів) і

бітумів, з метою одержання якісних в'язучих матеріалів, для дорожнього будівництва є мало вивченим, у порівнянні із фізичним модифікуванням полімерами. Але перевагою цього процесу є те, що хімічна взаємодія у системі гудрон (бітум) – модифікатор дозволила би отримати в'язучі матеріали з необхідними властивостями (теплостійкістю, адгезією із мінеральними наповнювачами асфальтобетонів, стійкістю до розшарування при зберіганні). У своїй роботі «Основи технологій хімічного модифікування нафтових залишків і бітумів» Гунька В.М. запропонував використовувати наступні модифікатори, які здатні хімічно реагувати із нафтовими залишками і бітумами [6]: термореактивний олігомер – фенолформальдегідні смоли, поліетиленгліколі і низькомолекулярні органічні сполуки – формальдегід і МА. Фенолформальдегідні смоли одержані із «чистого» фенолу є дороговартісними для застосування у великотоннажних процесах одержання в'язучих для асфальтобетонів. На коксохімічних підприємствах України, у значних кількостях, ректифікацією КВС отримують фенольну фракцію (фракція 170-220 °С), що містить феноли (в основному фенол та крезолі). Цю фракцію, як правило, використовують нераціонально – як компонент котельного палива безпосередньо на коксохімічному заводі або експортують закордон. Існує думка, що раціональніше її використовувати для одержання вітчизняного термореактивного модифікатора (фенол-крезол-формальдегідних смол) дорожніх бітумів методом поліконденсації фенолів з формальдегідом. Також дешевим і доступним на ринку України є 37 %-вий водний розчин формальдегіду (формалін), який здатний за певних умов вступати у реакції кополіконденсації із ароматичними сполуками (особливо гетероатомними). Велика кількість таких гетероатомних висококонденсованих аренів (смоли та асфальтени) міститься у нафтових залишках (гудронах) і дистиляційних та окиснених бітумах. Модифікування нафтових залишків і бітумів формальдегідом дозволило би отримати більш зшиті і конденсовані структури, що дозволило би одержати продукти – бітумні матеріали із необхідними пенетрацією та температурою розм'якшення. Також доступним і недорогим (у порівнянні із промисловими добавками до бітумів) на нашому ринку є МА, який, як відомо, може хімічно реагувати із нафтовими залишками і бітумами з одержанням в'язучих із покращеними властивостями. Така взаємодія між бітумами і МА уже вивчалася іншими дослідниками, але хімічне модифікування бітумів і нафтових залишків (гудронів) українського виробництва не вивчали. Також запропоновано використання малеїнізованих гудронів і бітумів, як основи для отримання бітумних матеріалів з необхідними властивостями (наприклад еластичності і стійкості до розшарування при зберіганні), внаслідок хімічної взаємодії ангідридної групи малеїнізованого бітуму із функційними олігомерами – ПЕГ. Структурний висококонденсований ароматичний гетероатомний фрагмент бітум–МА надає більшої теплостійкості, ланцюг ПЕГ – еластичності одержаній БПС, а в комплексі композиція бітум–МА–ПЕГ є стійкою до розшарування при довготривалому зберіганні зависоких температур.

Бібліографічний список

1. Asphalt Institute and Eurobitume. (2015). The bitumen industry – a global perspective: production, chemistry, use, specification, and occupational exposure. Third edition.
2. Bitumen Market. (2022). Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2022-2030. Precedence Research. URL: <https://www.precedenceresearch.com/bitumen-market>.
3. Biturox. <https://www.biturox.com>
4. Błażejowski, K. & Wójcik-Wiśniewska, M. (2017). Bitumen Handbook. Poland: ORLEN Asphalt.
5. Eurobitume. (2011). Physical differentiation between air-rectified and oxidised bitumens. [http://www.materialedge.co.uk/docs/Differentiating-air-rectified-and-oxidised-bitumens_0\[1\].pdf](http://www.materialedge.co.uk/docs/Differentiating-air-rectified-and-oxidised-bitumens_0[1].pdf)
6. Gunka, V., Hrynychuk, Y., Demchuk, Y., Donchenko, M., Prysiachnyi, Y., Reutsky, V., & Astakhova, O. (2023). Production of Bitumen Modified with Low-Molecular Organic Compounds from Petroleum Residues. 7. Study of the Structure of Formaldehyde Modified Tars. Chem. Chem. Technol, 17, 211-220.
7. Residuum Oil Supercritical Extraction. (2015). https://www.kbr.com/sites/default/files/2022-07/refining_rose_2019jul.pdf
8. Revuelta, M. B. (2021). Construction Materials: Geology, Production and Applications. Springer Nature.

УДК 665.637.8

ВИКОРИСТАННЯ АМІДІВ ВЖК РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ ДЛЯ МОДИФІКУВАННЯ ДОРОЖНЬОГО БІТУМУ

О. Є. Поляк¹, В. М. Гунька², Ю. В. Сідун³, Я. І. Пиріг⁴, А. В. Галкін⁵

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

¹Поляк Ольга Євгенівна, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: olha.y.poliak@lpnu.ua

²Гунька Володимир Мирославович, кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: volodymyr.m.hunka@lpnu.ua

³Сідун Юрій Володимирович, кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг та мостів, e-mail: yurii.v.sidun@lpnu.ua

⁴Пиріг Ян Іванович, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, e-mail: pirig2000@gmail.com

⁵Галкін Андрій Володимирович, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, e-mail: a.galkin0906@gmail.com

Розглянуто використання амідів вищих жирних кислот (ВЖК) рослинного походження для модифікування дорожнього бітуму. Встановлено, що введення амідів ВЖК сприяє підвищенню довговічності дорожнього покриття, покращенню його зчеплювальних властивостей та зменшенню негативного впливу на довкілля. Застосування амідів ВЖК є екологічною альтернативою традиційним модифікаторам.

Ключові слова: дорожній бітум, ПАР, ВЖК, ріпакова олія, аміни, модифікування.

Бітум, як основний компонент асфальтобетонних сумішей, відіграє критичну роль у будівництві та експлуатації дорожніх покриттів. Однак, його природні властивості часто не відповідають зростаючим вимогам до якості та довговічності сучасних доріг. У зв'язку з цим, модифікування в'язучого стає необхідним процесом для покращення його характеристик та адаптації до різноманітних кліматичних та експлуатаційних умов.

Сучасне дорожнє будівництво потребує матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками, зокрема модифікованого бітуму, який забезпечує довговічність і стійкість дорожнього покриття. Одним із перспективних напрямів удосконалення бітумних в'язучих є використання природних модифікаторів, зокрема амідів вищих жирних кислот (ВЖК) рослинного походження [1-2].

Аміди ВЖК отримують із рослинних олій шляхом їх взаємодії з амінами. Вони здатні покращувати адгезію бітуму до мінерального матеріалу, знижувати температуру його крихкості, підвищувати пластичність і зменшувати інтенсивність старіння. Завдяки своїй екологічності та доступності, ці добавки можуть стати ефективною альтернативою традиційним модифікаторам [3-4].

Добавки типу ПАР одержували шляхом безперервного перемішування сирової ріпакової олії або жирних кислот з ПЕПА (ПАР1 та ПАР2, відповідно) за температури 140 °С впродовж 4 год.

Як сировину для модифікування одержаними добавками використовували бітум БНД 70/100, відібраний на ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук). Процес модифікування в'язучого з добавками проводили за температури 150 °С впродовж 30 хв. Кількість добавки становила 0,4 % мас.

Одержані результати наведено в табл.1.

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості бітуму, модифікованого добавками амідного типу

| Параметр | Вихідний бітум БНД 70/100 | БНД 70/100 + 0,4 % мас. ПАР1 | БНД 70/100 + 0,4 % мас. ПАР2 |
|--------------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Пенетрація за 25 °С, 0,1 мм | 70 | 65 | 69 |
| Температура розм'якшеності, °С | 48,5 | 49,5 | 48,9 |
| Температура крихкості, °С | -17,5 | -16 | -17 |
| Дуктильність за 25 °С, см | 99,8 | 101,4 | 99,2 |
| Інтервал пластичності, °С | 66 | 65,5 | 65,9 |
| Зчеплюваність зі склом, % | 37,2 | 93,5 | 90,8 |

Аналіз одержаних результатів показує, що додавання амідних добавок до бітуму практично не змінює його основні фізико-механічні властивості. Дещо зростає температура розм'якшеності, що свідчить про певне покращення термостабільності бітуму. Проте ці зміни є незначними (наприклад, для добавки ПАР2 лише на 0,4 °С), що вказує на потребу в подальшій оптимізації

складу добавок для забезпечення більш вираженого ефекту підвищення теплостійкості.

Однак, введення даних добавок у концентрації 0,4% мас. суттєво покращує зчеплюваність бітуму з поверхнею скла: з 37,2% у вихідного бітуму до 93,5% у ПАР1 та 90,8% у ПАР2. Це свідчить про підвищення адгезійної здатності бітуму, що є важливою характеристикою для забезпечення довговічності асфальтобетонних покриттів.

Бібліографічний список

1. Pstrowska, K. Adhesion in bitumen/aggregate system: Adhesion mechanism and test methods / Pstrowska, K., Gunka, V., Sidun, I., Demchuk, Y., Vytrykush, N., Kułazyński, M., & Bratychak, M. // *Coatings*, 2022, 12(12). P. 1934.
2. Porto M. Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. / Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., & Oliviero Rossi C. // *Applied Sciences*, 2019. №9(4). P. 742.
3. Пиріг, Я. І., Використання адгезійних домішок дад для підвищення зчеплюваності дорожніх в'язких бітумів. / Пиріг, Я. І., & Галкін, А. В. // *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету*, 2021, 93, с. 83-92.
4. Поляк, О. Є. Властивості бітуму, модифікованого адгезійними добавками на основі відновлюваної сировини. / Поляк, О. Є., & Гунька, В. М. // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*, 2024, 2(12), с. 45-49.

The use of plant-based fatty acid amides for the modification of road bitumen

Olha Poliak, postgraduate student (Lviv Polytechnic National University)

Volodymyr Gunka, associate professor (Lviv Polytechnic National University)

Iurii Sidun, associate professor (Lviv Polytechnic National University)

Yan Pyrig, associate professor (Kharkiv National Automobile and Highway University)

Andrey Galkin, associate professor (Kharkiv National Automobile and Highway University)

The use of plant-based higher fatty acid (HFA) amides for the modification of road bitumen is considered. It has been established that the introduction of HFA amides contributes to increased pavement durability, improved adhesive properties, and reduced environmental impact. The use of HFA amides represents an environmentally friendly alternative to traditional modifiers.

Keywords: road bitumen, surfactants, HFA, rapeseed oil, amines, modification.

УДК 665.775

ПЕРСПЕКТИВИ СТВОРЕННЯ БІТУМНИХ МАСТИК НА ОСНОВІ ЛІГНІНУ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦІЇ ТРИЩИН АВТОМОБІЛЬНИХ ДОРІГ

М. І. Донченко¹, Ю. В. Присяжний², Д. Ю. Александров³, О. Б. Гринишин⁴

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

¹Донченко Мирослава Ігорівна, доктор філософії, асистент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: myroslava.i.donchenko@lpnu.ua

²Присяжний Юрій Володимирович, кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічної

технології переробки нафти та газу, e-mail: yurii.v.prysiashnyi@lpnu.ua

³Александров Дмитро Юрійович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: dmytro.y.aleksandrov@lpnu.ua

⁴Гринишин Олег Богданович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: oleh.b.hrynshyn@lpnu.ua

Наведено причини утворення тріщин, що виникають в дорожньому покритті. Описано шляхи та способи їх усунення. Висловлено припущення, що застосування лігніну, як компоненту мастик може стати перспективним напрямком на шляху до створення якісних та доступних мастик українського походження.

Ключові слова: герметизуючі матеріали, мастика, лігнін, бітум.

З-поміж різноманітних типів покриттів, які використовують в Україні для облаштування автомобільних доріг найбільш розповсюдженим є асфальтобетонне покриття. Однак, не зважаючи на ряд переваг, якими володіє даний тип покриття, виділяють також низку недоліків, що суттєво ускладнюють прогнозування його довговічності. Одним із таких є низька міцність міжшарового зчеплення в зоні контакту укладеного матеріалу з нижче розташованим шаром.

Даний недолік призводить до того, що під час експлуатації дорожніх покриттів у місці контакту шарів відбуваються відносні зміщення. Окрім цього, асфальтобетонне покриття завжди перебуває в напруженому стані, оскільки напруження, які в ньому виникають, ніколи повністю не релаксують. Все це сумарно призводить до руйнування дорожнього покриття та появи тріщин. Наявність тріщин в асфальтобетонних шарах дорожнього одягу є першою ознакою порушення цілісності дорожнього полотна, а їх утворення призводить до швидкого зниження жорсткості усієї конструкції.

З метою запобігання подальшого руйнування покриття застосовують різноманітні герметизуючі матеріали. Серед яких варто виділити бітумні мастики – матеріали, до складу яких входять наповнювачі, покликані надати мастикам необхідних властивостей. З-поміж наповнювачів можна виділити: дрібнодисперсні порошки (вапняковий, цементний); волокнисті наповнювачі (азбест, базальтові фіброволокна); пластифікатори (індустріальна олива, гудрон); полімерні добавки (каучук, поліетилен); еластомери (гумова крихта) тощо.

Окрім цього, бітумні мастики можуть поділятися на два типи – мастики гарячого або ж холодного застосування. У випадку мастик гарячого застосування для їх використання потрібний попередній розігрів, тоді як для мастик холодного типу необхідним є введення до їх складу розчинника.

Ключовою проблемою, що постає при виробництві мастик є потреба у якісних, недорогих та доступних для споживачів герметизуючих матеріалах, асортимент яких на українському ринку є досить обмеженим. Вирішення цього питання може полягати у створенні продукту, який відповідав би всім вищевказаним вимогам та виготовлявся із компонентів вітчизняного походження.

В зв'язку із цим, пропонується розробити склад мастики, одним із компонентів якої можна використати некондиційний продукт промислових підприємств з переробки рослинної сировини – лігнін. З огляду на розповсюдженість лігніну та його безпечність для людини, він може вдало замінити інші, більш дорогі компоненти суміші. Ще однією перевагою цього природного полімеру є те, що він містить різноманітні функційні групи, зокрема гідроксильні та карбоксильні, а за хімічним складом і структурою лігнін в певній мірі нагадує й відображає бітум [1,2]. Схожість деяких характеристик бітуму та лігніну може стати позитивним чинником у питанні їх взаємодії як компонентів мастики, що дозволить отримати кінцевий продукт із бажаними властивостями.

З огляду на вищенаведене можна зробити наступні припущення:

- створення бітумних мастик вітчизняного походження для герметизації тріщин автомобільних доріг є необхідним та актуальним питанням, яке потребує якомога швидшого вирішення;
- використання біополімеру лігніну може стати вдалим рішенням з огляду на його властивості та схожість до структури в'язучого;
- лігнін у складі мастики зміг би замінити більш дорогі компоненти суміші, що дозволить отримати доступніший для споживача кінцевий продукт.

Таким чином, необхідність у проведенні вказаних досліджень є очевидною, тоді як отримані результати матимуть не лише наукове значення, але і практичне застосування. Також, цікаво було б розробити мастику, до складу якої входять виключно компоненти українського походження, особливо зважаючи на те, що запаси вітчизняного лігніну та бітуму це дозволяють.

Бібліографічний список

1. Ponnusamy, V. K. A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential / Ponnusamy, V. K., Nguyen, D. D., Dharmaraja, J., Kumar, G. // *Bioresource technology*. – 2019. – Vol. 271. – P. 462-472.
2. Nasrullah, A. Comprehensive approach on the structure, production, processing, and application of lignin / Nasrullah, A., Bhat, A. H., Khan, A. S. // In *Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials*. – 2017. – 165-178.

Prospects for the Development of Lignin-Based Bituminous Mastics for Sealing Cracks in Road Pavements

Myroslava Donchenko, assistant professor, Yurii Prysiaznyi, associate professor, Dmytro Aleksandrov, PhD student, Oleg Grynshyn, professor (Lviv Polytechnic National University)

The causes of crack formation in road pavement are outlined. The methods and approaches for their elimination are described. It is hypothesized that the use of lignin as a component of mastics may become a promising direction toward the development of high-quality and cost-effective mastics of Ukrainian origin.

Keywords: *sealing materials, mastic, lignin, bitumen.*

ХАРАКТЕРИСТИКА НАФТОВИХ ШЛАМІВ, УТВОРЕНИХ НА НАФТОВИХ РОДОВИЩАХ

О. Б. Гринишин¹, В. М. Юзифишин², Ю. З. Знак³, Т. І. Червінський⁴

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

¹ *Гринишин Олег Богданович, докт. техн. наук, проф., завідувач каф. ХТНГ, e-mail: ogrynyshyn@ukr.net*

² *Юзифишин Володимир Михайлович, аспірант каф. ХТНГ, e-mail: volodymyr.m.yuzifyshyn@lpnu.ua*

³ *Знак Юрій Зеновійович, аспірант каф. ХТНГ, e-mail: yurii.z.znak@lpnu.ua*

⁴ *Червінський Тарас Ігорович, канд. хім. наук, доц., доцент каф. ХТНГ, e-mail: chervinskijt@gmail.com*

Вивчено склад нафтових шламів, утворених на Бориславському нафтовому родовищі. Досліджено властивості вуглеводневої частини нафтових шламів та механічних домішок. Запропоновано використовувати вуглеводневу частину нафтових шламів як сировину для процесу низькотемпературного піролізу з метою одержання компонентів моторних палив.

Ключові слова: *нафтовий шлам, вуглеводнева частина нафтового шламу, механічні домішки*

Нафтові шлами – це складні суміші, що складаються з органічної частини (нафтопродуктів), механічних домішок (глини, оксидів металів, піску) та води. Вони утворюються в основному при видобутку, нафти, а також під час її транспортування та переробки. У більшості випадків нафтошлами накопичуються у спеціальних амбрах чи ставках-накопичувачах і негативно впливають на довкілля, забруднюючи повітря і ґрунтові води. З іншого боку, в нафтовмісних відходах знаходиться значна кількість вуглеводнів різної будови, які є цінною сировиною для нафтопереробної та нафтохімічної промисловості.

Раніше були досліджені нафтові шлами, утворені під час переробки нафти на нафтопереробних заводах [1,2]. Однак маловивченими залишаються нафтові шлами, утворені на нафтових родовищах України.

Нами досліджено склад та властивості нафтових шламів, утворених на нафтопромислі. Проби відбирали на Бориславському нафтовому родовищі. Всього було відібрано 4 проби. Проби відбирали з різних місць зберігання нафтових шламів попередньо їх перемішавши. За зовнішнім виглядом нафтові шлами – це в'язкі продукти, що містять воду та механічні домішки різної дисперсності.

Для виділення з нафтових шламів органічної частини використовували відстоювання за температури 90°C з додаванням води та перемішуванням з подальшим фільтруванням та осушуванням.

Склад нафтошламів наведений в табл. 1. Встановлено, що склад проб нафтошламів змінюється в широких межах і залежить від умов та термінів зберігання, кількості атмосферних опадів тощо. Крім цього склад нафтових шламів змінюється по глибині ємності, де вони зберігаються.

З метою встановлення можливості подальшої переробки органічної частини нафтошламів необхідно було детально вивчити їхні фізико-хімічні властивості. Для цього визначали основні показники органічної частини проб нафтошламів (Табл. 2). Встановлено, що органічна (вуглеводнева) частина нафтошламів характеризується дуже низьким вмістом світлих фракцій, які википають до температури 350°C і, як наслідок високими густиною, температурами застигання та спалаху. Вміст сірки в пробах органічної частини нафтошламів становить 0,65-0,81 % мас., що цілком корелюється з вмістом сірки у Бориславській нафті (0,52 % мас.). Високі значення зольності нафтошламів можуть бути причиною концентрування в органічній частині нафтошламів металів, а також наявністю мікрочастинок механічних домішок.

Таблиця 1

Склад нафтошламів, утворених на нафтопромислі

| Вміст у нафтошламів, % мас. | Номер проби нафтошламу | | | |
|-----------------------------|------------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Води | 34,8 | 11,5 | 33,8 | 24,4 |
| Механічних домішок | 45,5 | 13,3 | 24,4 | 19,7 |
| Органічної частини | 19,7 | 75,2 | 41,8 | 55,9 |

Таблиця 2

Характеристика органічної частини нафтошламів, утворених на нафтопромислі

| Показник | Значення показника для проби нафтошламу | | | |
|-------------------------------------|---|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Густина при 20°C, г/см ³ | 927 | 941 | 935 | 952 |
| Вміст механічних домішок, % мас. | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| Вміст води, % мас. | 0,4 | 0,5 | 0,3 | 0,4 |
| Вміст сірки, % мас. | 0,77 | 0,81 | 0,67 | 0,65 |
| Температура застигання, °C | -3 | 11 | 6 | 21 |
| Температура спалаху, °C | 93 | 131 | 113 | 186 |
| Коксівність, % мас. | 4,1 | 6,9 | 6,0 | 8,5 |
| Зольність, % мас. | 0,23 | 0,24 | 0,22 | 0,29 |
| Фракційний склад: | | | | |
| до 200 °C википає, % мас. | 2,5 | 1,5 | 1,8 | 0,9 |
| до 350 °C википає, % мас. | 19,2 | 12,8 | 16,7 | 9,3 |

З метою вивчення загальних властивостей механічної частини нафтових шламів проведено визначення зольності, вмісту летких сполук і вологи а також вивчення елементного складу рентгенофлуоресцентним методом аналізу (табл. 3). Досліджували усереднену пробу, одержану при розділенні усіх проб нафтового шламу.

На основі проведених досліджень запропоновано переробляти вуглеводневу частину нафтових шламів методом низькотемпературного піролізу для одержання компонентів моторних палив. Механічні домішки,

відділені від нафтових шламів рекомендовано використовувати у будівництві доріг для облаштування нижніх шарів дорожнього покриття.

Таблиця 3

Характеристика механічних домішок з нафтових шламів

| Показник | Значення |
|-------------------------------------|----------|
| Зольність, % мас. | 64,7 |
| Вміст води, % мас. | 1,014 |
| Вміст летких, % мас. | 22,41 |
| Вміст окремих елементів у золі, ppm | |
| Si | 19,6939 |
| Fe | 14,0132 |
| Ca | 7,7464 |
| Al | 3,5547 |
| Ba | 3,1754 |
| S | 2,0344 |
| K | 1,3853 |
| Mg | 0,4789 |
| Ti | 0,4098 |
| Sr | 0,3593 |
| Zn | 0,2049 |
| Mn | 0,1246 |
| Pb | 0,0724 |
| Ni | 0,0229 |
| Cu | 0,0224 |
| Zr | 0,0221 |
| Rb | 0,0067 |
| Cr | 0,0021 |
| Y | 0,0011 |

Бібліографічний список

1. Вдовенко, С.В. Розробка комплексного методу переробки нафтошламів / Вдовенко, С.В., Бойченко, С.В. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий.– 2015.– 1/6 (73).– С. 8-12.
2. Знак, Ю.З. Вивчення складу та властивостей нафто шламів, утворених внаслідок переробки нафти / Знак, Ю.З., Гринишин, О.Б., Червінський, Т.І. // Хімія, технологія речовин та їх застосування.– 2023.– 1(6).– С.69-74.

Characteristics of oil sludges formed in oil fields

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

The composition of oil sludges formed at the Borislav oil field was studied. The properties of the hydrocarbon part of oil sludges and mechanical impurities were investigated. It was proposed to use the hydrocarbon part of oil sludges as a raw material for the process of low-temperature pyrolysis in order to obtain components of motor fuels.

Keywords: oil sludge, hydrocarbon part of oil sludge, mechanical impurities

УДК 665.6; 665.7

НОВІ ШЛЯХИ ОЧИЩЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ НАФТОВИХ ОЛИВ

Т. І. Червінський¹, П. І. Казимирів², І. В. Білоус³

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

¹ *Червінський Тарас Ігорович, канд. хім. наук, доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: chervinskijt@gmail.com*

² *Казимирів Петро Іванович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: petro.i.kazymyryv@lpnu.ua*

³ *Білоус Ігор Васильович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: igor.v.bilous@lpnu.ua*

У роботі описано отримані результати проведених досліджень з вивчення процесу коагуляції обводненої відпрацьованої моторної оливи у присутності карбоксиметилцелюлози та процесу екстракційного очищення цих олив різними розчинниками. Встановлено вплив кількості коагулянта на техніко-експлуатаційні характеристики очищеної моторної оливи. Доведено, що окрім вилучення емульгованої води відбувається вилучення механічних домішок та зниження значення кислотного числа у відпрацьованій моторній оливі. Зневоднена відпрацьована моторна олива може успішно бути скерована на комбіновані методи її регенерації.

Ключові слова: *відпрацьована олива, очищення, регенерація, коагуляція, екстракція, поверхнево-активні речовини, ІЧ-спектри.*

Відпрацьовані нафтові оливи (ВНО) є токсичними сполуками з низьким рівнем біорозкладу і становлять значну загрозу для довкілля. Як відомо, для відновлення властивостей ВНО застосовують різні технологічні операції, що базуються на фізичних, хімічних і фізико-хімічних процесах, спрямованих на видалення продуктів старіння та забруднень. Очищення ВНО здійснюється у певній послідовності: спочатку механічний метод (видалення води та твердих частинок), надалі теплофізичний (атмосферна та вакуумна перегонки) і фізико-хімічний (коагуляція, екстракція). Якщо після очищення експлуатаційні характеристики оливи не відповідають нормативним вимогам, застосовують хімічну регенерацію, яка значно підвищує витрати та вартість відновленого продукту [1-3].

Найбільш проблемними для процесів регенерації є обводнені відпрацьовані оливи (оливні емульсії), у складі яких міститься значний вміст води чи водні розчини охолоджувальних сумішей, які потрапляють до оливи внаслідок аварійних ситуацій. Складність їх регенерації полягає у тому, що вода, яка є у складі оливи, перешкоджає проведенню фізичних методів очищення, зокрема фільтрації, відстоюванню, осадженню осадів, зневодненню методами атмосферно-вакуумної перегонки через стійкість водно-оливних емульсій та їх сильне вспінювання при нагріванні. Тому, у технології

регенерації обводнених відпрацьованих олив слід використовувати такі методи, які б дозволили здійснити вилучення води від оливної основи й тим самим підготувати їх для застосування повного технологічного циклу регенерації відпрацьованих олив [4].

На нашу думку, для очищення відпрацьованих обводнених моторних олив доцільно було б використати метод коагуляції, який би дозволив зневоднити обводнені оливи із використанням дешевих та доступних на вітчизняному ринку поверхнево-активних речовин (ПАР).

Досліджуваним коагулянтном був карбоксиметилцелюлоза (КМЦ) марки «техн.». Вихідною обводненою відпрацьованою мінеральною моторною оливою (ВММО) слугувала олива марки NORMA 15W-40, отримана з служби технічного обслуговування після її заміни у картері бензинового ДВЗ легкового автомобіля через потрапляння рідини з системи охолодження. Для ВММО було визначено деякі експлуатаційні показники: кінематична в'язкість за 50 та 100°C складала 68,72 мм²/с та 14,77 мм²/с відповідно; індекс в'язкості – 100; вміст води – 1,5%; кислотне число (КЧ) – 2,31 мг КОН/г; вміст механічних домішок – 0,041%.

Очищення обводненої ВММО вище зазначеним коагулянтном здійснювали у реакторі, обладнаному механічним перемішувачем, термометром та дозатором для подачі реагенту. У реактор завантажували обводнену ВММО, нагрівали до робочої температури процесу та після її досягнення при постійному перемішуванні за допомогою дозатора додавали коагулянт рівними порціями через однакові проміжки часу в необхідній кількості, виходячи з маси завантаженої оливи. Після завершення процесу реакційну суміш охолоджували та переносили у ділильну воронку для відстоювання. Після відстоювання нижній шар осаду вилучали, а верхній шар очищеної нафтової оливи скеровували на фільтрацію. Надалі для зразка очищеної оливи визначали кислотне число, вміст води та механічних домішок за стандартними методиками. Отримані результати досліджень з вивчення впливу кількості КМЦ на процес очищення обводненої ВММО марки NORMA 15W-40 подано у таблиці 1.

Як бачимо з результатів, поданих у таблиці 1, зі збільшенням кількості КМЦ відбувається незначне зменшення значення КЧ та вмісту механічних домішок, проте найбільший ступінь вилучення води з обводненої ВММО був досягнутий при використанні 10% мас. КМЦ. Подальше збільшення кількості КМЦ не значно покращувало значення отриманих результатів досліджень. Отже, на основі отриманих нами результатів досліджень, можемо констатувати про успішність застосування КМЦ для очищення обводненої ВММО у кількості 10% мас. Для очищеної за оптимальної кількості коагулянту моторної оливи

NORMA 15W-40 був записаний ІЧ-спектр, який підтверджує відсутність емульгованої води у її складі.

Таблиця 1

**Вплив кількості КМЦ на експлуатаційні властивості очищеної оливи
NORMA 15W-40**

| КМЦ, % мас. | Вміст води, % | КЧ, мг КОН/г | Вміст механічних домішків, % |
|----------------|------------------|-----------------|---------------------------------|
| 0 | 1,5 | 2,31 | 0,041 |
| 5 | 0,09 | 2,13 | 0,035 |
| 10 | сліди | 1,85 | 0,028 |
| 20 | сліди | 1,82 | 0,021 |

З метою зниження вмісту, або ж повного видалення асфальто-смолистих речовин з ВМО використовують метод екстракції з використанням різних розчинників. Для встановлення оптимальних умов здійснення процесу було вивчено вплив природи та кількості розчинника, температури та тривалості перемішування реакційних сумішей. Застосування такого методу дозволяє покращувати значення в'язкісно-температурних властивостей у ВМО.

Бібліографічний список

1. Hrynyshyn O. (2017). Change in Properties of M-10DM Mineral Motor Oil After Its Using in the Diesel Engine / Hrynyshyn O., Korchak B., Chervinsky T., Kochubei V. // Chemistry & Chemical Technology. – 2017.– 11(3).– P. 387-391.
2. Korchak B. Application of Vacuum Distillation for the Used Mineral Oils Recycling / Korchak B. Hrynyshyn O., Chervinsky T., Polyuzhin I. // Chemistry & Chemical Technology.– 2018.– 12(3).– P. 365-371.
3. Korchak B. Thermooxidative Regeneration of Used Mineral Motor Oils / Korchak B., Hrynyshyn O., Chervinsky T., Shapoval P., Nagursky A. // Chemistry & Chemical Technology.–2020.– 14(1).– P. 129-134.
4. Sánchez-Alvarracín, C. Characterization of Used Lubricant Oil in a Latin-American Medium-Size City and Analysis of Options for Its Regeneration / Sánchez-Alvarracín, C.; Criollo-Bravo, J.; Albuja-Arias, D.; García-Ávila, F.; Pelaez-Samaniego, M.R. // Recycling.–2021.– 6(10).– P. 1-22.

New ways to purify used petroleum oils

Taras Chervinskyi, PhD in chemical sciences, Petro Kazymyryv, postgraduate student; Igor Bilous, postgraduate student (Lviv Polytechnic National University)

The paper describes the results of research conducted to study the coagulation process of watered-down used motor oil in the presence of carboxymethyl cellulose and the process of extraction purification of these oils with various solvents. The influence of the amount of coagulant on the technical and operational characteristics of purified motor oil has been established. It has been proven that in addition to the removal of emulsified water, mechanical impurities are removed and the acid number of used motor oil is reduced. Dehydrated used motor oil can be successfully directed to combined methods of its regeneration.

Key words: waste oil, purification, regeneration, coagulation, extraction, surfactants, IR spectra.

УДК: 665.637.3:665.64:678.046.3

КОМБІНОВАНО ОКИСНЕНІ БІТУМИ: ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ

В. В. Богун¹, О. В. Тертишна², О. В. Зінченко³, Д. І. Шеремета⁴, К. В. Роєнко²,
О. О. Тертишний⁴

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

¹Богун Василь Володимирович, аспірант кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів

²Тертишна Олена Вікторівна, док. техн. наук, проф. кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів elenateert@gmail.com

³Олена Володимирівна Зінченко, зав. центральної заводської лабораторії ПАТ «УКРТАТНАФТА»

⁴Шеремета Дмитро Іванович, аспірант кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів

⁵Роєнко Катерина Володимирівна, канд. техн. наук, доцент кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів

⁶Тертишний Олег Олександрович канд. техн. наук, доцент кафедри харчових технологій Дніпровського аграрно-економічного університету

Запропоновано технологію одержання бітуму з використанням гумової крихти як модифікатора. Проведено комплексний аналіз сировини та продуктів окиснення за допомогою інфрачервоної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу.

Ключові слова: гудрон, гума крихта, окислення

На сьогодні існує кілька промислово освоєних технологій отримання бітумів із заданими фізико-хімічними характеристиками, що обумовлюються як природою вихідної сировини, так і специфікою обраного технологічного процесу. До найбільш поширених методів належать: атмосферно-вакуумна дистиляція, деасфальтизація з використанням розчинників, а також процеси окиснення з утворенням окислених бітумів. Останні зазвичай отримують на спеціалізованих установках шляхом вдування повітря в залишкову нафтову сировину за контрольованих температурних режимів.

В'язкість вихідної сировини та режими обробки відіграють ключову роль у формуванні властивостей кінцевого продукту. Формування якісного бітумного в'язучого забезпечується завдяки перебігу низки хімічних перетворень, зокрема полімеризації та конденсації, що супроводжуються зростанням середньої молекулярної маси, і, як наслідок – підвищенням в'язкості матеріалу.

Сучасні тенденції у нафтопереробці, спрямовані на максимальне вилучення світлих фракцій та підвищення глибини переробки, негативно впливають на якість залишкових продуктів, що використовуються для виробництва бітумів. Зокрема, ефективність процесу окиснення істотно

залежить від групового та елементного складу сировини. Низькотемпературне окиснення дозволяє отримувати бітуми з покращеними адгезійними властивостями та вищою стійкістю до термоокислювального старіння, однак така технологія має суттєве обмеження у вигляді зниження продуктивності установок окиснення.

Проблема застосування малоякісного бітуму в дорожньому будівництві залишається однією з головних причин зниження довговічності асфальтобетонних покриттів. Одним із ефективних підходів до її вирішення є модифікація бітуму полімерними добавками. Серед сучасних модифікаторів активно застосовуються такі речовини, як стирол-бутадієновий каучук, етиленвінілацетат, стирол-бутадієн-стирол, а також перероблені полімерні матеріали, зокрема гумова крихта (ГК).

Дослідження показали, що властивості бітуму, модифікованого гумовою крихтою, залежать від низки факторів: хімічного складу вихідного бітуму, вмісту ГК у композиції, розміру та морфології частинок крихти, умов змішування (температура, час, швидкість перемішування), а також взаємодії на міжфазовому рівні. Складність системи зумовлює різноспрямованість ефектів, які спостерігаються в широкому температурному діапазоні.

Бітуми, модифіковані гумовою крихтою, характеризуються підвищеною термостійкістю, морозостійкістю та зносостійкістю. Застосування таких в'язучих матеріалів у дорожньому будівництві дозволяє збільшити термін експлуатації покриттів у 1,5 – 2 рази порівняно з традиційними матеріалами. Важливо підкреслити, що впровадження вторинної гумової сировини не лише сприяє вирішенню екологічних проблем, пов'язаних з утилізацією шин, а й забезпечує економічно ефективний підхід до підвищення якості транспортної інфраструктури, що в довгостроковій перспективі сприятиме зниженню аварійності та підвищенню безпеки дорожнього руху.

У межах роботи проведено дослідження змін хімічного складу та реологічних властивостей вакуумного залишку в процесі окиснення за присутності ГК, що зумовлює модифікацію структурної організації вихідної оливної системи.

Як вихідну сировину для лабораторного отримання бітуму методом окиснення використано гудрон (Г), отриманий на нафтопереробному підприємстві «Укртатнафта». Гудрон є в'язкою рідиною з густиною 982,5 кг/м³ за температури 20 °С, умовною в'язкістю – 93 мм²/с за температури 80 °С, температурою спалаху у відкритому тиглі – 280 °С, початком перегонки за температури 393 °С, до 500 °С переганяється 19 % об. сировини.

В якості модифікатора у дослідженні застосовували гумову крихту, отриману шляхом подрібнення використаних шин легкових, вантажних, а також промислових і сільськогосподарських транспортних засобів. Використання ГК обумовлено її подвійною функцією: вона виконує роль як модифікатора, так і каталізатора, прискорюючи процес окиснення за рахунок присутніх ненасичених фрагментів і потенційної поверхневої активності.

Процес комбінованого окиснення реалізовано за такою послідовністю:

1. **Підготовчий етап:** До гудрону додавали першу порцію ГК у кількості 2 % мас., суміш перемішували при температурі 180 °С упродовж 30 хв. За цих умов забезпечувалося рівномірне розподілення частинок крихти в об'ємі, а також їхнє набухання внаслідок поглинання рідких компонентів бітумної системи (рис. 1).

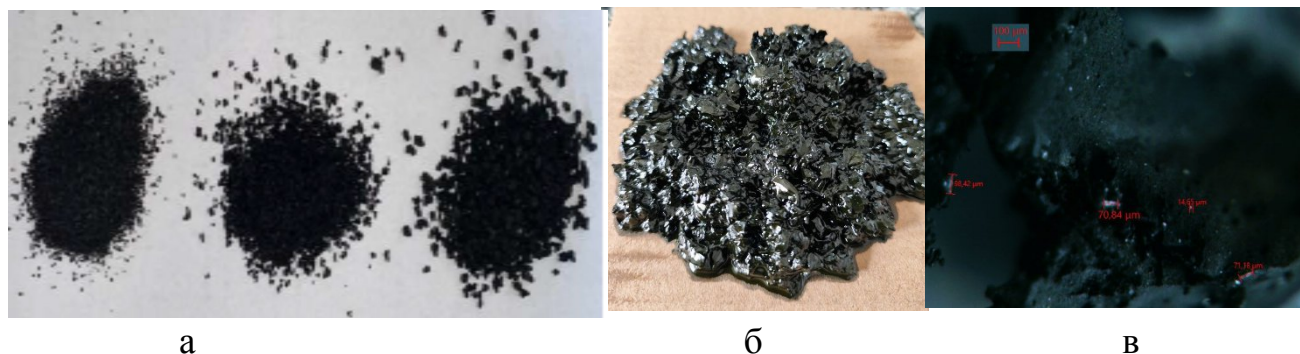


Рисунок 1 – Вигляд ГК а) за трьома фракціями: 0,5 – 1,0 мм; 0,8 – 2,8 мм; фракція 2 – 4 мм; б) результат набухання каучуку; в) мікоструктурна фотографія гумової крихти масштаб збільшення 1:100

2. **Окиснення:** Отриману композицію піддавали окисненню повітрям упродовж 2 годин за температури 260 °С, з витратою повітря 4 л/хв. Такий температурний режим сприяє інтенсифікації розчинення частинок гумової крихти під впливом асфальтогенних кислот та молекулярного кисню, що каталізує окисні перетворення компонентів.

На цьому ж етапі до бітумної композиції додавали комову сірку в кількості 2 та 3 % мас. Введення елементарної сірки у гудрон із подальшою енергетичною обробкою системи сприяє пом'якшенню умов процесу окиснення, що проявляється у скороченні його тривалості. Крім того, така технологічна операція дозволяє ефективно утилізувати до 3 % мас. сірки, що розглядається як додатковий екологічний та ресурсозберігаючий аспект процесу. Реалізація цього підходу дає змогу не лише оптимізувати параметри окиснення, а й покращити експлуатаційні властивості кінцевого продукту за рахунок формування стабільнішої структурної сітки в бітумному в'язучому.

3. **Фінальна модифікація:** До продукту спільного окиснення гудрону з 2 % ГК додавали другу порцію крихти в кількості 8 % мас. і проводили перемішування за температури 180 °С протягом 30 хв. На цьому етапі активізується взаємодія між компонентами системи, що завершує процес модифікації бітуму.

Застосований підхід дозволив поєднати два зазвичай незалежні технологічні етапи – окиснення гудрону та модифікацію бітуму – в єдиний інтегрований процес, який у даній роботі класифіковано як «комбіноване окиснення». Технологічну схему процесу представлено на рис. 2.

Запропонована технологія ґрунтується на принципі поетапного змішування гудрону з модифікатором-каталізатором, комовою сіркою – у змішувальних апаратах за контрольованим температурним режимом.

Нагрівання сировини та підтримання температури готового продукту забезпечується високотемпературним теплоносієм, який циркулює через теплообмінну систему, нагріваючись у спеціальному котлі.

Процес є періодичним і супроводжується значним обсягом вантажно-розвантажувальних операцій. На етапі приготування в змішувальний реактор одночасно подаються гудрон, гумова крихта та сірка. Після інтенсивного перемішування композиція перекачується до резервуарів зберігання, звідки відвантажується споживачам або спрямовується до парку накопичення.

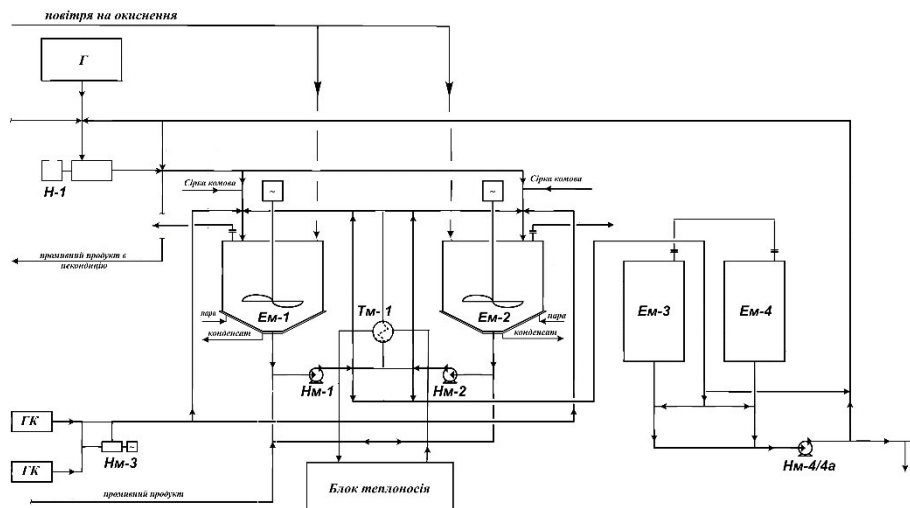


Рисунок 2 – Технологічну схему комбінованого окиснення гудрону

Комплексне окиснення гудрону доцільно здійснювати у двох вертикальних ємностях об'ємом по 8,0 м³, обладнаних конічним днищем, системою перемішування (механічна мішалка) та паровою гріючою сорочкою в нижній частині. Кожна ємність оснащується насосним обладнанням для забезпечення як циркуляції продукту в процесі обробки, так і його перекачування до ємностей зберігання.

Готові партії модифікованого бітуму транспортуються у проміжну ємність об'ємом близько 80 м³, з якої здійснюється подальше відвантаження споживачам або переведення до товарного парку. Вертикальні циліндричні резервуари для зберігання бітуму об'ємом по 80 м³ кожен оснащуються теплоізоляцією та системою обігріву.

Конструктивне рішення насосної обв'язки із застосуванням насосів Нм-1 та Нм-2 передбачає можливість повного резервування обладнання на випадок технічних несправностей. Для забезпечення сталого температурного режиму як у період роботи, так і на етапі розігріву системи передбачено спеціальний блок теплоносія, що включає котел, теплообмінник, витратні ємності та насосне обладнання.

Готовий модифікований бітум подається до ємностей зберігання (Єм-3, Єм-4), звідки насосами Нм-4 (Нм-4а) транспортується на естакаду для відвантаження споживачам. У разі довготривалої зупинки виробництва передбачається можливість промивки системи з відведенням промивного матеріалу до котельного палива, що сприяє мінімізації втрат і забруднень.

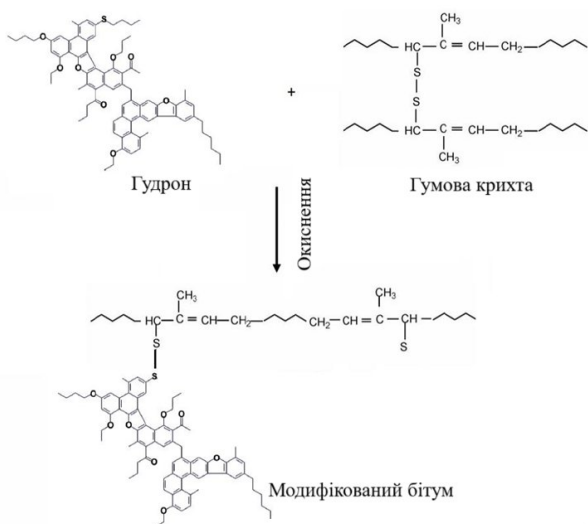


Рисунок 3 – Схема реакцій взаємодії компонентів гудрону з гумової крихти

Результати, отримані за допомогою інфрачервоної спектроскопії, дозволяють обґрунтувати зміни хімічного складу гудрону в процесі його окиснення у присутності гумової крихти. Встановлено, що гумовий компонент сприяє утворенню специфічної структурної організації, зокрема – вулканізаційної сітки, яка виконує функцію гнучкого полімерного каркасу в середовищі продуктів окиснення.

На основі інструментальних досліджень запропоновано схему можливих хімічних перетворень, наведеної на рис. 3. Аналіз цієї схеми вказує на наявність ненасичених та

сірковмісних фрагментів у структурі каучуку, які активно залучаються до процесів окиснення з утворенням нових смолистих та асфальтенових компонентів. Ці реакції каталізуються як залишковими продуктами вулканізації (сірковмісні функціональні групи), так і додатково введеною комовою сіркою.

Внаслідок термохімічного розкладу каучуку у системі утворюються молекулярні фрагменти, які разом із сіркою утворюють полімероподібну просторову матрицю. Ця макроструктура виконує армуючу функцію, стабілізуючи рідку фазу бітумного в'язучого та сприяючи утворенню стабільної дисперсної композиції – гумобітумного композиту.

Особливістю запропонованої композиції є частково зшита вулканізаційна сітка, яка формує гнучкий каркас усього об'єму матеріалу без втрати пластичних характеристик бітумної фази. Така макроструктура забезпечує високу стабільність композиції та покращення експлуатаційних властивостей готового матеріалу.

Таким чином, поліпшення фізико-хімічних характеристик модифікованого бітуму досягається шляхом створення об'ємної полімерної сітки на основі продуктів окиснення гудрону та каучукових компонентів, яка забезпечує ефективну структурну організацію та підвищену стабільність композиції в широкому температурному діапазоні.

Combined Oxidized Bitumens: Technological Aspects of Production

Bohun Vasyl, postgraduate student, Tertyshna Olena, Doctor of Technical Sciences, Zinchenko Olena, head of the laboratory, Sheremeta Dmytro, postgraduate student, Roienko Kateryna, Candidate of Technical Sciences, Tertyshnyi Oleh, Candidate of Technical Sciences

A production technology for bitumen modified with crumb rubber is proposed. A comprehensive analysis of the raw material and oxidation products was carried out using infrared spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The study highlights the impact of rubber modifier introduction on the structural and chemical transformation processes during oxidation.

Keywords: vacuum residue, crumb rubber, oxidation

СЕКЦІЯ III. АЛЬТЕРНАТИВНІ ПАЛИВА

УДК 621.893:677.075.5

ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІМЕРВМІСНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ БУДІВНИЦТВІ РЕЗЕРВУАРІВ

Б. К. Артищенко¹, А. Б. Григоров²

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

¹*Артищенко Богдан Костянтинович, аспірант кафедри ТПНГтаТП, e-mail: artyshchenkobogdan@gmail.com*

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

Розглянуто перспективи використання полімервмісних композиційних матеріалів у конструкціях резервуарів для зберігання нафти і нафтопродуктів. На основі відходів поліетилентерефталату (ПЕТ) отримано матеріал, який має міцність на стиск 25-30 МПа та виявляє високу стійкість до дизельного палива та відпрацьованих олив.

Ключові слова: *резервуари, нафтопродукти, композиційний матеріал, поліетилентерефталат, термокомпанування.*

Резервуари є ключовими елементами нафтобаз, оскільки забезпечують ефективне зберігання, управління запасами та безпечне поводження з нафтопродуктами. Сучасний рівень технологічного розвитку промисловості сприяє підвищенню ефективності їх експлуатації за рахунок використання при їх будівництві нових матеріалів з поліпшеними властивостями.

Одним з конструкційних матеріалів, який сьогодні використовується для будівництва резервуарів, призначених для зберігання води, нафти та нафтопродуктів, виступає залізобетон – бетон класу В25-В40, армований сталевією арматурою [1]. Такий матеріал має ряд суттєвих недоліків: значна вартість; великі габарити та вага; схильність до утворення тріщин; недостатня герметичність; низька стійкість до впливу дизельного палива та відпрацьованих олив; обмежена гнучкість у використанні території.

Суттєвим кроком на шляху до подолання означених вище недоліків вважається використання для виробництва резервуарів нових полімервмісних композиційних матеріалів. Полімери та композитні матеріали на їхній основі мають низьку перевагу, які роблять їх більш привабливими для використання в нафтогазовій та хімічній індустрії, зокрема для виготовлення резервуарів для зберігання нафтопродуктів.

Полімервмісні армовані композиційні матеріали (наприклад, з використанням скловолокна чи вуглецевих волокон), мають високу стійкість до корозії, що є важливим фактором при зберіганні нафтопродуктів, які можуть містити агресивні компоненти. Це дозволяє значно збільшити термін служби резервуарів порівняно з традиційними металевими та залізобетонними конструкціями.

Полімервмісні композити можуть бути дуже легкими при збереженні високої міцності [2], що дозволяє зменшити вагу конструкцій, спрощує їх транспортування і монтаж. Це важливо для великих резервуарів і для створення пересувних резервуарів, які можна легко встановлювати на різних об'єктах.

Спираючись на інформацію, наведену вище, шляхом термокомпаундування при температурі 270-280 °С протягом 30 хв. подрібнених (розмір частинок 10×10 мм) полімерних відходів з поліетилентерефталату (PET) з наповнювачем (пісок або коксовий пил) та обмаслювальною добавкою (відпрацьованою моторною оливою SAE 15W-40 API CD/SF) нами було отримано матеріал, зовнішній вид якого наведено на рис. 1.

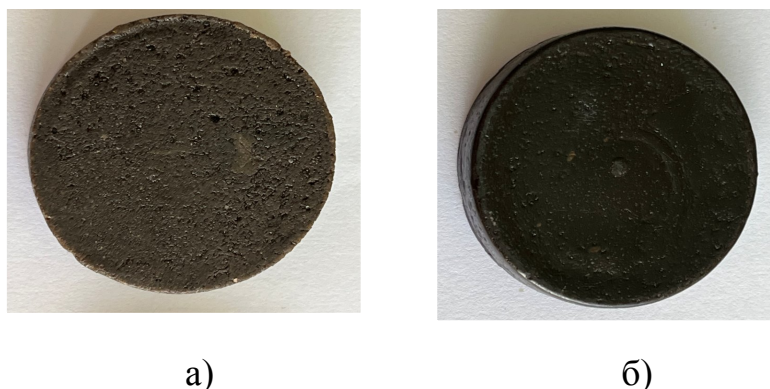


Рис. 1. Зовнішній вигляд отриманих зразків полімервмісного композиційного матеріалу: а) наповнювач – пісок; б) наповнювач – коксовий пил

Лабораторні дослідження показали, що отриманий матеріал має міцність при стисканні 25-50 МПа та високу стійкість (міцність при стисканні залишилася без змін або знизилася лише на 0,1-0,20 МПа відносно вихідного значення) до статичної дії (тривалість дослідження 6 місяців, температура – 25 °С) дизельного палива та відпрацьованої оливи.

Отже, використання полімервмісних композиційних матеріалів для виробництва резервуарів, призначених для зберігання нафти та нафтопродуктів, є перспективною альтернативою традиційним матеріалам, таким як залізобетон.

Бібліографічний список

1. Структура, склад та властивості цементного бетону: навчальний посібник / За редакцією д.т.н., проф. Л.Й. Дворкіна. – Київ: Каравела, 2024. – 237 с.
2. Полімерні композити нановуглець-метал: структура і електричні властивості/ Лазаренко О.А., Вовченко Л.Л., Овсієнко І.В., Мацуй Л.Ю. – Київ – Вінниця: ТОВ «ТВОРИ», 2018. – 200 с.

The use of polymer-containing composite materials in the construction of tanks

В.К. Artyshchenko, postgraduate student, (NTU "KhPI")
A.B. Grigorov, doctor of technical sciences, professor, (NTU "KhPI")

The prospects for using polymer-containing composite materials in the construction of tanks for storing oil and petroleum products were considered. Based on polyethylene terephthalate (PET) waste, a material was obtained that has a compressive strength of 25-30 MPa and exhibits high resistance to diesel fuel and waste oils.

Key words: tanks, petroleum products, composite material, polyethyleneterephthalate, thermocompounding.

УДК 621.893:677.075.5

ВИРОБНИЦТВО ІЗОЛЯЦІЙНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ МАТЕРІАЛІВ НА БАЗІ КИСЛИХ ГУДРОНІВ

А. Я. Гаїпов¹, А. Б. Григоров²

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

¹Гаїпов Амангелди Язмурадович, аспірант кафедри ТПНГтаТП, e-mail: aman_8600@gmail.com

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

Запропоновано схему виробництва ізоляційних вуглеводневих матеріалів для захисту нафто- та газопроводів від корозійного руйнування. Основними сировинними компонентами для отримання ізоляційного вуглеводневого матеріалу обрані відходи виробництва та споживання: кислий гудрон, полімерні відходи (LDPE, PP), відпрацьовані автомобільні шини.

Ключові слова: кислий гудрон, полімери, відпрацьовані автомобільні шини, ізоляційні матеріали, захист від корозії, технологія, активація

Захист нафто- та газопроводів від корозійного руйнування є критично важливим для забезпечення їхньої довговічності та безпеки експлуатації. Одним із основних методів пасивного захисту є застосування ізоляційних вуглеводневих матеріалів (ІВМ), які запобігають контакту металевої поверхні з агресивним середовищем.

Основними перевагами використання ІВМ вважаються: ефективність захисту (запобігають проникненню вологи та агресивних речовин до поверхні металу); еластичність та стійкість до деформацій (завдяки своїй еластичності, ІВМ здатні адаптуватися до температурних коливань та механічних деформацій трубопроводів, зберігаючи цілісність покриття навіть при розширенні або стисненні матеріалу); монолітність та безшовність покриття (ІВМ забезпечують суцільне безшовне покриття, що виключає можливість утворення стиків, через які могла б проникати волога); стійкість до агресивних середовищ (ІВМ демонструють високу стійкість до впливу агресивних хімічних речовин, таких як солі, кислоти та луги, що робить їх ефективними в умовах підвищеної корозійної активності); легкість нанесення та універсальність (ІВМ легко наносяться на поверхні складної форми та конфігурації, що спрощує процес гідроізоляції); економічність (відносно низька вартість матеріалів та їхнього нанесення робить цей метод доступним)[1].

Сьогодні основними компонентами для виробництва ІВМ виступають [2]: бітуми (забезпечують високі гідроізоляційні властивості); полімерні матеріали (підвищують еластичність та стійкість покриття до механічних пошкоджень);

наповнювачі та добавки (підвищують адгезію, еластичність та стійкість до впливу агресивних середовищ). Комбінація цих компонентів у складі ІВМ забезпечує ефективний захист нафто- та газопроводів від корозійного руйнування під дією зовнішніх факторів, продовжуючи їх термін експлуатації.

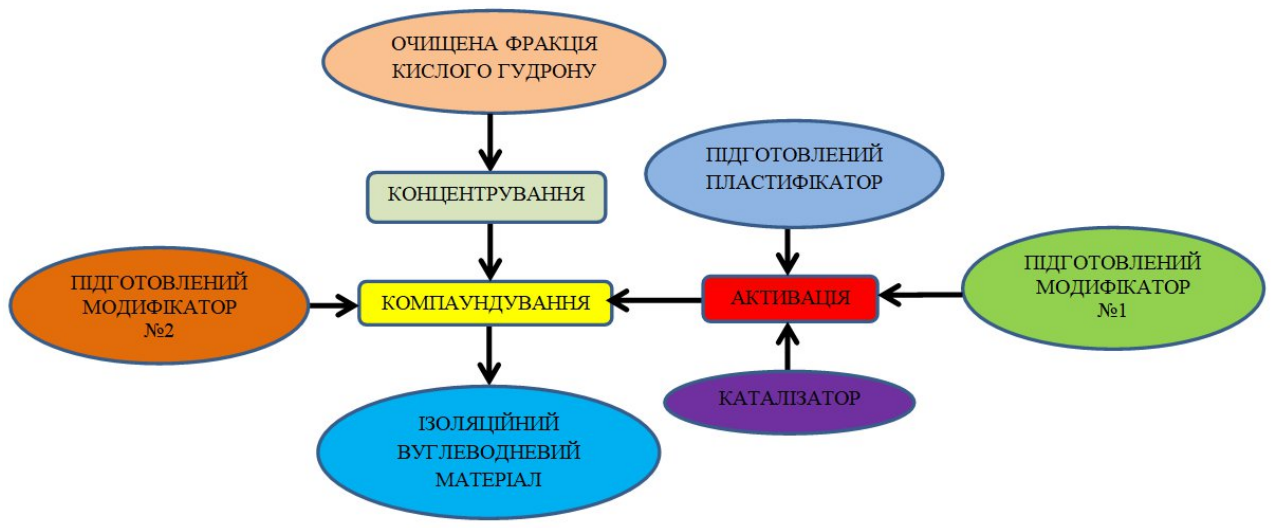
Враховуючі сучасні тенденції розвитку промисловості, які пов'язані з використанням у технологічному процесі виробництва вторинної сировини, запропонуємо технологію виробництва ІВМ, яка базується на використанні відходів виробництва та споживання.

Так, замість бітумних матеріалів, які сьогодні користуються значним попитом при проведенні будівельних робіт, доцільно використовувати очищену від вільної сірчаної кислоти та розчинних сульфокислот вуглеводневу частину кислого гудрону – небезпечного виробничого відходу, що утворюється при контактній очистці нафтопродуктів [2]. В якості полімерів доцільно використовувати подрібнені відпрацьовані полімерні вироби з поліетилену низької густини (LDPE) та поліпропілену (PP); в якості наповнювача – очищену крихту відпрацьованих автомобільних шин.

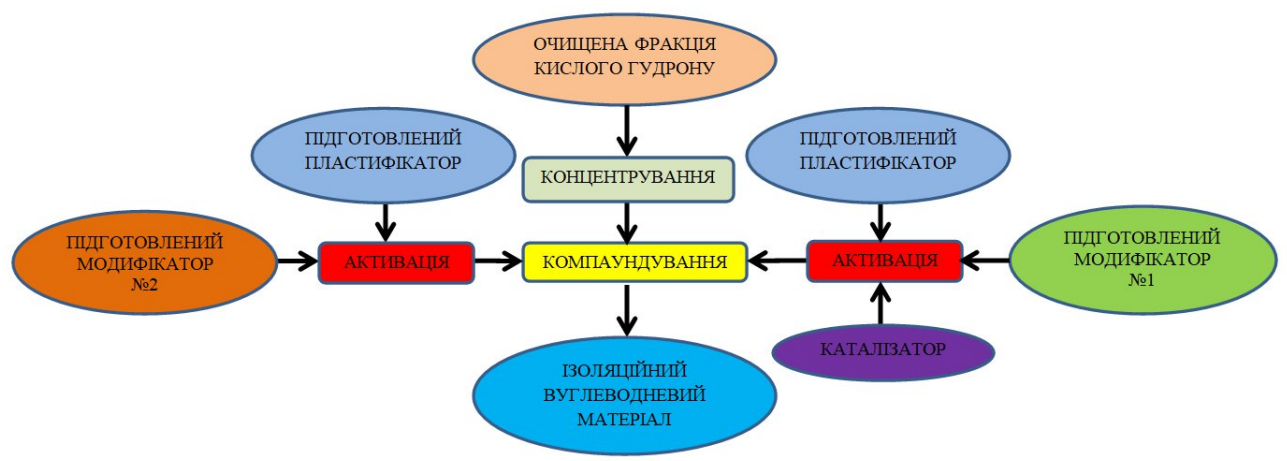
Переробка означених вище вихідних матеріалів в ІВМ здійснюється шляхом поєднання декількох окремих стадій в загальну схему, варіанти якої представлені на рис. 1.

За представленою схемою, першою стадією є концентрування очищеної від кислих компонентів очищеної вуглеводневої частини кислого гудрону, яка виступає вуглеводневою основою (ВО) в технології виробництва ІВМ. За рахунок концентрування зі складу ВО видаляються леткі вуглеводневі фракції, значно підвищують пожежо- та вибухонебезпечність виробництва ІВМ [3].

Задля зменшення виробничих витрат процес концентрування реалізується за рахунок дистиляції ВО з отриманням фракції, що має межі википання понад 350(360) °С. Наступною стадією є активації підготовленого (подрібненого, промитого та просушеного) модифікатора (модифікатор №1), яким виступає твердий полімер (LDPE, PP або їх суміш). Власне активації полімерного модифікатора засновані на схильності полімерів до окиснення в присутності каталізаторів під впливом кисню повітря при підвищених температурах (200-250 °С) [4]. Під час окиснення полімерного модифікатора за рахунок часткової деструкції полімерного ланцюга в якості продуктів реакції утворюються різні кисеньвмісні сполуки, які приймають активну участь у хімічній взаємодії між основними компонентами ІВМ. Отже, ця стадія має виключне значення для виробництва ІВМ з поліпшеними експлуатаційними властивостями (наприклад, високою міцністю, адгезійними властивостями, водостійкістю тощо), що забезпечать тривалий захист нафто- та газопроводів від корозійного руйнування.



а)



б)

Рис. 1. Варіанти схем виробництва ІВМ на базі кислих гудронів

Іншим модифікатором (модифікатор №2) в запропонованій технології виробництва ІВМ виступає подрібнені відпрацьовані автомобільні шини. Такий модифікатор дозволяє значно підвищувати еластичність ІВМ, що є досить важливою характеристикою, що забезпечує цілісність покриття. За схемою, що представлена на рис. 1 а, задля економії виробничих витрат цей модифікатор безпосередньо додається до суміші компонентів. Але отримання більш стабільного та ефективного результату від використання такого модифікатору можна досягти, проводячи додаткову стадію активації цього модифікатору (див. рис. 1, б) за рахунок його девулканізації (руйнування сітки поперечних сульфідних та полісульфідних зв'язків) шляхом нагрівання без доступу повітря до температур від 160 °С до 200 °С.

Стадія компаундування є заключною стадією виробництва ІВМ та реалізується шляхом термодиспергування модифікаторів в середовище ВО. Так, цей процес є дуже важливим в формуванні структури та властивостей ІВМ та може реалізовуватися як за рахунок кип'ятіння модифікаторів в ВО при

температурах понад 200 °С, так і при використанні механічного перемішуючого пристрою (наприклад, лопатевої мішалки) при температурах 150-160 °С.

Використання різних видів відходів (наприклад, кислих гудронів) у виробництві ізоляційних вуглеводневих матеріалів, що використовуються як покриття для захисту нафто- та газопроводів від корозійного руйнування, має важливе практичне значення. З одного боку, створюються умови для зменшення негативного навантаження на довкілля, з іншого – для впровадження елементів циркуляційної економіки, яка дозволяє знизити собівартість виробляємої продукції за рахунок раціонального використання відходів та побічних продуктів виробництва.

Бібліографічний список

1. Ion Antonio Tache. Coatings and linings for oil and gas pipelines – the most effective method of corrosion protection for aged pipelines / Ion Antonio Tache, Carmen Tache // MATEC Web of Conferences. – 2020. – 305. – 00016.
2. Ibrahim Habibov. The results of using new polymer-bitumen based coating materials in corrosion protection of main gas pipelines / Ibrahim Habibov, Irada Abdullayeva, Sevinj Abasova, Konul Irvanli // PPO. – 2023. – 4(2). – pp. 333-340.
3. Михайлюк О.П. Пожежна безпека об'єктів підвищеної небезпеки: Навчальний посібник / О.П. Михайлюк, В.В. Олійник, І.Я. Кріса, П.А. Білим, О.О. Тесленко. – Х.: УЦЗУ, 2010. – 343 с.
4. Mathew C. Celina. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction / Mathew C. Celina // Polymer Degradation and Stability. – 2013. – 98(12). – pp. 2419-2429.

Production of insulating hydrocarbon materials based on acid tars

A.Y. Gaipov, postgraduate student, (NTU "KhPI")

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

A scheme for the production of insulating hydrocarbon materials for the protection of oil and gas pipelines from corrosion destruction is proposed. The main raw materials for the production of insulating hydrocarbon materials are selected from production and consumption waste: acid tar, polymer waste (LDPE, PP), and used automobile tires.

***Keywords:** acid tar, polymers, used automobile tires, insulating materials, corrosion protection, technology, activation*

УДК 621.893:677.075.5

ВИРОБНИЦТВО МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЕФІРУ З ВТОРИННОГО ПОЛІПРОПІЛЕНУ

К. В. Шевченко¹, А. Б. Григоров²

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

¹*Шевченко Кирило Володимирович, докт. PhD, докторант кафедри ТПНГтаТП, e-mail: drekstar2007@gmail.com*

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

Запропоновано схему виробництва метил-трет-бутилового ефіру з вторинного поліпропілену. Представлена схема передбачає проведення каталітичного піролізу вторинного поліетилену з отриманням ізобутилену, з якого в подальшому синтезують метил-трет-бутиловий ефір.

Ключові слова: метил-трет-бутиловий ефір, бензин, поліпропілен, піроліз, синтез, очищення.

Метилтретбутиловий ефір (МТБЕ) – це хімічна сполука ($C_5H_{12}O$), яка широко використовується як добавка до бензину для підвищення його стійкості до детонації (октанового числа) та покращення процесу згоряння палива.

Додавання до автомобільного бензину 10-15 % МТБЕ підвищує його октанове число на 6,0-12,0 одиниць, що робить його ефективнішим за інші відомі добавки, такі як алкілбензоли або спирти. Варто зазначити, що через екологічні міркування [1] деякі країни обмежили або заборонили використання МТБЕ.

Однак в Україні МТБЕ, завдяки своїм ефективним властивостям, продовжує використовуватися в якості добавки до бензину. Внаслідок технологічних та інфраструктурних проблем Україна мусить імпортувати МТБЕ із-за кордону. Але сьогодні логістичні процеси надто ускладнилися через складні геополітичні та економічні фактори.

Частково задовільнити існуючу потребу України в МТБЕ можна за рахунок розвинення власних виробничих потужностей, спираючись на джерела альтернативної сировини, наприклад, поліпропіленових (PP) відходів. Така сировина, завдяки своїм запасам та помірній вартості [2], цілком може використовуватися для отримання ізобутилену ($i-C_4H_8$), який є основним компонентом у виробництві МТБЕ.

Отже, альтернативний напрямок розвинення виробництва МТБЕ в Україні, який має певну перспективу, можна реалізувати за схемою, наведеною на рис.1.

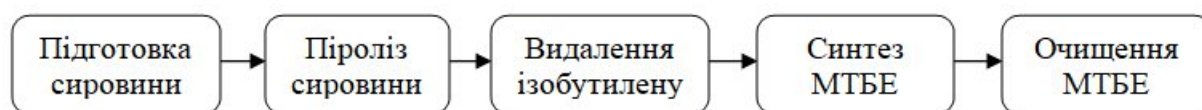
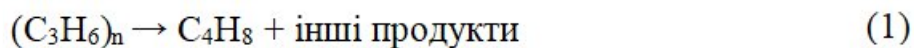


Рис. 1. Схема отримання МТБЕ з вторинного PP

На першому етапі запропонованої схеми відбувається сортування, подрібнення, промивка та просушка PP.

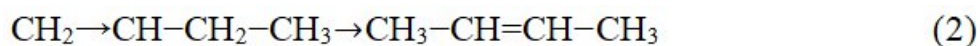
Далі, з метою отримання бутілену (C_4H_8) – вихідної речовини для отримання $i-C_4H_8$, проводять каталітичний піроліз PP при температурах 500-800°C за спрощеною схемою:



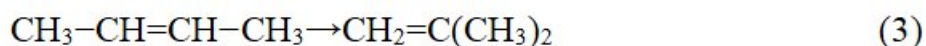
Серед інших продуктів піролізу утворюються: гази (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_4H_{10}); рідкі фракції (C_6H_6 , C_7H_8 , C_8H_{10} , $\text{C}_5\text{-C}_{12}$); тверді коксоподібні речовини (C, сажа).

Реакції утворення $i\text{-C}_4\text{H}_8$ можуть протікати як під впливом каталізаторів, так і за рахунок утворених під час піролізу вільних радикалів.

В першому випадку спочатку 1-бутилен переходить у 2-бутилен за рахунок каталітичного впливу кислот або металевих каталізаторів (Pt, Al_2O_3 , цеоліти):



Далі відбувається ізомеризація 2-бутилену в ізобутилен за рахунок перегрупування структури молекули:



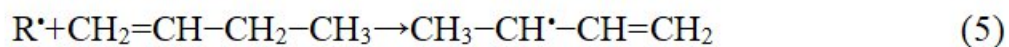
В другому, процес перетворення бутилену (C_4H_8) в ізобутилен ($i\text{-C}_4\text{H}_8$), відбувається через вільнорадикальний механізм:

- *Ініціація (утворення радикалів)*. Вільні радикали утворюються під час піролізу РР при руйнуванні вуглеводневого ланцюга.

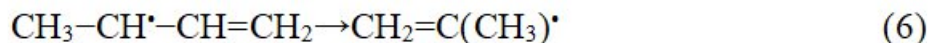
Але ініціація може проходити і за альтернативним шляхом, наприклад, при термічному розпаді C_4H_8 :



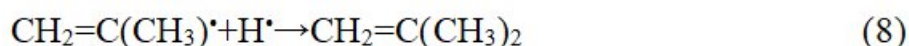
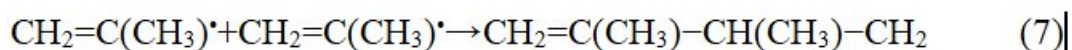
- *пропагація (ланцюгове перетворення бутилену)*. Вільний радикал взаємодіє з молекулою C_4H_8 , спричиняючи гомолітичний розрив зв'язку та перетворення на новий радикал:



Далі радикал перегрупується, переміщуючи зв'язки і створюючи ізобутиловий радикал:



- *термінація (завершення реакції)*. Вільні радикали рекомбінуються один з одним або з воднем, утворюючи стабільну молекулу $i\text{-C}_4\text{H}_8$:



Наступним етапом після піролізу виступає фракціонування отриманої суміші вуглеводнів методом абсорбції, адсорбції, ректифікації, мембранного поділу або криогенної сепарації задля виділення C₄H₈.

Завершальною стадією всієї схеми виступає синтез МТБЕ при температурі 40-80 °С і тиску 1-2 МПа в присутності H₂SO₄ або іонообмінних смол, який протікає за наступною схемою:



Після реакції МТБЕ відокремлюють від залишків реагентів та побічних продуктів шляхом ректифікації або екстракції.

Запропонована технологія може стати одним з ланцюгів загальної технологічної схеми переробки відходів поліпропілену, яка дозволяє виробляти високооктановий компонент автомобільного бензину.

Бібліографічний список

1. Tingyu Hua. Enhanced Methyl Tert-Butyl Ether Removal by Mixed Consortium: Performance and Adaptability / Tingyu Hua, Shanshan Li, Ling Wang, Wei Yan // Appl. Sci. – 2023. – 13(4). – 2144.
2. Martínez-Narro Gerardo. Chemical recycling of plastic waste for sustainable polymer manufacturing – A critical review / Martínez-Narro Gerardo, Hassan Samaila, Phan Anh N. // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2024. – 12(2). – 112323.

Production of methyl tert-butyl ether from recycled polypropylene

K.V. Shevchenko, doctor PhD, (NTU "KhPI")

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

A scheme for the production of methyl tert-butyl ether from secondary polypropylene is proposed. The presented scheme involves the catalytic pyrolysis of secondary polyethylene to obtain isobutylene, from which methyl tert-butyl ether is subsequently synthesized.

Key words: methyl tert-butyl ether, gasoline, polypropylene, pyrolysis, synthesis, purification.

УДК 662.7

ШЛІФУВАЛЬНО-ПОЛІРУВАЛЬНІ ПАСТИ НА БАЗІ ВІДХОДІВ ТА ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ НАФТОПЕРЕРОБНИХ ТА КОКСОХІМІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВАХ

М. О. Борисенко¹, І. В. Сінкевич²

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

¹Борисенко Максим Олексійович, аспірант кафедри ТПНГтаТП, e-mail: borysenkoomax@gmail.com

²Сінкевич Ірина Валеріївна, канд. тех. наук, проф. кафедри ТПНГтаТП, e-mail: ivsaam@gmail.com

Розглянуто сфери використання шліфувально-полірувальних паст при реалізації технологічного процесу на нафтопереробних та коксохімічних підприємствах. Задля зниження виробничих витрат та мінімізації негативного впливу на довкілля, запропоновано використовувати в якості основних компонентів шліфувально-полірувальних паст відходів та вторинних продуктів, які утворюються на нафтопереробних та коксохімічних підприємствах України.

Ключові слова: шліфувально-полірувальні пасти, нафтопереробне підприємство, коксохімічне виробництво, компоненти, відходи, вторинні продукти.

Нафтопереробна та коксохімічна промисловість є стратегічно важливими галузями економіки України, оскільки забезпечують енергетичну безпеку, підтримують металургію та хімічну промисловість, а також сприяють експортному потенціалу країни.

Нафтопереробні та коксохімічні заводи (НПЗ та КХЗ) працюють у складних умовах, де обладнання зазнає інтенсивного зношування, впливу агресивних середовищ і екстремальних температур. Шліфувально-полірувальні пасти (ШПП) використовуються для обробки, відновлення та захисту металевих і керамічних поверхонь, що контактують із агресивними середовищами. Основні сфери застосування [1].

Основні сфери застосування ШПП в умовах НПЗ та КХЗ можна представити у вигляді структурної схеми, що наведена на рис. 1.

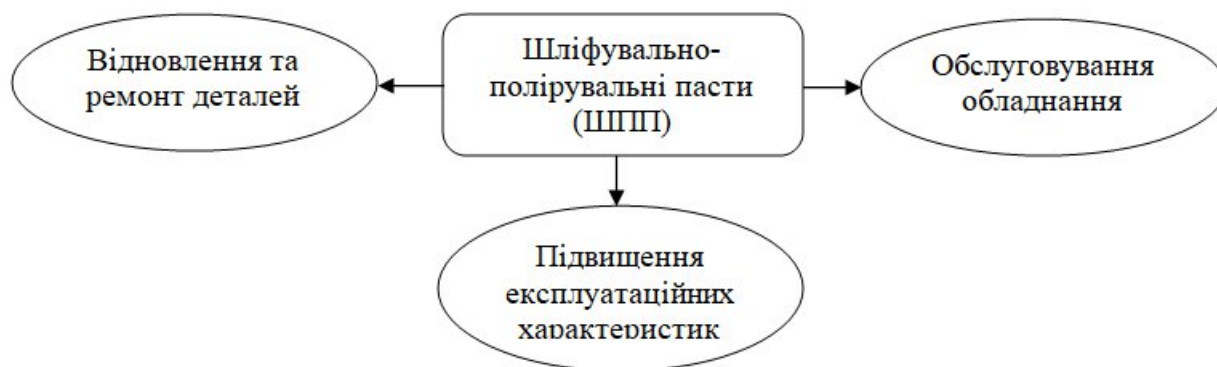


Рис. 1. Основні сфери застосування ШПП в умовах НПЗ та КХЗ

Розглядаючи більш детально кожну з означених вище сфер слід зауважити, до *обслуговування обладнання* відносяться наступні види робіт: полірування насосів, клапанів, турбін, компресорів – зменшує тертя, покращує зносостійкість і корозійну стійкість; шліфування внутрішніх поверхонь трубопроводів – усунення оксидів, відкладень, шорсткості, що покращує потік рідини; фінішна обробка теплообмінників – видалення нальоту та полірування поверхонь для підвищення теплопровідності.

Відновлення та ремонт деталей полягає в: регенерації поверхонь валів, підшипників, циліндрів – забезпечення точності розмірів після механічної обробки; обробці зварних швів (шліфування та полірування після зварювання для забезпечення герметичності та корозійної стійкості); відновленні металевих

сіток та фільтрів (механічне очищення та полірування поверхонь для покращення фільтрації).

Підвищення експлуатаційних характеристик відбувається шляхом зменшення зносу рухомих частин (полірування поверхонь контактних вузлів зменшує тертя) та запобіганням утворенню відкладень та корозії (гладкі відполіровані поверхні менше піддаються накопиченню відкладень та корозійним процесам).

Відомо, що ШПП складаються з кількох основних компонентів, які визначають їхні властивості, ефективність і сферу застосування. До числа цих компонентів відносяться [2]:

1) Абразивні компоненти (активна речовина) – це тверді частинки, що виконують механічну обробку поверхні.

2) Зв'язувальні компоненти (основа пасти), які визначають консистенцію та зручність нанесення пасти.

3) Допоміжні добавки, які покращують технологічні та експлуатаційні характеристики паст.

Враховуючи сучасні тенденції розвитку промисловості, зокрема створення безвідходних виробництв, досить перспективним вважається залучення до процесу виробництва ШПП, відходів виробництва та вторинних продуктів, які утворюються під час реалізації технологічних процесів на НПЗ та КХЗ.

Отже в якості абразивів можна запропонувати наступні:

1) Вугільний та коксовий пил – побічний продукт коксохімічної промисловості. Дрібнодисперсні частинки коксового пилу можуть бути використані у виробництві паст для проміжного шліфування, а вугільного пилу – для виробництв м'яких полірувальних паст. Такі пасти також підходять для обробки пластмас, лакофарбових покриттів.

2) Технічний вуглець (сажевий пил, карбон чорний). Його отримують в результаті неповного згоряння вуглеводнів у нафтопереробці. Має перспективу у виробництві в м'яких полірувальних пастах для пластику, гуми, фарбованих поверхонь.

3) Пековий кокс (залишковий кокс після переробки пеку). Має високу твердість та може бути подрібнений до потрібної фракції. Може бути використаний у виробництві ШПП для грубого шліфування металевих деталей.

4) Каталітичний кокс (відходи каталітичного крекінгу на НПЗ). Може бути перетворений на дрібнодисперсні (від 1 мкм до 50 мкм залежно від типу пасти) частинки після термічної та механічної обробки. Може бути використаний у ШПП для очищення та шліфування металевих поверхонь.

5) Залишкові мінеральні компоненти (оксиди металів, золи, шлаки). Відходи, що утворюються на НПЗ та КХЗ, які у своєму складі містять оксиди кремнію, алюмінію, заліза. Після очищення та подрібнення можуть застосовуватися в складі ШПП як дрібні абразиви.

В якості зв'язувальних компонентів ШПП, які забезпечуючи рівномірний розподіл абразивних частинок, контролювану в'язкість і адгезію до поверхні, можна запропонувати наступні:

1) Петролатум (нафтовий вазелін) – вторинний продукт депарафінізації дистилятних (межі википання 350-500 °С) оливних фракцій. Він характеризується високою в'язкістю, добре утримує абразив, відносно термостійкий.

2) Смолисто-асфальтенові речовини (бітуми деасфальтизації) – залишкові продукти деасфальтизації залишкових (межі википання > 500 °С) оливних фракцій. Така основа характеризується високою адгезією, пластичність та хімічною стійкістю.

3) Нафталінові фракції – вторинний продукт, який отримують на КХЗ при очищенні коксового газу. Такий продукт покращує змочування абразиву, знижує в'язкість.

4) Важкі нафтові фракції (мазут, гудрон) – залишкові продукти первинної переробки нафти. До числа позитивних властивостей мазуту, гудрону, корисні для ШПП: висока адгезія; термостійкість; мастильні властивості; хімічна стійкість.

5) Нафтовий шлам – це залишковий продукт, що утворюється під час переробки нафти, очищення резервуарів і роботи НПЗ. Він містить важкі вуглеводні, парафіни, смолисті речовини, механічні домішки та металеві частинки. Основні переваги використання нафтового шламу у шліфувальних пастах це висока в'язкість та мастильні властивості.

6) Полімерний віск, отриманий з вторинного поліетилену (PE) та поліпропілену (PP), є перспективним зв'язувальним компонентом для шліфувальних паст. Завдяки своїм низькому коефіцієнту тертя, стабільності та хорошим адгезійним властивостям, такий віск може забезпечити рівномірний розподіл абразивних частинок та зниження зносу інструменту.

7) Фенольні смоли (резоли, новолаки) – продукти переробки кам'яновугільної смоли на КХЗ. Фенольні смоли широко використовуються в різних галузях промисловості завдяки своїй високій термостійкості, механічній міцності та хімічній інертності. У шліфувальних пастах вони можуть виступати як зв'язувальна основа, що забезпечує ефективну фіксацію абразивних частинок і рівномірне шліфування.

В якості допоміжних добавок до ШПП можна запропонувати наступні:

1) Ароматичні смоли (нафтофеноли, смолисті залишки) – вторинні продукти коксохімічного виробництва та нафтопереробки. Вони виступають в якості диспергатору, змочувачу, покращує адгезію абразиву.

2) Кислотно-смолисті залишки (КСЗ) – побічний продукт виробництва палива і олив. Сприяють поліпшенню змочування, зменшують злипання частинок.

3) Сульфідні сполуки (залишки очищення коксового газу) – це вторинні продукти, що зменшують тертя, покращують розподіл пасти.

4) Нафтові кислоти – відходи нафтопереробки, залишки кислотної очистки, що виступають в якості диспергатору, підвищують стабільність пасти.

5) Сажевий пил (продукт газоочистки коксохімічних підприємств). Завдяки вмісту вуглецю, поліароматичних вуглеводнів (ПАВ), сірки, він покращує дисперсію, запобігає осіданню твердих частинок.

Таким чином, використання шліфувально-полірувальних паст на нафтопереробних і коксохімічних підприємствах допомагає продовжити термін служби обладнання, зменшити знос та витрати на ремонт. Локальне виробництво таких паст в Україні може бути вигідним завдяки високому попиту з боку промисловості. В свою чергу, зменшенню витрат, підвищенню екологічності нафтопереробної та коксохімічної промисловості буде сприятиме використання в якості основних компонентів при виробництві шліфувально-полірувальних паст альтернативної сировини – відходів і вторинних продуктів означених виробництв. Але, з огляду на те, що кам'яновугільна смола та отримані з неї продукти, належать до II класу небезпеки (високонебезпечні речовини), отримані на їх основі ШПП можна використовувати виключно для автоматизованого шліфування. В таких процесах використовуються промислові роботи із шліфувальними насадками.

Бібліографічний список

1. Zhong Z.W. Advanced polishing, grinding and finishing processes for various manufacturing applications: a review / Z.W. Zhong // Materials and Manufacturing Processes. – 2020. – 35(2). – pp. 1-25.
2. Bahman Azarhoushang. Tribology and Fundamentals of Abrasive Machining Processes / Bahman Azarhoushang, Ioan D. Marinescu, W. Brian Rowe, Boris Dimitrov, Hitoshi Ohmori. Elsevier Inc., 2022. – 743p.

Grinding and polishing pastes from waste and secondary products of oil refining and coke chemical enterprises

O.M. Borysenko, postgraduate, (NTU "KhPI")

I.V. Sinkevich, candidate of technical sciences, professor, (NTU "KhPI")

The areas of use of grinding and polishing pastes in the implementation of the technological process at oil refining and coke chemical enterprises are considered. In order to reduce production costs and minimize the negative impact on the environment, it is proposed to use waste and secondary products generated at oil refining and coke chemical enterprises of Ukraine as the main components of grinding and polishing pastes.

Key words: grinding and polishing pastes, oil refinery, coke chemical production, components, waste, secondary products.

УДК 621:311(057.8)

ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ НАФТОПЕРЕРОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ У ВИРОБНИЦТВІ ПАЛИВНО-МАСТИЛЬНИХ ТА БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Д. О. Катунін¹, Д. О. Гордієнко², А. Б. Григоров³

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

¹Катунін Денис Олександрович, студент кафедри ТПНГтаТП, e-mail: katunindenis26@gmail.com

²Гордієнко Денис Олександрович, студент кафедри ТПНГтаТП, e-mail: gordienkod222@gmail.com

³Григоров Андрій Борисович, докт., тех., наук, проф. кафедри ТПНГтаТП, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

Розглянуто номенклатуру, джерела утворення та методи утилізації основних відходів, які утворюються під час переробки нафти. Запропоновано використання утворених відходів в процесі виробництва різних видів палива, змащувальних та будівельних матеріалів. Розглянуто перспективність запропонованих рішень.

Ключові слова: відходи, джерела утворення, клас небезпеки, переробка, нафтопродукти, будівельні матеріали, екологічне навантаження, енергетична ефективність

Нафтопереробна промисловість відноситься до стратегічних галузей промисловості України, яка відіграє основну роль в забезпеченні країни енергетичними ресурсами (моторні, технологічні та котельні палива; змащувальні оливи та мастила) та будівельними (бітумами, захисними покриттями, гідроізоляційними матеріалами) ресурсами. Разом з тим, вона безперервно продукує широкий спектр відходів, які, з огляду на їх шкідливий вплив на здоров'я людини та навколишнє середовище, необхідно утилізувати [1]. Залучення відходів в якості сировини для виробництва, в свою чергу, сприяє зменшенню залежності від первинної сировини, що особливо актуально для України в сучасних геополітичних умовах.

Номенклатура основних відходів, що утворюються під час процесу переробки нафти, джерела їх виникнення та клас небезпеки, представлені у табл. 1.

Таблиця 1

Номенклатура відходів нафтопереробки

| № | Найменування відходу | Джерела утворення | Клас небезпеки |
|----|--|--|--|
| 1. | Кислий гудрон | Контактна очистка змащувальних олив | I (надзвичайно небезпечний) |
| 2. | Нафтовий шлам | Резервуарний парк, відстійники | II-III (від високо до помірно небезпечний) |
| 3. | Вуглеводневі гази та пари нафтопродуктів | Технологічне обладнання (установки первинної та вторинної переробки) | III (помірно небезпечні) |
| 4. | Каталізаторний пил, шлами | | I-II (від надзвичайно до високо небезпечний) |
| 5. | Відпрацьовані нафтопродукти | Автомобільний транспорт, механізми | III-IV (помірно та мало небезпечні) |
| 6. | Димові гази | Установки з отримання теплової енергії | I-III (від надзвичайно до помірно небезпечних) |
| 7. | Стічні води | Резервуари, установки знесолення та | |

| | | | |
|----|------------------------|---|-------------------------------------|
| | | зневоднення | |
| 8. | Проливи нафтопродуктів | Операції з перекачування, технологічне обладнання | III-IV (помірно та мало небезпечні) |

Кислий гудрон відноситься до числа вкрай небезпечних промислових відходів (I-II клас безпеки), який в своєму складі містить 10-60 % вільної сірчаної кислоти, 30-70 % вуглеводнів, до 20 % води, важкі метали, феноли [2]. Внаслідок значного вмісту вуглеводнів кислий гудрон після нейтралізації кислоти та промивання використовують для отримання теплової енергії (спалювання); у виробництві котельних палив (крекінг; компаундування), бітумів (окиснення; концентрування; компаундування), будівельних матеріалів (термокомпаундування з полімерами, різними наповнювачами, барвниками тощо). В Україні накопичено десятки тисяч тон кислого гудрону, зокрема на території старих нафтопереробних заводів, що дає змогу розглядати цей відход в якості промислової сировини для виробництва паливно-мастильних матеріалів.

Нафтовий шлам відноситься до наймасовіших відходів, який утворюється практично на всіх стадіях виробництва нафтопродуктів [3]. Він на 20-70 % складається з вуглеводневої частини (алканів, олефінів, поліциклічних ароматичних вуглеводнів (бенз(а)пірену, фенантрена, антрацену), смолисто-асфальтенових речовин), також може містити 20-80 % води та 5-50 % механічних домішок (частинки ґрунту, піску, глини, оксиди металів (Fe, Al, Ca, Mg) та солі (NaCl, CaCl, MgCl тощо). Нафтовий шлам після очищення від води та механічних домішок доцільно використовувати як сировину для виробництва моторних, технологічних та котельних палив (додавання вуглеводневої частини шламу до нафти, що надходить на переробку), а також змащувальних олів (очищення від парафінів та смолисто-асфальтенових речовин) та пластичних мастил (термодиспергація полімерів та наповнювачів). В цілому ж, його можна використовувати для виробництва тих самих продуктів, що і кислий гудрон.

Вуглеводневі гази та пари нафтопродуктів відносяться до летючих речовин, що утворюються при випаровуванні чи розкладі рідких нафтопродуктів. Вуглеводневі гази, як правило, є сумішшю вуглеводнів, які включають як легкі (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}), так і більш важкі (C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_6H_{12} , C_6H_6 тощо) компоненти. Їх, як правило, використовують для отримання теплової енергії (спалювання), зрідженого моторного палива або як сировину для нафтохімічного синтезу.

Каталізаторний пил, шлами утворюються при каталітичних процесах переробки вуглеводнів (каталітичний крекінг, риформінг, гідроочищення). Вони утворюються в наслідок механічного руйнування каталізаторів та складаються з оксидів металів (Ni, V, Co, Mo, Fe, Al тощо), смолистих речовин (органічні компоненти, що осідають на поверхні каталізаторів), поліциклічних

ароматичних вуглеводнів [4]. Каталізаторні шлами додатково можуть містити різні високомолекулярні вуглеводні. Каталізаторний пил та шлам може бути перероблений для відновлення активних компонентів, таких як Ni або V, для подальшого використання в нових каталітичних процесах переробки вуглеводневої сировини. Іншим напрямком використання каталізаторного пилу, шламу може бути його залучення для створення інертних матеріалів, наприклад, для будівництва доріг або в якості добавок до композиційних матеріалів.

Відпрацьовані нафтопродукти представлені відпрацьованими змащувальними рідкими оливами та пластичними мастилами. З огляду на вміст забруднень (води та механічних домішок) та технології їх видалення (відстоювання, фільтрація та центрифугування) [5] можна вважати найперспективнішою сировиною для виробництва моторних, технологічних та котельних палив (термічний крекінг при 400-450 °C при атмосферному або підвищеному тиску); змащувальних олив (регенерація) та пластичних мастил (термодиспергація полімерів, парафінів, наповнювачів; загушення металевими милами); виробництві доменного коксу та будівельних матеріалів (обмаслювальний компонент, пластифікатор); бітумів (концентрування під вакуумом, каталітичне окиснення).

Димові гази – це газоподібні викиди, що утворюються в результаті спалювання палива задля отримання теплової енергії, необхідної для виробництва нафтопродуктів або з метою опалення побутових приміщень. Вони складаються з різних хімічних сполук (CO, CO₂, NO_x, SO₂, C, CH, CH₂O, C₂₀H₁₂), які є шкідливими та небезпечними для здоров'я людини та навколишнього середовища [6]. Методами очищення димових газів виступають їх спалювання, фільтрація, адсорбційне та каталітичне очищення. При виробництві паливно-мастильних та будівельних матеріалів, досить часто використовується їх тепла енергія (температура 200-600 °C), яка спрямовується на виробництво електричної енергії, підігріву води та інших матеріальних потоків.

Стічні води утворюються в процесі очищення (відстоювання, центрифугування), промивки (видалення хлористих солей та водорозчинних кислот та лугів) нафти та виготовлення нафтопродуктів; охолодженні технологічного обладнання (вода, яка використовується для охолодження реакторів, теплообмінників та інших елементів виробничих процесів); очищенні димових газів (очищення від сірки, азотних оксидів та інших забруднювачів); скиданні в результаті аварій або витоків (при пошкодженні трубопроводів або технологічного обладнання); промивки обладнання (для очищення апаратів, трубопроводів, резервуарів та іншого обладнання). Стічні води нафтопереробних підприємств зазвичай містять: вуглеводневі сполуки (залишки розчинників, бензину, дизельного палива, мазуту, олив тощо); токсичні хімічні сполуки (H₂SO₄, H₂S); солі (NaCl, CaSO₄); луги (NaOH, KOH); важкі метали; зважені частки (пил, пігменти, інші тверді частки, що утворюються в процесах згорання або обробки) [7]. Серед методів очищення

стічних вод нафтопереробних підприємств можна виділити наступні: аерація; флотація; хімічне осадження; біоремедіація (використання мікроорганізмів для розкладу нафтопродуктів і органічних речовин); активоване бродіння; ультрафільтрація та нанофільтрація (видалення дрібних часток та токсичних хімічних речовин); адсорбція (наприклад, використання активованого вугілля для поглинання нафтопродуктів і органічних сполук). Стічні води після очищення повертаються до технологічного процесу виробництва нафтопродуктів, зменшуючи потребу в постійних водних ресурсах і мінімізуючи викиди забруднюючих речовин у гідросферу.

Проливи нафтопродуктів – це витіки або розливи нафти та нафтопродуктів на поверхню води, ґрунту або іншої території. Це серйозна проблема, яка може мати значний екологічний вплив на навколишнє середовище та здоров'я людини. Проливи нафтопродуктів виникають при технічних несправностях обладнання (пошкодження трубопроводів, резервуарів), аваріях, порушенні правил техніки безпеки, природних катастрофах (штормах, землетрусах, повенях). Для боротьби з проливами нафтопродуктів використовують спеціальні сорбенти, механічні методи, біоремедіацію, хімічні методи [8]. Тому важливо розробляти та впроваджувати ефективні системи для попередження витоків, а також швидко реагувати на виниклі ситуації для мінімізації негативних впливів, забезпечення екологічності та підвищення загальної культури виробництва нафтопродуктів.

Перспективи використання вторинної сировини у виробництві нафтопродуктів та будівельних матеріалів є дуже актуальними з точки зору енергетичної ефективності, екології та економіки. Використання вторинної сировини дозволяє зменшити залежність від первинних ресурсів, скоротити витрати на виробництво і мінімізувати негативний вплив на навколишнє середовище.

Бібліографічний список

1. Victor Olabode Otitolaiye. Impacts of petroleum refinery emissions on the health and safety of local residents / Victor Olabode Otitolaiye, Ghadeer Mubarak Al-Harethiya // *Journal of Air Pollution and Health*. – 2022. – 7(1). – pp. 69-80.
2. Sunday A. Leonard. Characterization of acid tars / Sunday A. Leonard, Julia A. Stegemann, Amitava Roy // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – 175(1-3). – pp. 382-392.
3. Junjie Luo. Research progress on formation mechanism and re-utilization technologies of oil sludge / Junjie Luo, Ruiying Xiong, Jixiang Guo, XiaoJun Zhang, Li Wang, Xiangwei Chen, Jiao Li // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2024. – 189. – pp. 275-287.
4. Michel Héry. Exposure to metallic catalyst dust: Manufacturing and handling of catalysts in the chemical industry / Michel Héry, J. M. Gerber, G. Hubert, G Hecht // *Annals of Occupational Hygiene*. – 1994. – 38(2). – pp. 119-35.
5. Ihsan Hamawand. Recycling of Waste Engine Oils Using a New Washing Agent / Ihsan Hamawand, Talal Yusaf, Sardasht Rafat // *Energies*. – 2013. – 6(3). – pp. 1023-1049.

6. Yan Yu A. Study on the Influence of Different Flue Gas Components on Supersaturated Environment Characteristics in a Multisection Growth Tube / Yan Yu, Shijie Gu, Chengwei Xu, Chao Fu, Meiling Hou, Tingting Nie, Yincui Hu // Atmosphere. – 2023. – 14(7). – 1129.
7. Hongliang Guo. Treatment of refinery wastewater: Current status and prospects / Hongliang Guo, Qing Qin, Mingzhe Hu, Jo-Shu Chang, Duu-Jong Lee // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2024. – 12(2). – 112508.
8. Ana Cláudia Souza Vidal de Negreiros. Oil spills characteristics, detection, and recovery methods: A systematic risk-based view / Ana Cláudia Souza Vidal de Negreiros, Isis Didier Lins, Caio Bezerra Souto Maior, Márcio José das Chagas Moura // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2022. – 80. – 104912.

Use of oil refining industry waste in the production of fuels, lubricants and building materials

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

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

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

The nomenclature, sources of formation and methods of utilization of the main wastes formed during oil refining are considered. The use of the wastes formed in the production of various types of fuel, lubricants and construction materials is proposed. The prospects of the proposed solutions are considered.

Keywords: waste, sources of generation, hazard class, processing, petroleum products, building materials, environmental impact, energy efficiency.

УДК 665.3:620.197

ANIMAL FATS AND VEGETABLE OILS – PROMISING RE-SOURCES FOR OBTAINING EFFECTIVE CORROSION INHIBITORS FOR OIL REFINERY EQUIPMENT

Serhiy Pyshyev¹, Oleksandr Romanchuk¹, Petro Topilnytskyi¹, Viktoriya Romanchuk¹, Denis Miroshnichenko², Yurii Rohovyi², Hennadii Omelianchuk², Yurii Parkhomov²

¹ The Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing, Lviv Polytechnic National University, 79013 Lviv, Ukraine; serhii.v.pyshiev@lpnu.ua (S.P.); oleksandr.o.romanchuk@lpnu.ua (O.R.); petro.i.topilnytskyi@lpnu.ua (P.T.); viktoriia.v.romanchuk@lpnu.ua (V.R.)

² The Department of Oil, Gas and Solid Fuel Refining Technologies, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 61002 Kharkiv, Ukraine; denys.miroshnichenko@khp.edu.ua (D.M.); yurii.rohovyi@ihti.khpi.edu.ua (Yu.R.); hennadii.omelianchuk@ihti.khpi.edu.ua (H.O.); yurii.parkhomov@ihti.khpi.edu.ua (Yu.P.)

Abstract: The equipment of refineries and oil production facilities is subject to corrosion due to the supply of crude oils with a high content of mineralized water. The use of inhibitors is one of the most common corrosion protection methods. However, increasing requirements of environmental standards give impetus to developing new types of corrosion inhibitors from natural raw materials. The article deals with the synthesis conditions of new corrosion inhibitors (CIs) produced from distilled higher acids of beef fat (DHFAs) or vegetable oils (VO), as well as

research on the protective effect of the synthesized corrosion inhibitors compared with industrial inhibitors (5 samples). The gravimetric method studied the protective effect in a solution of salts and jet fuel using a St20 steel plate. At 50 °C and a CIs content of 100 ppm, the protective effect of corrosion inhibitors based on VO and triethanolamine was 9.7-75.6%. Under similar conditions, CIs obtained from DHFAs and diaminoethyl exhibited a protective effect of 81.6-94.1 %. When DHFAs and diethanolamine were used to synthesize CIs, the protective effect was 93.0-95.6 %. CI synthesized at 130 °C and a DHFAs: diethanolamine ratio of 72: 28 showed a 99.2 % protective effect at 50 °C and a CI content of 200 ppm, which was higher or equal to the impact of using industrial inhibitors (91.6-99.5%). The results prove the possibility of alternative use of animal fats and waste from their production as new resources for obtaining highly effective equipment corrosion inhibitors. Using alternative inexpensive raw materials (fats, vegetable oils, waste from their output) to obtain CIs will improve the economic performance of inhibitor production. In addition, at least the fatty (oil) part of organic CIs is biodegradable and will not harm the environment.

Keywords: *biological resources; corrosion inhibitor; protective effect; higher fatty acids; vegetable oil.*

The sustainable process of waste and low-quality minerals engineering, along with biomass reuse and valorization, is crucial for creating new raw materials and promoting a circular economy. This approach significantly improves environmental ecology. In the refining and fuel industries, corrosion challenges arise from exposure to aggressive media like mineralized water and acids, requiring effective corrosion inhibitors to protect equipment. Traditional inhibitors, based on toxic synthetic chemicals, are harmful to health and the environment.

In contrast, organic inhibitors derived from renewable raw materials, such as vegetable oils and animal fats, offer a promising, environmentally friendly alternative. These natural inhibitors are biodegradable, non-toxic, and provide effective protection against corrosion. Research highlights the potential of plant-based materials, such as garlic, cocoa, and citrus peels, as corrosion inhibitors. Studies show that these inhibitors can be as effective, or even more so, than synthetic alternatives, with the added benefits of lower cost and availability from agricultural waste.

Green inhibitors, including those from fatty acids, offer high corrosion protection efficiency, particularly in drilling fluids and metal surfaces exposed to aggressive media. Their effectiveness depends on adsorption properties and the formation of protective films on metal surfaces, which block corrosive agents. These inhibitors are not only efficient but also align with sustainable development principles, offering a promising solution to reduce environmental impact while enhancing the longevity of industrial equipment.

Various corrosion test methods were used to assess inhibitor effectiveness, including weight tests, Fourier transform infrared spectroscopy, electrochemical techniques, scanning electron microscopy, and quantum chemical calculations. The corrosion depth depends on the aggressive medium type and temperature, which are selected based on the intended application.

Globally, large stocks of oils, fats, and their waste are produced, with animal fat exports in 2022 totaling \$834 million. The global production of vegetable oils has steadily increased, with 210.4 million metric tons produced in 2022/2023. Waste

from oil and fat processing is significant, creating opportunities for the development of environmentally friendly corrosion inhibitors.

The production of corrosion inhibitors from common vegetable oils, animal fats, and their wastes should be studied, as these materials are abundant. Previous studies have shown that inhibitors based on renewable raw materials provide effective protection. This work aims to synthesize green corrosion inhibitors from plant and animal sources, compare their effectiveness with commercial inhibitors, and explore their use in reducing equipment corrosion in the oil industry.

Materials for this study include vegetable oils rich in unsaturated acids, such as corn and sunflower oils, and beef fat. The oils and fatty acids were sourced from Ukrainian companies that use hydrolysis and distillation to process them.

Vegetable oils predominantly contain unsaturated fatty acids. They are more reactive and can interact with amines through adduct reactions, complexes, esters, and amide formation (if possible). On the other hand, the studies used different types of vegetable oils (with higher and lower content of unsaturated acids than animal fats). Using tertiary amines in reactions with vegetable oils containing various amounts of unsaturated acids made it possible to establish which groups tertiary amines react with. Animal fats usually contain more saturated fatty acids, which are less reactive but form more stable amides. Therefore, secondary amines, capable of forming amides, were used for reactions with animal fats.

For the synthesis of inhibitors, the distilled higher fatty acids (DHFAs) or vegetable oils (sunflower, coconut, or corn) derived from the raw materials were loaded into a 250-mL three-necked flask with a diameter of 64 mm. The oil and fat were purified from impurities and water by pre-filtration. Then diethanolamine or diaminoethanol (for beef fat) and triethanolamine (for vegetable oils) were added. The amount of additives was calculated based on the molecular weight of the components and their ratio in the mixture. After the reaction was completed, the mixture was gradually cooled to room temperature while maintaining stirring. The density of the reaction products was determined. The amount of inhibitors formed was 150 ± 20 g. Since all inhibitors are highly viscous liquids, 5% solutions in a mixture of isopropanol and hydrocarbon solvent (working inhibitor solution) were introduced into the corrosive environment.

The flask was placed on a heating device, raising the required reaction temperature. The synthesis time was 4 hours. Stirring was performed using an OS20 laboratory stirrer with a 25 mm wing tip at a stirring speed of 180 rpm. The ratio of the reaction vessel's diameter to the stirrer's diameter was 1.3:1. The processing time, stirring intensity, temperature intervals, and ratios of raw material components were taken based on exploratory and previous studies.

Perhaps the polar groups of the “coconut” inhibitor form bonds with metal atoms, and the long hydrophobic alkyl chains are oriented outward, creating a barrier that prevents the penetration of water, oxygen, and ions. Thus, the coconut oil-based inhibitor provides long-term protection of metal surfaces through a combination of hydrophobicity and adsorption ability. This is practically the level of effect shown by sunflower oil (cf. 71.3%).

So, it is evident that the protective effect of inhibitors synthesized from vegetable oils and triethanolamine strongly depends on the synthesis temperature; for sunflower oil, the maximum impact is achieved at the synthesis temperature of 140 °C; for corn and coconut oils – at 130 °C.

The difference in corrosion protection efficiency at different synthesis temperatures for each type of oil can be explained by several factors related to the chemical and physical properties of the inhibitor molecules formed at these temperatures.

As the synthesis temperature increases, the rate of chemical reactions between the oil and triethanolamine increases, which can lead to the formation of inhibitors with better adsorption properties on the metal surface. However, beyond a specific temperature, excessive heating can lead to partial oxidation of the inhibitor and/or reactions between acids, reducing the number of active sites and ultimately reducing the inhibitor's effectiveness. The above assumption is confirmed by the increase in the density of the reaction mixture with increasing temperature (molecular weight increases and, consequently, density increases). Therefore, for each type of oil, the efficiency of the inhibitor is achieved at certain synthesis temperatures, which may indicate the optimal ratio between the polar and nonpolar parts of the molecules that form a stable film. The molecules may not be active enough at low synthesis temperatures for effective adsorption on a metal surface. At too high temperatures, the molecules may lose their properties due to the increased molecular weight of the fatty acid alkyl chain (oxidation, ester formation, oligomerization along double bonds).

This study emphasizes the prospects of using inhibitors based on organic raw materials in the industry, which contributes to the development of sustainable technologies and compliance with environmental requirements. New corrosive inhibitors based on natural raw materials were obtained under different conditions and with varying ratios of the components. The inhibitors synthesized from vegetable oils and triethanolamine were found to have a slight protective effect against metal corrosion compared with inhibitors based on distilled higher fatty acids derived from beef fat and diethanolamine. The best results were obtained for the sample with DHFA: amine ratio of 72:28 (wt/wt) synthesized at a temperature of 130 °C and time of 4 hours. It demonstrates a 99% protective effect at the corrosive medium temperature of 50 °C. The increase in temperature to 70 °C slightly decreases the impact to 95.6 %.

Synthesized inhibitors are as good as, in some cases, even better than well-known commercial inhibitors. Using inexpensive alternative resources (fats, vegetable oils, waste from their production and processing) to obtain effective corrosion inhibitors will reduce their price by approximately half. The lower cost of the studied corrosion inhibitors makes the possibility of their further industrial implementation extremely promising.

Studies have also shown that the content of unsaturated compounds in the feedstock of plant origin has virtually no effect on the protective properties of the synthesized compounds. Therefore, vegetable oils can also be a promising raw

material for producing N-containing corrosion inhibitors in the case of obtaining amides based on them. Thus, future research will aim to achieve higher protective properties of compounds synthesized based on Ukraine's most common vegetable oils (e.g., sunflower, rapeseed) and diethanolamine. Moreover, based on 1-2 most effective corrosion inhibitors, it is necessary to study the mechanism of their action and the effectiveness of equipment protection using a different range of studies described in Section 1. Introduction. It is equally important to compare the biodegradation rate of natural inhibitors with industrial ones. Finally, the research will aim to integrate natural inhibitors into industrial processes, including equipment operation under challenging conditions (high temperatures, extremely aggressive environment).

Bibliographic list

1. Pyshyev, S.; Miroshnichenko, D.; Chipko, T.; Donchenko, M.; Bogoyavlenska, O.; Lysenko, L.; Miroshnychenko, M.; Prysia-zhnyi, Y. Use of Lignite Processing Products as Additives to Road Petroleum Bitumen. Chem. Eng. - 2024, 8, 27. <https://doi.org/10.3390/chemengineering8020027>
2. Casau, M.; Dias, M.F.; Matias, J.C.O.; Nunes, L.J.R. Residual Biomass: A Comprehensive Review on the Importance, Uses and Potential in a Circular Bioeconomy Approach. Resources - 2022, 11, 35. <https://doi.org/10.3390/resources11040035>
3. Pstrowska, K.; Łużny, R.T.; Fałtynowicz, H.; Jaroszewska, K.; Postawa, K.; Pyshyev, S.; Witek-Krowiak, A. Unlocking sustainability: a comprehensive review of up-recycling biomass waste into biochar for environmental solutions.

УДК 662.749

СЕГРЕГАЦІЯ ВУГІЛЬНИХ ЗЕРЕН У ПРОЦЕСІ ЗАВАНТАЖЕННЯ ВУГІЛЬНИХ БАШТ КОКСОВИХ БАТАРЕЙ

В. В. Коваль¹, Д. В. Мірошніченко^{1,2}, І. М. Авдеюк², О. В. Космінський²

¹Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», вугільний відділ, kovalen79@gmail.com

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра технології переробки нафти, газу та твердого палива, dvmir79@gmail.com, illia.avdeiuk@ihti.khpi.edu.ua kosminskijaleksandr@gmail.com

Показано, що зольність вугілля за класами крупності розподілена нерівномірно. Клас 25-50 мм має найвищий середній вміст золи (13,1%), але демонструє значну мінливість (6,8-32,1%). Менші класи (<0,5 мм) мають більш високий вміст золи (до 15,1%) порівняно із середніми розмірами (в середньому 10,9%). Було підтверджено стабільність технологічних властивостей вугільної шихти під час закачування, натомість спостерігаються розбіжності у розмірі частинок, виході летких речовин і зольності, що збільшувалися від центру башти до її зовнішніх рядів.

Ключові слова: сегрегація, вугільна башта, зольність, класи крупності, відбір, розподілення, гранулометричний склад.

Сегрегація вугілля – це процес поділу на фракції за фізичними та хімічними характеристиками (розмір, щільність, якісні показники). Вона

відіграє ключову роль у промисловості, зокрема в енергетиці та металургії, дозволяючи оптимізувати витрати та зменшити екологічні ризики.

Зростаючий дефіцит високоякісного вугілля підвищує необхідність ефективного збагачення. Впровадження автоматизованих систем, нових матеріалів та сухих методів збагачення допомагає знизити негативний вплив на довкілля.

Наукові дослідження сегрегації охоплюють методи розділення частинок за розміром, щільністю та іншими параметрами. Встановлено, що подрібнення, вологість і мацеральний склад впливають на процес, а вдосконалені технології, як-от аерокласифікація, покращують якість кінцевого продукту.

Попри значну кількість досліджень, більшість із них базуються на математичному моделюванні або лабораторних експериментах. Це зумовлює потребу у вивченні сегрегації в реальних промислових умовах. Метою цього дослідження є аналіз процесу сегрегації вугілля на коксохімічному підприємстві, що дозволить підтвердити або спростувати раніше встановлені закономірності та вдосконалити підготовку вугілля до використання.

Методи.

Для визначення якісних показників вугілля та вугільних шихт використовувалися такі стандартні методи:

Відбір та підготовка проб: ISO 18283:2022, ДСТУ 4096–2002, ДСТУ 8699:2016

Технічний аналіз: ISO 17246:2010, ISO 334:2020, ISO 589:2008, ISO 1170:2020

Петрографічний аналіз: ДСТУ 7722:2015, ISO 7404-3:2009, ISO 7404-5:2009

Гранулометричний аналіз: ISO 1953:2015

Розмолотдатність: ISO 5074:2015

Співклина здатність: ДСТУ 7723:2015

Класифікація вугілля: ДСТУ 3472:2015

Проведення експерименту.

Вугільна башта – це бункерна споруда для прийому, зберігання та подачі вугільної шихти. Вона складається з кількох секцій, обладнаних пристроями для рівномірного розподілу шихти та запобігання сегрегації. Місткість башти забезпечує запас шихти для стабільної роботи печей на 2-3 зміни. Секційний поділ дозволяє проводити огляди, ремонти та очищення. Для запобігання зависанню вугільної маси передбачено пневматичне обвалення.

Таким чином, на початку експерименту нами були відібрані та проаналізовані всі вугільні концентрати, що входили до складу вугільної шихти. По тому як вугільним цехом було підготовлено вугільну шихту (етапи попереднього та кінцевого дроблення компонентів, їх дозування та змішування) вона стрічковим конвеєром закачувалась до вугільної башти батарей №7-8; на цьому ж етапі паралельно шихта відбиралась для визначення її початкових параметрів. Відбір відбувався безпосередньо з конвеєрної стрічки перед подачею до вугільної башти. На наступному етапі проводили відбір проб

вугільної шихти, що завантажується в бункери вуглезавантажувальної машини, з різних секцій та рядів вугільної вежі протягом 6 годин. Заключним етапом був аналіз відібраних зразків, їх порівняння та формування висновків.

Метою даного дослідження було дослідити процес сегрегації вугілля в умовах реального промислового коксохімічного підприємства, як за крупністю, так і за основними параметрами якості вугілля. Варто відзначити, що дослідження проводили в умовах ПрАТ «АКХЗ», відповідно закачка, початковий відбір та аналіз розподілу шихти відбувались відносно збудованої на даному підприємстві двосекційної вугільної башти зі стаціонарним реверсивним конвеєром та жолобами роздачі шихт, де розподіл шихти по секціях здійснюється стаціонарним реверсивним стрічковим конвеєром з клапанами. Під час проведення експерименту відбір проб вугільної шихти з вугільної башти проводився при закачуванні її в бункери вуглезавантажувальної машини з 1, 4 та 5 рядів 1 та 2 секцій. Тож для більш широкого узагальнення та підтвердження отриманих тенденцій, нами заплановано проведення подібних досліджень на інших коксохімічних підприємствах, відповідно з іншими конструкціями вугільної башти та з іншою сировинною базою.

1. За результатами цієї роботи можна стверджувати, що зольність за класами крупності вугілля розподілена нерівномірно. Так найбільшим середнім, але вкрай нерівномірними значеннями (6,8-32,1 %) характеризується клас 25-50 мм (13,1 %). Мінімальними значеннями зольності характеризуються класи 0,5-1 мм – 7,3%; 1-3 мм – 6,9 % та 3-6 мм – 7,3 %. Також низькі значення зольності спостерігаються в найкрупнішому класі крупності + 50 мм (6,6-7,5 %). В той же час зольність дрібних (менше 0,5 мм) класів відібраного вугілля значно вища, ніж в середніх класах крупності (середнє значення – 10,9) і досягає 15,1 %. Враховуючи це, можна припустити, що надмірне подрібнення вугілля з утворенням підвищеної кількості класів менше 0,5 мм може призвести до «самопіснення» шихти і, відповідно, погіршення її якості.

Розподілення зольності за класами крупності підготовленої вугільної шихти на башту аналогічне її розподіленню в концентратах, а саме – найбільше її значення (11,2 %) властиве найменшому класу <0,5 мм, найменше значення (6,8-7,4 %) у середніх класах 0,5-1, 1-3 та 3-6 мм, а проміжне значення 8,8 % – у найбільшому класі >6 мм.

2. Можна констатувати відносну стабільність технологічних властивостей та гранулометричного складу вугільної шихти протягом закачування її у вугільну башту. Так вміст класу 0-3 мм у пробах вугільної шихти, відібраних з інтервалом 1 годину, становить 78,4-79,7%; зольність 8,3-8,5%; вміст загальної сірки 0,90-0,92%; вихід летких речовин на сухий беззольний стан - 32,1-32,6%, а середній діаметр часточок 1,80-1,87 мм.

3. Недивлячись на стабільність технологічних властивостей та гранулометричного складу вугільної шихти на вході до вугільної башти, аналіз отриманих даних показав, розбіжність їх розподілу у рядах вугільної башти. Дана розбіжність в першу чергу стосується показника середнього діаметру

часточок вугілля d_s , виходу летких речовин V^{daf} та його зольності A^d і збільшується від центральних рядів башти до її крайніх рядів. Так інтервал відхилень для 4-го ряду 1-ї секції та 5-го ряду 2-ї секції башти зольності $A^d = 0,2-0,5$ %, виходу летких речовин $V^{daf} = 0,3$ % та крупності $d_s = 0,22-0,27$ мм, то для дальнього 1-го ряду 1-ї секції відхилення значень $A^d = 1,0$ %, $V^{daf} = 1,2$ %, а $d_s = 0,82$ мм.

4. Беручи до уваги факт суттєвого відхилення показників якості вугільної шихти від вихідних значень у крайніх рядах секцій вугільної башти бат. 7-8, було б доцільним вжити технологічних заходів щодо усунення сегрегації та вирівнювання показників якості шихти, що повинно призвести до стабілізації якості доменного коксу, отримуваного на підприємстві.

Список літератури

1. Ni, C., Xu, G., Chang, J., Liu, B. – 2023 . Dense Medium Cyclone Separation of Fine Coal: A Discussion on the Separation Lower Limit. Minerals, - 13(9), 1115.
2. Wang, X., Cheng, H., Ding, D. (2024). Advances and Prospects on Flotation Enhancement of Difficult-to-Float Coal by Emulsion: A Review. Minerals, - 14 (9), 952.
3. Sánchez, F., Hartlieb, P. - 2020. Innovation in the Mining Industry: Technological Trends and a Case Study of the Challenges of Disruptive Innovation. Mining, Metallurgy & Exploration, 37, 1385–1399.
4. Zhao, Y., Yang, X., Luo, Z. et al. - 2014. Progress in developments of dry coal beneficiation. International Journal of Coal Science & Technology, 1, 103–112.
5. Silva, G. L. R., Destro, E., Bueno, R. F., Oliveira, J. L. de R., Assis, R.D. - 2009. Caracterização química, física e metalúrgica das frações granulométricas da mistura de carvão da gerdau açominas, Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 10º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, Ouro Preto: 2009. ISSN: 2594-357X , DOI 10.5151/2594-357X-15521

УДК 620.9.546.11

СУЧАСНІ ДОСЯГНЕННЯ У СФЕРІ АЛЬТЕРНАТИВНИХ АВІАЦІЙНИХ ПАЛИВ

С. В. Бойченко, О. Бавикін

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

Бавикін Олександр, аспірант кафедри органічної хімії : chemmotology@ukr.net

Сучасна авіація - один з основних споживачів вуглеводневих палив, споживає майже 100 млн. галонів палива на рік і цей показник постійно збільшується. З іншого боку авіакомпанії зобов'язуються забезпечити нульові викиди CO₂ у повітряному транспорті до 2050 року. Це вимагає вивчення нових і вдосконалення існуючих процесів отримання альтернативних авіаційних палив а також використання альтернативної, відновлюваної і безпечної сировини. Ця праця аналізує поточні тенденції в авіаційній галузі; сучасні досягнення в сфері SAF та детальне порівняння технологій, сировинної бази та фізико-хімічних властивостей з метою пошуку оптимальних параметрів технологічного процесу

гідрокрекінгу тваринних жирів для отримання екологічно безпечних компонентів реактивного авіаційного палива.

Ключові слова: *Вуглеводні, авіаційні палива, сталі палива, альтернатива, хімічний склад, енергоефективність, екологія, технології, гідрокрекінг*

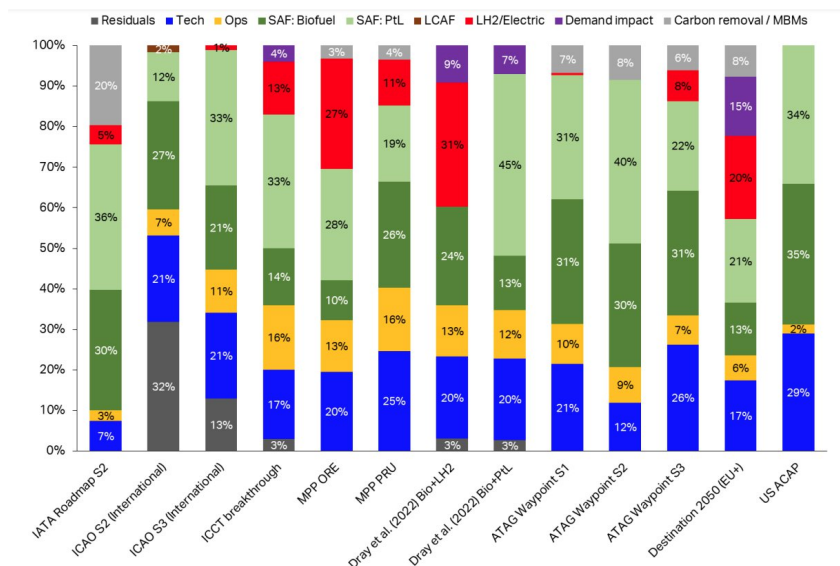
Розроблення нових видів палива для газо-турбінних двигунів (ГТД) з відновлюваних ресурсів, відомих як стале авіаційне паливо (SAF), стає гострою необхідністю. SAF має потенціал не лише зменшити залежність від викопного палива, а й значно скоротити викиди CO₂, одночасно забезпечуючи сумісність із існуючими авіаційними двигунами та інфраструктурою. Крім того, розвиток таких технологій відкриває можливості для зміцнення енергетичної безпеки та стимулювання економічного зростання через інновації та залучення нових інвестицій у галузь.

Відповідно до звіту Міжнародної асоціації повітряного транспорту доля SAF у провідних стратегіях досягнення авіаційною галуззю нульових викидів CO₂ до 2050 року варіюється від 24% до 70%. З долею біопалив від 10% до 35%.

Ця праця аналізує поточні тенденції в авіаційній галузі; сучасні досягнення у сфері імплементації SAF та детальне порівняння технологій, сировинної бази та фізико-хімічних властивостей з метою пошуку оптимальних параметрів технологічного процесу гідрокрекінгу тваринних жирів для отримання екологічно безпечних компонентів реактивного авіаційного палива.

Гіпотезою данної роботи є те, що результати дослідження створять необхідні та достатні умови для отримання екологічно безпечних авіаційних палив з вітчизняної вторинної сировини, що будуть відповідати вимогам ASTM D7566-24d “Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons”. Це дозволить економити нафтову сировинну базу орієнтовно на 25% та водночас зменшити техногенний тиск на довкілля через зменшення долі вуглеводнів нафтового походження заміною синтетичними екологічно безпечними компонентами у суміші нового композиційного палива, а також завдяки переробці відходів тваринного промислового сектору.

Метою дослідження є порівняльно-наслідковий аналіз виробництва і перспектив використання SAF. Предметом дослідження - номенклатура, фізико-хімічні та експлуатаційні властивості SAF. Об'єктом дослідження є сировина та хіміко-технологічні процеси отримання сучасних SAF.



Гіпотезою данної роботи є те, що результати дослідження створять необхідні та достатні умови для отримання екологічно безпечних авіаційних палив з вітчизняної вторинної сировини, що будуть відповідати вимогам ASTM D7566-24d “Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons”. Це дозволить економити нафтову сировинну базу орієнтовно на 25% та водночас зменшити техногенний тиск на довкілля через зменшення долі вуглеводнів нафтового походження заміною синтетичними екологічно безпечними компонентами у суміші нового композиційного палива, а також завдяки переробці відходів тваринного промислового сектору.

Метою дослідження є порівняльно-наслідковий аналіз виробництва і перспектив використання SAF. Предмет дослідження - номенклатура, фізико-хімічні та експлуатаційні властивості SAF. Об'єктом дослідження є сировина та хіміко-технологічні процеси отримання сучасних SAF.

ICAO Global Framework for Aviation Alternative Fuels визначає 11 затверджених технологічних процесів перетворення сировини в авіаційне паливо (SAF): 1) FT; 2) HEFA; 3) SIP; 4) FT-SKA; 5) ATJ-SPK; 6) CHJ; 7) HC-HEFA-SPK; 8) ATJ-SKA; 9) co-hydroprocessing of esters and fatty acids in a conventional petroleum refinery; 10) co-hydroprocessing of Fischer-Tropsch hydrocarbons in a conventional petroleum refinery; 11) Hydroprocessed esters/fatty acids from biomass.

Нами виконано SWOT, SNW, GAP аналізи. Основні висновки наступні.

Фізико-хімічні властивості SAF, зокрема, в'язкість, теплота згорання та стабільність, в основному відповідають стандартам традиційного реактивного палива, що дозволяє використовувати їх у сучасних ГТД без необхідності суттєвої модифікації чи істотного зменшення ресурсу їх використання. Аналіз існуючих технологій свідчить, що найбільш перспективними є процеси оброблення естерів та жирних кислот за присутності водню (HEFA), синтез парафінів за методом Фішера-Тропша (FT-SPK) та конверсії спиртів (ATJ-SPK). Ці методи забезпечують високу якість кінцевого продукту та відповідність міжнародним стандартам авіаційних палив.

Використання саме тваринних жирів для виробництва SAF виглядає одним з найбільш перспективних рішень, з огляду на доступність сировини, її стійкість та технологічну придатність. Вони мають низку переваг у порівнянні з іншими джерелами, такими як, наприклад, рослинні олії або синтетичні гази. Тваринні жири є побічним продуктом м'ясної та рибної промисловості, що забезпечує їх постійне надходження без необхідності окремого вирощування сировини. На відміну від рослинних олій, для яких потрібні великі площі сільськогосподарських угідь, тваринні жири не конкурують з продовольчим виробництвом і не спричиняють змін у землекористуванні. Це робить їх екологічно прийнятним джерелом для виробництва SAF.

Процес оброблення естерів та жирних кислот (HEFA) є найбільш розвиненою та сертифікованою технологією для отримання альтернативного реактивного палива. Тваринні жири мають високий вміст насичених жирних кислот, що робить їх ідеальним субстратом, забезпечуючи стабільний вихід палива з високою енергетичною щільністю та відповідністю міжнародним авіаційним стандартам (наприклад, ASTM D7566).

Використання тваринних жирів у виробництві SAF дозволяє зменшити кількість органічних відходів, що в іншому випадку могли б створювати екологічні проблеми, такі як забруднення ґрунтів і водних ресурсів. Крім того, утилізація побічних продуктів м'ясної промисловості у вигляді біопалива сприяє формуванню замкнених циклів виробництва, що відповідає принципам циркулярної економіки.

Завдяки низькій собівартості тваринних жирів як сировини, виробництво SAF за технологією HEFA має потенціал стати конкурентоспроможним на ринку. Стабільне постачання та відносно низькі коливання цін на тваринні жири у порівнянні з рослинними оліями забезпечують економічну перевагу цієї сировини для довгострокового розвитку біопаливного сектору.

Бібліографічний список

1. Альтернативні енергоресурси: навчальний посібник / С. В. Бойченко, А. В. Яковлева, О. О. Вовк, Казимир Лейда, С. Й. Шаманський; за заг. редакцією професора С. В. Бойченка. – К.: НАУ, 2021. – 397 с.

2. Boichenko, S., Iakovlieva, A., Vovk, O., Lejda, K. Improvement of technological scheme of fatty acids ethyl esters production for use as jet fuels biocomponents (2014) *International Journal of Theoretical and Applied Science*, 11 (19), pp. 44-50. <http://dx.doi.org/10.15863/TAS.2014.11.19.9>

УДК 620.9.546.11

MATERIAL COMPATIBILITY, ENVIRONMENTAL IMPACT, AND SAFETY CONSIDERATIONS OF HYDROGEN AS A SUSTAINABLE MOTOR FUEL

Linfei Chen, Sergii Boichenko

м. Київ, 03056, вул. Борщагівська 115, Україна

Бойченко Сергій Валерійович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри

автоматизації електротехнічних і мехатронних комплексів, академік Української нафтогазової академії, E-mail: chemmotology@ukr.net:

Linfei Chen, аспірант кафедри автоматизації електротехнічних і мехатронних комплексів E-mail: chenlinfei@ntu.edu.cn

Hydrogen is emerging as a promising sustainable alternative to traditional fossil fuels in the transport sector. This paper examines the material compatibility, environmental impact, and safety considerations associated with hydrogen as a motor fuel. Key findings indicate that hydrogen, when produced via green hydrogen methods, offers significant environmental benefits by reducing carbon emissions. However, material degradation, especially hydrogen embrittlement in metals and composites, presents challenges for the long-term durability of storage and fuel systems. Additionally, safety concerns related to flammability, leakage, and high-pressure storage require robust safety protocols and advanced technologies. The study recommends further research into hydrogen-resistant materials, scalable production technologies, and enhanced safety systems to enable the large-scale adoption of hydrogen as a clean energy source in the transportation sector.

Ключові слова: *Hydrogen, Sustainable Fuel, Material Compatibility, Green Hydrogen, Hydrogen Embrittlement, Safety Considerations*

Hydrogen is a promising alternative fuel for the transportation sector due to its clean energy potential and high energy content. Below are some of the basic properties of hydrogen that make it an attractive option for future motor fuels:

Energy Density: Hydrogen has a high energy content per mass (120 MJ/kg), which is much higher than that of traditional gasoline and diesel fuels. However, hydrogen's energy density by volume is lower than fossil fuels due to its gaseous state at ambient temperature and pressure. As a result, hydrogen is typically stored under high pressure or in liquid form to increase its volumetric energy density, making it suitable for applications such as fuel cells and internal combustion engines.

Emissions: When used in fuel cells or combusted in an internal combustion engine, hydrogen produces only water vapor (H₂O) as a direct byproduct. This makes it a zero-emission fuel at the point of use, significantly reducing air pollutants such as carbon dioxide (CO₂), nitrogen oxides (NO_x), and particulate matter that are typically produced by traditional gasoline or diesel-powered vehicles.

Storage and Transport: Hydrogen can be stored in various forms, including as a compressed gas (at pressures of up to 700 bar), as a liquid (at cryogenic temperatures of minus 253°C), or in solid-state materials such as metal hydrides. The most common method for hydrogen storage in vehicles is compression into high-pressure cylinders. However, achieving high energy density in storage requires the development of more efficient compression and liquefaction technologies.

Hydrogen has the potential to transform various sectors of the transportation industry, providing a clean, efficient, and versatile energy source. The following outlines the key areas where hydrogen can be utilized:

Aviation: Hydrogen-powered aircraft are seen as a future solution for reducing the aviation industry's reliance on fossil fuels. Hydrogen can be used either in hydrogen fuel cells for electric propulsion or combusted in a modified jet engine. Using hydrogen as fuel for long-haul flights offers a promising alternative to conventional jet fuel, with zero emissions at the point of use, making aviation more environmentally sustainable.

Automotive: In the automotive sector, hydrogen fuel cell vehicles (FCVs) have become a viable alternative to traditional internal combustion engine vehicles. Hydrogen-powered cars, such as the Toyota Mirai and Hyundai Nexa, offer significant advantages in terms of long-range capabilities and quick refueling times, unlike battery electric vehicles (BEVs), which often face long charging times. Fuel cell vehicles are also beneficial for light-duty and heavy-duty transport, including trucks and buses.

Maritime: Hydrogen can also be applied in maritime transport, where it could be used to fuel ships and ferries. Several ongoing projects are focused on developing hydrogen-powered vessels to reduce the shipping industry's heavy reliance on marine diesel and to help meet international emissions targets.

While hydrogen shows significant promise as a motor fuel, there are several technological and infrastructural barriers that hinder its widespread adoption:

Hydrogen Production: The current production of hydrogen predominantly relies on natural gas reforming (grey hydrogen), which is not entirely carbon-free. To make hydrogen a truly sustainable fuel, it must be produced via renewable energy sources such as water electrolysis powered by solar or wind (green hydrogen). The production cost of green hydrogen is still high, and economies of scale have yet to be fully realized.

Infrastructure: The lack of hydrogen refueling infrastructure is a significant barrier. Establishing a global network of refueling stations, especially in remote areas, requires substantial investment. Additionally, the transportation and storage of hydrogen remain complex and costly due to the need for specialized tanks and cryogenic equipment.

Public Perception and Safety: Despite its advantages, hydrogen faces public skepticism and safety concerns due to its flammability and explosion risks. Although hydrogen has a wide flammability range, and low ignition energy, modern safety technologies can mitigate these risks. However, educating the public and ensuring robust safety standards are essential for gaining acceptance.

Hydrogen, due to its small molecular size and high diffusivity, has the potential to interact with and degrade various materials used in fuel systems. Materials in contact with hydrogen, including metals, composites, and plastics, can undergo changes in their mechanical properties, corrosion resistance, and structural integrity. Below are the effects of hydrogen on different types of materials:

Metals: Metals such as steel, aluminum, and titanium are commonly used in hydrogen storage tanks, pipes, and other components. When exposed to hydrogen, these materials can experience hydrogen embrittlement, which causes a reduction in the ductility and strength of the metal, leading to potential cracks or failures. Some alloys, such as high-strength steels, are particularly susceptible to embrittlement when exposed to hydrogen, which can limit their use in high-pressure systems.

Composites: Carbon fiber composites are increasingly used in hydrogen storage systems due to their light weight and high strength. However, hydrogen exposure can degrade the matrix in composites, compromising their performance.

This can lead to fiber-matrix debonding and a decrease in the composite material's strength and toughness.

Plastics: Hydrogen can also interact with polymers used in seals, gaskets, and other components in hydrogen fuel systems. Materials like polytetrafluoroethylene (PTFE), used in seals, may experience swelling, loss of mechanical properties, and leakage when exposed to hydrogen over time, especially at higher pressures.

Hydrogen embrittlement (HE) is one of the most critical phenomena that can affect the performance and safety of materials in hydrogen-powered systems. HE occurs when hydrogen atoms infiltrate the crystalline structure of metals, leading to brittleness and cracking. The mechanism behind HE involves hydrogen atoms diffusing into the metal lattice, causing the formation of hydrogen-induced cracks that reduce the metal's tensile strength and ductility.

Steel and Aluminum: High-strength steels and aluminum alloys are particularly vulnerable to hydrogen embrittlement. Steel, due to its crystalline structure, can absorb hydrogen and form brittle hydrides that weaken the material, leading to premature failure. Similarly, aluminum, especially in its high-strength forms, is prone to the effects of hydrogen exposure, especially in high-pressure or cryogenic hydrogen environments.

The impact of hydrogen embrittlement is especially concerning in hydrogen storage systems, where structural integrity is critical for ensuring safety and performance. It is essential to evaluate materials for hydrogen compatibility during the design phase of fuel systems to prevent long-term degradation.

Case Studies and Real-World Applications

This section explores real-world applications where material selection and compatibility with hydrogen have been critical:

Hydrogen Storage Tanks: Hydrogen storage tanks for vehicles and infrastructure often use carbon fiber reinforced composites to meet strength and lightweight requirements. However, as mentioned, hydrogen diffusion can cause degradation in the matrix, which can be mitigated by using epoxy coatings or carbon nanotube-infused composites for better resistance to hydrogen-induced degradation.

Fuel Cells: In fuel cells, platinum-based catalysts are typically used, but stainless steel components in the system can be prone to corrosion when exposed to hydrogen. Solutions have been found through the use of corrosion-resistant alloys and advanced sealing materials to enhance the lifespan of fuel cell systems.

Pipeline Infrastructure: The transportation of hydrogen via pipelines has necessitated the use of high-strength, low-alloy steels that are specifically designed to withstand the pressures of hydrogen. The use of coatings and internal linings helps prevent hydrogen embrittlement and extends the lifespan of the pipelines.

One of the most compelling advantages of hydrogen as a fuel is its potential to significantly reduce the environmental impact of transportation. When used in hydrogen fuel cells or combustion engines, hydrogen produces only water vapor as a direct byproduct, making it a zero-emission fuel at the point of use. This is in stark

contrast to conventional fossil fuels, which emit harmful pollutants such as carbon dioxide (CO₂), nitrogen oxides (NO_x), and particulate matter when burned.

Hydrogen's potential to reduce greenhouse gas emissions is especially significant for industries that are difficult to decarbonize, such as aviation, maritime, and heavy-duty transport. By replacing fossil fuels with hydrogen, these sectors can significantly reduce their global warming potential (GWP), which is a measure of the amount of carbon dioxide emissions that would cause the same amount of global warming as a given quantity of another gas.

In addition to the direct emissions reductions, hydrogen can also reduce air pollutants such as nitrogen oxides (NO_x) and particulate matter, which are harmful to both human health and the environment. Hydrogen, being a clean fuel, plays a critical role in mitigating climate change by providing a viable pathway to decarbonize the transportation sector and meet global emissions reduction targets [39].

Бібліографічний список

1. Boichenko, S., Chen, L., Korovushkin, V., & Biliakovych, O. (2025). PEST-AND SNW-ANALYSIS OF THE USE OF LIQUID HYDROGEN AS A MOTOR FUEL IN AVIATION. *System Research in Energy*, (1 (81)), 61-73. <https://doi.org/10.15407/srenergy2025.01.061> .

2. Boichenko, S., & Chen, L. (2024). COMPARATIVE ANALYSIS OF HYDROGEN PRODUCTION, ACCUMULATION, DISTRIBUTION, AND STORAGE SYSTEMS. *System Research in Energy*, (3 (79)), 13-20. <https://doi.org/10.15407/srenergy2024.03.013> .

3. Альтернативні енергоресурси: навчальний посібник / С. В. Бойченко, А. В. Яковлева, О. О. Вовк, Казимир Лейда, С. Й. Шаманський; за заг. редакцією професора С. В. Бойченка. – К.: НАУ, 2021. – 397 с.

УДК 662.75

ОСОБЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ МОТОРНИХ ПАЛІВ З ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ

С. В. Бойченко¹, В. Г. Дубовик², Д. В. Сябрук³, К. А. Штангеева⁴

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

¹*Бойченко Сергій Валерійович, док. техн. наук, проф., завідувач кафедри автоматизації електротехнічних та мехатронних комплексів, e-mail: chemmotology@ukr.net*

²*Дубовик Володимир Григорович, ст. викладач кафедри автоматизації електротехнічних та мехатронних комплексів, e-mail: processor-w@ukr.net*

³*Сябрук Дмитро Володимирович, студент кафедри автоматизації електротехнічних та мехатронних комплексів, e-mail: dima.zaborny@gmail.com*

⁴*Штангеева Каріна Андріївна, студентка кафедри автоматизації електротехнічних та мехатронних комплексів, e-mail: shtangeyevakarina@gmail.com*

Розглянуто технологію переробки полімерних відходів низькотемпературним піролізом з використанням каталізаторів для одержання компонентів автомобільних і авіаційних бензинів.

Ключові слова: полімерні відходи, піроліз, каталізатор.

На сьогодні перспективним методом отримання продуктів тонкої органічної хімії, зокрема вуглеводнів різного структурно-групового складу є переробка полімерних відходів низькотемпературним піролізом з використанням каталізаторів, які прискорюють швидкість деструкції полімерів та дозволяють отримати облагороджені рідкі та газоподібні продукти деструкції з нижчими енергетичними затратами проведення процесу. Удосконалення термічних методів переробки полімерних відходів вимагає пошуку нових каталізаторів, які мають високу активність і дешевизну.

Процес піролізу безпечних відходів змішаного пластикув з підвищенням температури підсилюється з однієї сторони виділенням водню/дегідруванням, а з іншої — утворенням складніших, збагачених карбоном органічних сполук. Але піроліз обов'язково супроводжується деструкцією зв'язку С–С з утворенням численних складніших органічних сполук. Використання металів-каталізаторів, наприклад оксиду титану TiO_2 , дозволяє суттєво знизити температури дегідрування, зменшити вихід пірогазу та пірокарбону із збільшенням виходу піроконденсату – «синтетичної» нафти, яка в основному є сумішшю алканів, олефінів, нафтенів та аренів. Використання для каталітичного піролізу полімерних відходів оксиду титану TiO_2 дозволяє отримати більш як 75 % основного продукту деструкції - «синтетичної» нафти

з меншими енергетичними затратами. Для цього запропоновано установку отримання компонентів моторних палив з полімерних відходів, яка складається з бункера 1, який через шнековий привод 2, піч 3 електричну сполучено з реактором 4 піролізу, який має патрубок 5 вихідний та сполучено з збірником 6 твердих фракцій, вихід якого сполучений з теплообмінником 7, перший вихід якого сполучено з збірником 8 газу, а другий – з збірником 9 рідини, до якого підключені послідовно сполучені нагрівач 10, ректифікаційна колона 11, збірник 12 трисекційний, змішувач фракцій 13, збірник 14 вихідний, другий та третій виходи ректифікаційної колони 11 сполучено з другим та третім входами збірника 12 трисекційного, другий та третій виходи якого сполучено з другим та третім входами змішувача фракцій 13. Збірник 12 трисекційний виконаний з роздільними ємностями для різних фракцій: фракція $(47 \div 130)^\circ C$, фракція $(130 \div 170)^\circ C$, фракція $(170 \div 355)^\circ C$. Змішувач фракцій 13 забезпечує, наприклад, змішування 40-50% алкілбензольної фракції, 15÷25% - легкої бензинової нафтової фракції, 25÷35% - ізомеризату та також до 1,5% високооктанової добавки ароматичних амінів для одержання товарного бензину.

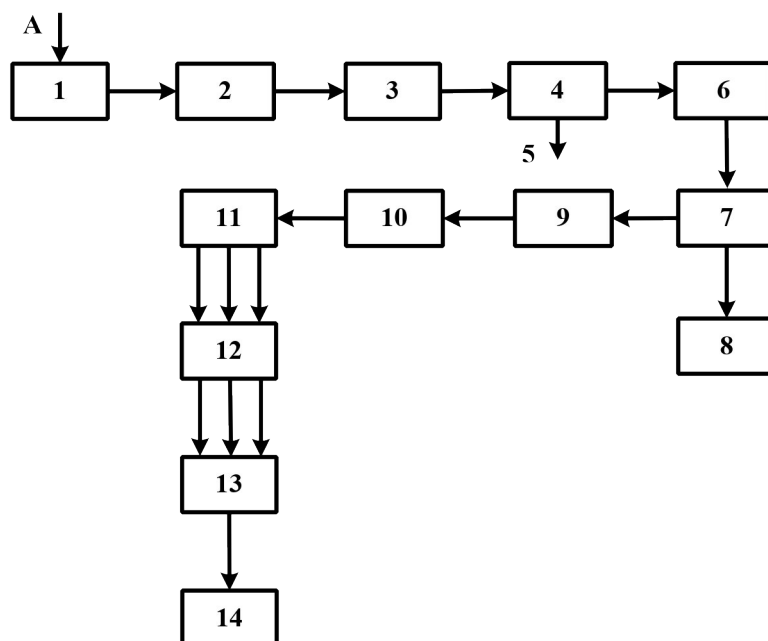


Рисунок 1- Структурна схема установки отримання компонентів моторних палив з полімерних відходів

Термодеструкція полімерних відходів дозволяє ефективно переробляти забруднені та різномірні суміші з мінімальною їх попередньою підготовкою. Важливою особливістю низькотемпературного піролізу (< 500°C) є те, що отримані висококалорійний пірогаз, що містить водень, метан, етан і інші органічні складові та піроконденсат, який містить в основному рідкі вуглеводні, не потребують додаткового глибокого очищення як промислові продукти і можуть використовуватись в газових двигунах, на нафтопереробних заводах для виготовлення товарних автомобільних чи авіаційних бензинів [1].

Установка, рис. 1, отримання компонентів моторних палив з полімерних відходів працює наступним чином. Завантажені (точка А) відходи пластику з бункеру 1 шнековим приводом 3 подаються у піч 3 електричну, де за температури 140°C плавляться та переходять в рідкий стан. Далі розплавлений пластик поступає в реактор 4 піролізу, що обладнений реакторною частиною, топкою з газовою форсункою та каталізаторною системою з використанням каталізатора на основі оксиду титану TiO_2 . Розплавлений пластик в реакторній частині реактора 4 нагрівається без доступу кисню за допомогою пального пристрою. За температури (450÷500)°C здійснюється процес деструкції (піроліз) розплавленого пластику з утворенням горючої парогазової фракції та пірокарбону, який виводиться з реактора через патрубок 5 вихідний. Димові гази після очистки в газовому фільтрі (на структурній схемі не показано) викидаються у довкілля. Горюча парогазова фракція після покращення в каталізаторній системі реактора 4, заповненій оксидом титану, поступає трубопроводом у збірник 6 твердих фракцій для очистки від залишкових частинок сажі та капельної смоляної піролізної рідини. Після очистки

парогазова фракція поступає на конденсацію в систему охолодження з використанням теплообмінника 7, звідки її рідка фракція відкачується насосом (на фіг не показано) в збірник 9 рідини. Газова фракція накопичується у збірнику 8 газу та після очистки в газовому фільтрі (на рис. 1 не показано) поступає на пальниковий пристрій в якості технологічного палива. Рідка фракція («синтетична» нафта) з збірника 9 рідини поступає в нагрівач 10, де нагрівається до температури $(170 \div 180)^\circ\text{C}$ та подається в ректифікаційну колону 11 для розгонки на фракції вуглеводнів, що википають в межах температур $(47 \div 130)^\circ\text{C}$, $(130 \div 170)^\circ\text{C}$, $(170 \div 355)^\circ\text{C}$. З трьох виходів ректифікаційної колони 11 одержані фракції подаються в збірник 12 трисекційний, а далі з трьох його виходів подаються на три входи змішувача 13 фракцій, який забезпечує формування товарного бензину змішуванням, наприклад, $40 \div 50\%$ алкілбензольної фракції, $15 \div 25\%$ - легкої бензинової нафтової фракції, $25 \div 35\%$ - ізомеризату. Товарний бензин подається в збірник 14 вихідний [3].

У присутності каталізаторів на основі оксидів перехідних металів (Fe, С або Ni), а також оксиду титану TiO_2 протікають процеси алкілування або реакції приєднання алкенів до ізоалканів за місцем подвійного зв'язку. Процес алкілування широко застосовується у технології виробництва високоякісних компонентів моторного палива. Процес піролізу відходів пластику з підвищенням температури підсилюється з однієї сторони виділенням водню/дегідруванням, а з іншої — утворенням складніших, збагачених карбоном органічних сполук. Але піроліз обов'язково супроводжується деструкцією зв'язку С–С з утворенням численних складніших органічних сполук. Використання металів-каталізаторів, наприклад оксиду титану TiO_2 , дозволяє суттєво знизити температури дегідрування, зменшити вихід пірогазу та пірокарбону із збільшенням виходу піроконденсату – «синтетичної» нафти, яка в основному є сумішшю алканів, олефінів, нафтенів та аренів. Використання запропонованої установки каталітичного піролізу полімерних відходів з застосуванням оксиду титану TiO_2 дозволяє отримати більш як 75% основного продукту деструкції - «синтетичної» нафти з наступними фізико-хімічними показниками:

- густина за температури 15°C – $820 \div 885 \text{ кг/м}^3$;
- в'язкість за температури 20°C – $2,0 \div 8,0 \text{ мм}^2/\text{с}$;
- температура застигання – не вище мінус 25°C ;
- масова частка води – $0,2 \div 0,5\%$;
- зольність – $0,3 \div 0,5\%$;
- масова частка механічних домішок – $0,01 \div 0,05\%$;
- масова частка загальної сірки – $0,02 \div 0,04\%$;

Фракційний склад «синтетичної» нафти:

до 200°C википає – $55 \div 60\%$ об.

до 350°C википає – $95 \div 98\%$ об.;

Структурно-груповий склад вуглеводнів «синтетичної» нафти:

- масова частка парафінів – $16,2 \div 18,8\%$

- масова частка олефінів – 25,1÷28,3 %
- масова частка нафтенів – 23,5÷27,6 %
- масова частка аренів – 30,4÷33,9 %

Вихід побічних продуктів - пірогазу і пірокарбону в запропонованій установці, відповідно мінімізується, до 15 % та 10 %.

Пірокарбон, що містить до 80% вуглецю та характеризується наступними показниками:

- нижча теплота згорання – 34,8 МДж/кг;
- вища теплота згорання – 38,3 МДж/кг;
- вологість - 7,3%;
- зольність – 2,7%;
- масова частка загальної сірки – 0,05%;
- вихід летких речовин – 54,5%,

та можна застосовувати в якості компонента альтернативного твердого палива або як сировину для виготовлення певних марок технічного вуглецю та абсорбентів з ліквідації розливів нафти і нафтопродуктів. Пірогаз використовується як технологічне паливо для обігріву реактора 4 піролізу.

Запропонована установка отримання високооктанових компонентів моторних палив з полімерних відходів дозволяє отримати «синтетичну» нафту, яка слугує сировиною для одержання окремих фракцій ізопарафінових, олефінових, нафтенових та ароматичних вуглеводнів як високооктанових компонентів автомобільних і авіаційних бензинів.

Суміш ароматичних вуглеводнів (алкілбензоли С7 - С9) з октановим числом за моторним методом більшим як 105 одержують шляхом перегонки «синтетичної» нафти в ректифікаційній колоні 11 з виділенням фракції, що википає в межах температур (130÷170)°С в кількості 20% об., та яка характеризується наступним вуглеводневим складом, % мас.:

| | |
|-------------------------|---------|
| - метилбензол | - 7,20 |
| - етилбензол | - 34,55 |
| - пара-ксилол | - 15,50 |
| - орто-ксилол | - 14,50 |
| - 1-метилетилбензол | - 4,35 |
| - пропілбензол | - 4,80 |
| - 1-етил-2-метил-бензол | - 3,30 |
| - 1,3,5-триметил-бензол | - 4,05 |
| - 1,2,3-триметил-бензол | - 7,70 |
| - 1,2,4-триметил-бензол | - 4,05 |

Залишкову фракцію від перегонки, що википає в межах температур (170÷355)°С, та характеризується такими показниками якості:

- густина за температури 15°С – 890 кг/м³;
- в'язкість за температури 15°С – 7,0 мм²/с;
- температура застигання – не вище мінус 20°С;
- масова частка води – 0,2%;
- зольність – 0,35%;

- масова частка механічних домішок -0,05%;
- масова частка загальної сірки – 0,04%;
- нижча теплота згорання – 38,8 кДж/кг

можна застосовувати як пiчне паливо в побутових цiлях [3].

Застосування запропонованої установки дозволяє одержувати фракції вуглеводнів, які використовуються в нафтопереробній промисловості для виготовлення автомобільних та авіаційних бензинів з меншими енергозатратами за рахунок використання каталізаторів на основі оксиду титану TiO₂. Показано, що суттєве значення для одержання високоякісної продукції з термопластичних матеріалів з використанням вторинної сировини має дисипативна складова енергетичного балансу обладнання або його функціональної ділянки, яка залежить від якісного і кількісного складу перероблюваного матеріалу, умов попередньої переробки, експлуатації та зберігання компонентів термопластичних матеріалів, температури переробки та швидкості зсуву матеріалу під час переробки.

Одержані фракції вуглеводнів використовуються в нафтопереробній промисловості для виготовлення високооктанових автомобільних та авіаційних бензинів і пiчного палива.

Бібліографічний список

1. Докшина С.Ю., Бойченко С.В., Розен В.П., Шкільнюк І.О., Куберський І.О. Концепція підвищення енергетичної та екологічної безпеки через утилізацію пластикових відходів і відпрацьованих шин. *Енергетика: економіка, технології, екологія*. 2022. № 4. С. 25–36.
2. Установка отримання високооктанових компонентів моторних палив : пат. 155282 Україна: МПК С10G 1/10, С10В 53/07. № u202303711; заявл. 01.08.2023; опубл. 07.02.2024, Бюл. № 6.
3. Черваков Д.О. Сучасне уявлення про перебіг процесів деструкції поліетилентерефталату / Д.О. Черваков, К.М. Сухий, О.В. Черваков, О.С. Сverdlikovska // *Journal of Chemistry and Technologies*, 2023, 31(3), 522–529.

Features of obtaining motor fuels from polymer waste

Sergii Boichenko, Doctor of Technical Sciences, Professor, Dubovyk Volodymyr, Senior Lecturer, Siabruk Dmytro, student, Shtanheieva Karina, student (National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”)

The technology of processing polymer waste by low-temperature pyrolysis using catalysts for obtaining components of automobile and aviation gasolines is considered.

Key words: *polymer waste, pyrolysis, catalyst.*

УДК 62-662

МОНІТОРИНГ СИРОВИННИХ ПОТУЖНОСТЕЙ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА АЛЬТЕРНАТИВНИХ ВИДІВ ПАЛИВА В УКРАЇНІ.

В. М. Бабенко¹, Є. В. Манойло², В. Є. Ліфер³

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

¹Бабенко Володимир Миколайович, канд. техн. наук, доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології, e-mail: volodymyr.babenko@khpi.edu.ua

²Манойло Євгенія Володимирівна, канд. техн. наук, доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології, e-mail: ievgeniia.manoilo@khpi.edu.ua

³Ліфер Валентин Євгенович, аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, e-mail: valentyn.y.lifer@mit.khpi.edu.ua

Досліджено світові потужності та можливості виробництва біоетанолу із сировини сільськогосподарських культур та перспективи цього ринку в Україні. Проведено аналіз можливостей використання різних рослинних культур для виробництва біопалива.

Ключові слова: біопаливо, моніторинг, етанол.

Вуглеводним з'єднанням, які на сьогодні видобувають у вигляді корисних копалин, у найближчому майбутньому прийдеться шукати повноцінну заміну, для того, щоб не потрапити в енергетичну пастку. На сьогодні моніторингові світові данні розрізняють три типи біопалива:

– традиційне тверде паливо, у вигляді відходів деревопереробного, сільськогосподарського та харчового виробництв, на долю якого приходиться приблизно 57%, яке застосовується в печах;

– рідке паливо, що використовують для двигунів внутрішнього згорання, у вигляді біодизелю, етанолу та метанолу, як у чистому вигляді, так і в суміші зі звичайними продуктами глибокої нафтопереробки;

– газоподібне, таке як синтез-газ, біогаз та водень.

Більший відсоток твердого біопалива використовують на малих та середніх господарствах і підприємствах у вигляді брикетів або паливних гранул, для яких вже створено логістику виробництва та автоматизацію при спалюванні в печах. Переваги такого біопалива перед викопним в тому, що його на сьогодні виробляють з низько-сортних швидкозростаючих порід дерев, відходів дерево-переробки, різноманітних відходів сільськогосподарського сектору та навіть з трав'яної рослинності. Економічний сенс такого палива в тому, що це найдешевші відходи з виробництв, які практично ніде ні використовувались, або йшли на довготривале компостування для виробництва добрива. Також є екологічна складова у використанні такого біопалива: його застосування знижує вуглецевий слід вже сьогодні на 5%, надає 7% в ВВП країн та створює 16,7 мільйона робочих місць [1]. Хоча такі цифри здаються невеликими, але по оптимістичним прогнозам тільки використання твердого біопалива в енергетичному секторі буде займати 20% вже до 2050 року.

Моніторинг статистики, що проводився з кінця ХХ століття, показує зростаючу тенденцію по використанню в двигунах внутрішнього згорання (ДВЗ) та дизельних двигунах біопалива. Звичайно при падіннях ціни на нафту та нафтопродукти рідке біопаливо втрачає свою здатність конкурувати з класичними видами пального, але в таких країнах як Бразилія, починаючи з 1976 року, біоетанол є необхідним компонентом в суміші з бензином, а з 2007 року використовується марка Е25 де вміст етанолу складає 25%. Головним

світовим виробником етанолу та біопалива є США на долю якої в ХХ столітті приходилось від 34% до 55% загального виробництва, табл. 1.

Таблиця 1

Головні виробники біопалива в перерахунку на технічний етанол

| Країна | Загальний світовий обсяг, % | Основна сировина для виробництва етанолу | Собівартість в \$ USA за 1 л* |
|-------------|-----------------------------|--|-------------------------------|
| США | 55 | кукурудза | 0,43 |
| Бразилія | 26** | цукрова тростина | 0,4 |
| ЄС | 5 | полісахариди, целюлоза | 0,72 |
| Індія | 4 | цукрова тростина | 0,22–0,45 |
| Китай | 3 | цукрова тростина, | 0,4 |
| Інші країни | 7 | полісахариди, целюлоза | 0,19–0,73 |

* – середня ціна в країнах з 2015 по 2022 рік

** – зменшення виробництва з 30% у 2015 р. до 26% у 2022 р. через пандемію COVID-19

В Україні, використання біоетанолу в якості добавки до традиційного палива буде забезпечувати як енергетичну, так економічну незалежність держави та поліпшувати екологію [2]. Ми вважаємо, що при раціональному підході до збільшення виробництва біоетанолу в Україні, а його застосування для ДВЗ не потребує переналаштування двигунів, є всі необхідні складові по збільшенню відсотка використання альтернативного палива.

Бібліографічний список

1. Renewables 2024 Global Status Report – Renewables for Economic & Social Value Creation. URL: <https://www.ren21.net/renewables-2024-global-status-report-economic-social-value-creation/>
2. Приходько А. М. Альтернативні палива. Біоетанол. Переваги і недоліки / А. М. Приходько // Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доп. 6-ї Міжнар. наук.-техн. конф. Харків : НТУ "ХПІ", 2023. С. 136–138.

Monitoring raw material production capacities for the production of alternative fuels in Ukraine.

Babenko Volodymyr, PhD in technical sciences, Manoilo Yevheniia, PhD in technical sciences, Lifer Valentyn, postgraduate student (National University "Kharkiv Polytechnic Institute")

The global capacities and possibilities of bioethanol production from crops and the prospects of this market in Ukraine were investigated. The possibilities of using various plant crops for biofuel production were analyzed.

Key words: biofuel, monitoring, ethanol.

УДК 622.74

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

Д. В. Мірошніченко¹, К. О. Шмельцер², М.В. Кормер², Д. В. Сагалай¹,
Є. Л. Соловійов¹

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

Було вивчено вплив сировинних (склад шихт, петрографічні характеристики, показники технічного, пластометричного аналізу, гранулометричний склад) та технологічних чинників (період коксування, температура процесу) на сорбційні властивості карбонізованого продукту – коксу.

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

Вступ. Коксування є важливим етапом металургійного виробництва, де коксовий пил є цінним, але має негативний вплив на здоров'я та довкілля. В Україні у 2019 році було вироблено 10 млн т коксу, з яких 4% становить коксовий дрібняк. Це підвищує потребу в утилізації або раціональному використанні коксового пилу. Вугілля для коксування в Україні дефіцитне, тому імпортуються його постачання з інших країн. Зростає інтерес до використання коксового дрібняку для поліпшення властивостей коксу та як добавки в шихту.

Коксовий дрібняк може бути використаний для брикетування або як сировина для феросплавів. Рекомендується підсушувати коксовий дрібняк до 6-7% вологості та подрібнювати для брикетування або додавання в шихту. Для підвищення конкурентоспроможності металопродукції України необхідно застосовувати інноваційні технології, зокрема використання коксового пилу як сорбенту.

Вуглецеві сорбенти використовуються в багатьох галузях, таких як хімічна та нафтохімічна промисловість. Коксовий дрібняк може бути ефективним адсорбентом завдяки своїм фізико-хімічним властивостям, що забезпечують хорошу сорбційну здатність. Якість сорбенту залежить від пористості та механічної міцності, що визначає ефективність адсорбції. Отже, коксовий дрібняк має потенціал для використання як сорбент, що потребує подальших досліджень для покращення його властивостей.

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

Матеріали та методи. В роботі для дослідження використовували вугільні шихти різного компонентного складу (таблиця 1), основні характеристики та

технологічні властивості яких представлені в таблиці 2. Умови коксування зазначених вугільних шихт ілюструють дані таблиці 3.

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

Таблиця 1

Марочний склад вугільних шихт

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

Таблиця 2

Технічний, пластометричний та петрографічний аналізи вугільних шихт

| № | Технічний аналіз шихти, % | | | | | Пластометричні показники | | Петрографічні характеристики | |
|----|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|------------------|--------------------------|-------|--|------------------------------------|
| | W _t ^r | A _t ^d | S _t ^d | V ^d | V ^{daf} | x, мм | y, мм | Показник відбиття вітриніту R ₀ , % | Вміст вітриніту V _t , % |
| 1 | 9,9 | 8,5 | 0,51 | 27,2 | 29,7 | 39 | 14 | 1 | 71,6 |
| 2 | 8,6 | 8,7 | 0,96 | 27,4 | 30 | 36 | 17 | 1,01 | 74,9 |
| 3 | 9,1 | 9,7 | 0,56 | 29 | 31,9 | 35 | 18 | 0,95 | 71,6 |
| 4 | 10 | 11,3 | 1,59 | 31,1 | 35,1 | 43 | 12 | 0,86 | 77 |
| 5 | 10 | 12 | 1,54 | 30,8 | 35 | 41 | 13 | 0,91 | 86,8 |
| 6 | 7,8 | 11,1 | 1,47 | 30,3 | 34,1 | 40 | 15 | 0,85 | 81,7 |
| 7 | 8,2 | 12 | 1,82 | 31,5 | 35,8 | 42 | 14 | 0,83 | 84,6 |
| 8 | 8,5 | 10,3 | 1,62 | 31,3 | 34,9 | 41 | 15 | 0,83 | 78,7 |
| 9 | 9,1 | 10,2 | 1,9 | 31 | 34,5 | 36 | 18 | 0,87 | 77,2 |
| 10 | 8,8 | 7,8 | 1,17 | 30,2 | 32,8 | 35 | 16 | 1 | 87 |
| 11 | 8,6 | 7,4 | 1,24 | 30,5 | 32,9 | 32 | 16 | 0,97 | 86,1 |

| | | | | | | | | | |
|----|-----|-----|------|------|------|----|----|------|------|
| 12 | 8 | 9,7 | 1,6 | 31,8 | 35,3 | 38 | 13 | 0,88 | 79 |
| 13 | 9,2 | 8,1 | 1,16 | 28,6 | 31,1 | 39 | 18 | 0,95 | 73,1 |
| 14 | 8,2 | 8,4 | 1 | 28,1 | 30,7 | 35 | 14 | 1 | 82 |
| 15 | 9,4 | 9,2 | 1,48 | 34,2 | 37 | 44 | 14 | 0,83 | 80,1 |

Таблиця 3

Умови коксування вугільних шихт

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

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

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

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

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

За даними [25] в процесі такої модифікації матеріал набуває високої гідрофільності за рахунок збільшення кількості кислотних функціональних груп.

Для фракції коксу крупністю 2-5 мм автори [6] вказують, що активація парою при температурі до 850 °С з тривалістю процесу 120 хвилин є оптимальною. При цьому середнє значення питомої поверхні збільшується у вісім разів порівняно з сировиною. Так, встановлено, що отримане активоване

вугілля має пористу структуру, що складається з мезо- і макропор, а значення питомої поверхні становить $\sim 301 \text{ м}^2/\text{г}$. Отриманий сорбент характеризується високою сорбційною здатністю для видалення фенолу ($74,94 \text{ мг/г}$) і метиленового блакитного (145 мг/г) з водних розчинів, а також при його використанні для очищення водопровідної води відбувається зниження вмісту кальцію, сульфатів і гідрокарбонатів і зменшення загальної мінералізації.

В роботі [26] автори наводять результати позитивного досвіду використання коксу для адсорбції іонів золота з розчину ціаніду. Адсорбент отримували шляхом активації фракції коксу крупністю 2-5 мм перегрітою водяною парою при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30 хв. Якісні характеристики нового коксового адсорбенту наступні: зольність 4,5 %; адсорбційна активність по йоду 52 %; питома поверхня, $600 \text{ м}^2/\text{г}$, розвинена пориста структура, при чому переважно присутні пори круглої або овальної форми з розміром поперечного перерізу до 20 мкм, а загальний об'єм пор становить $0,4 \text{ см}^3/\text{г}$.

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

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

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

Бібліографічний список

1. Gołub A., Piekutin J. The use of sorbents in removal of selected cations from wastewater after soda ash production // Proceedings. – 2019. – №16(31). [https://doi: 10.3390/proceedings2019016031](https://doi.org/10.3390/proceedings2019016031)
2. State standard of Ukraine 4096-2002; Brown coal, hard coal, anthracite, combustible shale and coal briquettes. Methods of sample selection and preparation for laboratory tests. Technical Committee of Ukraine on standardization ТК-92: Kyiv, Ukraine, 2002.
3. ISO 1171-97; Solid mineral fuels. Methods for determination of ash. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1997.
4. ISO 589-81; Hard coal—Determination of total moisture. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1981.
5. ISO 7404-3-84; Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 3: Method of determining maceral group composition. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1984.
6. ISO 7404-5-85; Methods for the petrographic analysis of coal - Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1985.

7. State standard of Ukraine 7722:2015; Hard coal. Method of Determining Plastometric Characteristics. State enterprise “Ukrainian scientific research and training center for problems of standardization, certification and quality”: Kyiv, Ukraine, 2015.
8. ДСТУ 4453-74 Вугілля активне ОУ-А.
9. ГОСТ 6217-74 Уголь активный древесный дробленый. Технические условия.
10. Khudayberganova N., Rizaev A., Abduraxmonov E. Adsorption properties of benzene vapors on activated carbon from coke and asphalt // E3S Web of Conferences. – 2021. – №264 (01022). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126401022>
11. Kubo S., White R.J., Yoshizawa N., Antonietti M., Titirici M.-M. Ordered carbohydrate-derived porous carbons // Chem. Mater. – 2011. – №23. – P.4882–4885. <http://dx.doi.org/10.1021/cm2020077>
12. Yefremova S., Terlikbayeva A., Zharmenov A., Kablanbekov A., Bunchuk L., Kushakova L., Shumskiy V., Sukharnikov Y., Yermishin S. Coke-Based Carbon Sorbent: Results of Gold Extraction in Laboratory and Pilot Tests // Minerals. – 2020. – №10(508). <https://doi:10.3390/min10060508>

Assessment of the sorption power of coke grit and its rational recovery using the method of resource saving in Galusia

Miroshnichenko D.V1. Doctor of Technical Sciences, Professor, Shmeltser K.O2.,
Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,

Kormer M.V. 2, candidate of chemical sciences, associate professor, Sagalay D.V1., PhD,
Solovyov E.L1., graduate student

The influence of raw materials (composition of the charge, petrographic characteristics, indicators of technical, plastometric analysis, granulometric composition) and technological factors (coking period, process temperature) on the sorption properties of the carbonized product - coke was studied.

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

УДК 621.643.4:620.193

CORROSION AND CAVITATION IN TUBE FURNACES DURING THE HEATING OF WATER-CONTAMINATED OIL

Serhiy Nesterenko¹, Denis Miroshnichenko², Leonid Bannikov³, Olexandr Borisenko³, Volodymyr Tertychnyi²

¹*O.M. Beketov National University of Urban Economy, Marshal Bazhanov 17, Kharkiv, Ukraine, 61002, nesterhnamg@gmail.com (S.N.).*

²*National Technical University Kharkiv Polytechnic Institute, Kyrpychova 2, Kharkiv, Ukraine, 61002, dvmir79@gmail.com (D.M.); volodymyr.tertychnyi@iht.khpi.edu.ua (V.T.).*

³*State Enterprise Ukrainian State Scientific Research Institute of Coal Chemistry (SE UKHIN), Vesnina 7, Kharkiv, Ukraine, 61023, ukhinbannikov@gmail.com (L.B.); zd@ukhin.org.ua (O.B.).*

Tube furnaces in coking plants heat tar and oils, playing a crucial role in steam conservation. However, heating water-contaminated oil in these furnaces leads to severe corrosion, marked by hemispherical cavities. Light microscopy reveals no intergranular corrosion, but cavitation-induced damage is evident. Water contamination increases vapor phase, especially at low flow pressure and high temperature, promoting cavitation and erosion. Hydraulic calculations show that under 1 bar pressure, 20% water content, and 160°C, cavitation is inevitable,

accelerating corrosion, particularly with ammonium chloride. Electrochemical and gravimetric analyses confirm high corrosion rates, emphasizing the importance of controlling water contamination to prevent equipment degradation.

Keywords: *tube furnace, coal tar oil, corrosion, metallographic method, cavitation.*

Modernization of coke plant equipment involves the introduction of compact, metal-efficient units, requiring the use of corrosion-resistant materials in various critical systems, such as benzene recovery, hydrogen sulfide removal, and coal tar processing. Tube furnaces, essential for distilling coal wash oil and heating tar, are prone to corrosion, which significantly affects equipment reliability and service life. Corrosion can be exacerbated by factors like manufacturing defects, improper material selection, and the presence of aggressive compounds. Solid deposits and coke accumulation inside furnace tubes contribute to accelerated corrosion and overheating of heat transfer surfaces, leading to premature failure.

Impurities in crude oil, particularly metals and chlorides, increase the risk of high-temperature corrosion, prompting the need for high-grade alloys resistant to such aggressive environments. Soda treatment is employed to reduce chloride content in tar.

Sulfide corrosion, a common failure mechanism in tar and oil refineries, occurs due to the chemical interaction of sulfur compounds with pipe materials, leading to wall thinning and reduced strength. Chromium content in steel is increased to enhance resistance to sulfide corrosion.

Cavitation and erosion in tubular furnaces occur when flue gas-heated water flows under high pressure and temperature, further exacerbating corrosion and surface degradation, particularly when emulsified water is present in coal wash oil.

A gap exists in understanding the impact of operating parameters, such as temperature, pressure, and flow rate, on tube bundle durability when processing coal tar. Research into these factors could lead to more effective corrosion prevention strategies and extended equipment life.

Experimental research was conducted on a tubular furnace in the benzene department, where oil contamination with water led to the evaluation of corrosion rates using industrial conditions. Electrochemical methods and polarization curves were used to assess the corrosion aggressiveness of oils, providing valuable data for improving material selection and operational strategies.

RESULTS AND DISCUSSION

The tube furnace of the benzene department was frequently stopped for repairs to replace sections of the tube bundle with a diameter of 127×10 mm and a length of 10 metres. The inner surface of the pipe is covered with oxide deposits exhibiting an uneven, rough structure with spots of varying intensity. The surface also features localized depressions, including through - penetrating ones, as well as notches, cracks, and irregularities in the metal, likely resulting from localized mechanical effects.

From a fragment of the pipe that had undergone severe corrosion damage, Sample 1 and Sample 2 were extracted and prepared for microstructure examination. Visual inspection of the provided sample segment revealed a defect originating at the metal surface and extending deep into the sample. This defect fully penetrates the sample, emerging on the opposite side, and resembles an irregular crater. Such a defect is identified as pitting corrosion, the most destructive form of localized attack, characterized by the formation of

holes in the metal. This type of corrosion is typical of stainless steels in chloride - containing environments.

The studied samples consist of 15Kh5M cracking steel. Examination of the unetched surface of the microsections revealed non - metallic inclusions of the following types: pitted oxides, stringer oxides, non - deformable silicates, and lamellar silicates. Corrosion damage exhibits a hemispherical shape, with no evidence of intergranular corrosion. Additionally, signs of cavitation-induced metal degradation were observed.

When the oil flow moves and heats up, a vapor phase containing benzene hydrocarbons forms, which is a normal condition for the distillation of wash oil. An increase in the vapor phase fraction is observed during process disturbances and oil watering. The calculation of vapor phase fraction values is based on the chromatographic composition of the absorbing oil across the range of its operating heating temperatures.

CONCLUSIONS

Heating watered oil in a tube furnace causes severe corrosion damage to the metal, manifesting as hemispherical caverns. No intergranular corrosion is observed, but evidence of cavitation damage is noted.

Oil watering significantly increases the vapor phase fraction, particularly under conditions of decreasing flow pressure and rising temperature, which enhances cavitation and erosion of the tube bundle. The high polydispersity of water droplets ($P_D = 4.8$), their large size (up to 229 μm), and low specific interfacial surface area ($0.16 \mu\text{m}^{-1}$) heighten the oil's susceptibility to cavitation.

Hydraulic calculations reveal that, in a turbulent flow regime with a pressure of 1 bar, a water content of 20 %, and a temperature of 160°C, cavitation becomes inevitable. Cavitation accelerates corrosion, particularly in the presence of aggressive compounds such as ammonium chloride. Electrochemical analyses confirm the elevated corrosion rate of watered oil, while gravimetric measurements demonstrate the high corrosiveness of oil vapors toward carbon steel, driven by the release of aggressive coke oven gas components.

Bibliographic list

1. S.V. Nesterenko, L.P. Bannikov, Y.N. Skripiy, I.A. Klemin, Corrosive activity of coal-tar wash oils and life of equipment in benzene recovery, *Coke Chem.*, 61, 2018, 141-146. <https://doi.org/10.3103/S1068364X18040051>.
2. V.V. Zelenskiy, S.V. Nesterenko, L.P. Bannikov, Corrosion resistance of nickel steel and nickel alloys in aggressive media, *Coke Chem.*, 57, 2014, 167-176. <https://doi.org/10.3103/S1068364X14040097>.
3. S.V. Nesterenko, L.P. Bannikov, Y.N. Skripiy, Corrosion by the absorbing solution in vacuum-carbonate sulfur removal, *Coke Chem.*, 58, 2015, 389-395. <https://doi.org/10.3103/S1068364X15100075>.
4. E.T. Kovalev, L.P. Bannikov, Experience in Ukrainian operating units of the coke oven gas desulfurization by alkanolamine aqueous solutions, *Journ. Coal Chem.*, 1, 2018, 36-42. https://www.ukhin.org.ua/images/magazine/2018/1_2018/Journal1-2_2018-1.pdf, (in Ukrainian).
5. S.V. Nesterenko, V.M. Troshin, L.P. Bannikov, V.V. Karchakova, Improving the corrosion resistance of steel and alloys in coal-tar processing, *Coke Chem.*, 59, 2016, 389-395. <https://doi.org/10.3103/S1068364X16100070>.

УДК 665

NOVEL BIODEGRADABLE POLYMERS MODIFIED BY HUMIC ACIDS

Volodymyr Lebedev¹, Denis Miroschnichenko², Nataliya Vytrykush³, Serhiy Pysheev^{4,*}, Andriy Masikevych⁵, Olesia Filenko⁶, Oleksandr Tsereniuk⁷, Liudmyla Lysenko²

¹*Department of Technology of Plastic Masses and Biologically Active Polymers, National Technical University Kharkiv Polytechnic Institute, Kharkiv, Ukraine*

²*Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technology, National Technical University Kharkiv Polytechnic Institute, Kharkiv, Ukraine*

³*Department of Civil Security, Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*

⁴*Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing, Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*

⁵*Department of Hygiene and Ecology, The Bucovin State Medical University, Chernivtsi, Ukraine*

⁶*Department of Chemical Engineering and Industrial Ecology, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine*

⁷*Pig Breeding Institute and Agro-industrial Production, National Academy of Agricultural Sciences of Ukraine, Poltava, Ukraine*

As Hybrid modifiers of biodegradable polymers (BPs), humic acids (HAs) are used. The optimal content of HAs in BPs is 10 % wt. Good antibacterial properties of BPs are achieved. High levels of the main operational characteristics of films are ensured.

Keywords: Biodegradable polymers Humic acids Polymer modification.

Biodegradable Polymers and Their Importance. Modern biodegradable polymer materials (BPMs) are derived from natural biomass, renewable bio-based monomers, and microbial processes. Despite their advantages, BPMs often have inferior properties compared to synthetic polymers in terms of vapor permeability and gas insulation. **Hybrid Modification of BPMs.** Hybrid BPMs are created by combining organic and inorganic components, forming unique spatial crystalline structures that retain useful properties of the original materials. Hybrid modification enhances BPMs' functional characteristics, broadening their potential applications. **Use of Humic Acids (HAs) from Lignite.** Ukrainian lignite, which is not extensively mined due to its low quality, serves as a source of humic acids (HAs). HAs possess diverse physicochemical characteristics, influencing polymer structure formation and offering potential antibacterial effects.

Modification of Gelatin-Based HBPs with Humic Acids (HAs). A extracted from lignite sample No. 1 (HA1) was used for gelatin-based hybrid biodegradable polymers (HBPs). Infrared (IR) analysis confirmed interactions between HA and gelatin through hydrogen bonding and ether bond formation.

IR Spectroscopy Findings. The IR spectra of gelatin and gelatin-5% HA are similar due to the high gelatin content masking HA bands. At 10% HA, shifts in N-H and O-H stretching vibrations indicate strong hydrogen bond formation between gelatin and HA. Increasing HA content results in changes in amide peaks, suggesting structural rearrangements in the gelatin-HA system.

Thermal Analysis via DSC. Pure gelatin shows an endothermic peak at ~0°C due to crystallization water, absent in pure HA. Higher HA content (15% and 45%) reduces the crystallization water content and shifts peak temperatures lower. HA's

strong affinity for water leads to increased hydrogen bonding, altering the hydrogel network structure.

X-Ray Diffraction (XRD) Analysis. Pure gelatin exhibits a broad peak at $2\theta \approx 20^\circ$, indicating partial crystallinity and an α -helix structure. At 15% HA, increased α -helix content suggests structural reinforcement of gelatin due to HA interaction. At 45% HA, the peak is nearly absent, indicating significant structural disruption and amorphization.

Proposed Hybrid Modification Mechanism. A hybrid mechanism is proposed where HA molecules interact primarily with water molecules, reducing gelatin-water interactions. When HA content exceeds 15%, it preferentially binds with water, preventing coordination with gelatin chains. Structural changes in gelatin-HA systems are supported by IR, DSC, and XRD findings.

It was proposed for the first time to modify biodegradable polymers with the by-products of lignite processing (HA). The different nature of the structure formation processes in the gelatin- HA, PVA- HA, and HPMC- HA systems was substantiated. The hybrid-modified structure of gelatin-HA systems is conformationally changed due to the interaction of water molecules with HAs, which “sequester” them, preventing their coordination with gelatin chains. The mechanism of hybrid modification in the matrix synthesis of HPMC- HA systems is associated with the HPMC cross-linking through multipoint interaction with the HA carboxyl group. The mechanism of hybrid modification in the matrix synthesis processes of PVA-HA hybrid structures is associated supramolecular organisation between the hydroxyl group of PVA chains, on the one hand, and the hydroxyl and carboxyl groups of HAs, on the other hand. 6. The influence of hybrid modification with HA for the studied operational characteristics of HBPs based on gelatin, HPMC and PVA increases in the order HA3>HA2>HA1, which is associated with an.

References

1. F.C.Cabrera, Eco-friendly polymer composites: a review of suitable methods for waste management, *Polym. Compos.* 42 (2021) 2653–2677, 2021.
- 2 K. Candlen, A. Haque, N. Farfaras, S. Martey, P. Perez, J.A. Ratto, R. Pulis, R. Hogan, W.T. Chen, Biodegradable mulch films produced from soy-filled polymer resins, *Mater. Today Commun.* 31 (2022), 103331.
- 3 P. Joshi, K. Gupta, P. Uniyal, A. Jana, A. Banerjee, N. Kumar, D. Ghosh, M. Srivastava, A. Ray, O.P. Khatri, Cassava starch-derived aerogels as biodegradable packaging materials, *Mater. Chem. Phys.* 296 (2023), 127282.
- 4 P. Yadav, A. Das, M. Kumar Sharma, S. Ash, A. Kumar Ganguli, A biodegradable polymer-assisted efficient and universal exfoliation route to a stable few layer dispersion of transition metal dichalcogenides, *Mater. Chem. Phys.* 276 (2022), 125347.

УДК 665

SEGREGATION OF COAL PARTICLES DURING CHARGING INTO COKING TOWER

Valentyn Koval¹, Denis Miroshnichenko^{1,2}, Illia Avdeyuk², Mykhailo Miroshnychenko², Serhii Nedbailo²

¹ State Enterprise "Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)", Coal Department, Kharkiv 61023, Ukraine, kovalen79@gmail.com.

² National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute," Department of Oil, Gas, and Solid Fuel Processing Technology, Kharkiv 61002, Ukraine, dvmir79@gmail.com, illia.avdeyuk@ihti.khpi.edu.ua, mykhailo.miroshnychenko@ihti.khpi.edu.ua, serhii.nedbailo@ihti.khpi.edu.ua

This study investigated coal segregation at a coking plant, focusing on particle size and quality. Conducted at PJSC "ACP," it revealed uneven ash content distribution, with the 25–50 mm fraction showing high variability (6.8–32.1%) and the 1–6 mm fraction the lowest (~7.3%). Key findings include: Ash content varied across size classes, with the 25–50 mm fraction having 13.1% on average. Stable technological properties and granulometric composition during loading. Significant quality deviations in the extreme rows of the coal tower. Need for measures to minimize segregation and stabilize coke quality.

Key words: coal segregation, coking plant, particle size, coal quality, ash content, coal tower, granulometric composition, segregation control, blast furnace coke, coal preparation.

Study Focus: Investigates coal particle segregation in real industrial conditions at a coking plant, analyzing particle size and key quality parameters (ash content, volatile matter, sulfur).

Innovation: Provides practical insights from actual industrial conditions, unlike prior studies based on lab experiments or mathematical models.

Key Findings: Uneven ash content distribution across particle sizes. The 25–50 mm fraction shows the highest variability in ash content (6.8–32.1%). Stable technological properties and granulometric composition during loading, but significant deviations observed in the coal tower's rows. Peripheral rows show greater variability in particle size, volatile matter, and ash content.

Implications: The study emphasizes the importance of uniform coal charge distribution to improve coking efficiency and reduce coke production variability.

Recommendations: Practical measures for optimizing coal segregation and improving coal preparation processes at industrial scales.

Keywords: Coal segregation, coking tower, ash content, particle size, volatile matter, sulfur, industrial conditions, coal quality.

Methods

To determine the quality parameters of coal and coal charges, which were determined and are given in section 3, the following standardized methods were employed:

Sampling and sample preparation for laboratory tests according to ISO 18283:2022 Coal and coke - Manual sampling; DSTU 4096–2002 Coal, lignite, anthracite, combustible shales, and coal briquettes.

Methods for sampling and sample preparation for laboratory tests according to DSTU 8699:2016 (ISO 18283:2022) Hard coal, anthracite, and coke. Manual sampling.

Proximate analysis data (W^a , A^d , S_t^d , V^d , V^{daf}) according to ISO 17246:2010 Coal — Proximate analysis; ISO 334:2020 Coal and coke — Determination of total sulfur; ISO 589:2008 Methods for determining the total moisture content of hard coals (two-stage and single-stage methods); ISO 1170:2020 Coal and coke — Calculation of analyses to different bases.

Petrographic analysis data (R_0 , V_t , S_v , I , L , $\sum FC$, vitrinite reflectogram) according to DSTU 7722:2015 Hard coal. Method for determining plastometric parameters; ISO 7404-3:2009 Methods for petrographic analysis of coals — Part 3: Determining maceral group composition; ISO 7404-5:2009 Methods for petrographic analysis of coals — Part 5: Determining the reflectance of vitrinite microscopically.

Granulometric analysis data (>50 ; 25-50; 13-25; 6-13; 3-6; 1-3; 0.5-1.0; <0.5 mm; ds) according to ISO 1953:2015 Hard coal – Size analysis by sieving.

Hardgrove grindability index (HGI) according to ISO 5074:2015 Hard coal — Determination of Hardgrove grindability index.

Caking ability (Roga index) according to DSTU 7723:2015 (ISO 335:1974) Hard coal — Determination of caking power by Roga test.

Coal classification according to DSTU 3472:2015: Coal brown, complex, and anthracite. Classification.

Experiment Execution

The coal tower is designed to receive and load into compartments, store prepared coal charges, and supply the hoppers of the coal-charging car. This structure represents a bunker-type facility comprising multiple compartments designated for coal charge storage. The upper bunker-level spaces of the coal tower accommodate stationary technological equipment intended for receiving and distributing coal charge across the sections of the tower. This equipment is integral to the coal preparation department. The facility operates in a mode that prepares and supplies the coal charge to the tower, distributing it across its sections. The technological equipment is required to ensure uniform distribution and loading of the sections while minimizing the effects of coal charge segregation by particle size. To support the continuous and stable operation of the coking and coal preparation facilities, the coal tower must maintain a storage capacity sufficient for operating the furnaces in design mode for two to three shifts. The coal tower is divided into sections to facilitate regular inspections and repairs of internal walls, dispersers, and gates and periodic cleaning of coal charge adhering to or suspended on the inner walls. The sections are equipped with specialized devices for pneumatically dislodging stuck coal charges. At PJSC "ACP," a two-section coal tower has a stationary reversible belt conveyor and valves for distributing the charge across the sections. During the experiment, coal charge samples were collected from the coal tower and loaded into the hoppers of the coal-charging machine. Sampling was conducted from rows 1, 4, and 5 of sections 1 and 2.

Depicts the schematic layout of the two-section coal tower for batteries No. 7–8 at PJSC "ACP" featuring a stationary reversible conveyor and charge distribution chutes.

The analysis of the section and row layout indicates that row 5 of section 1 and row 5 of section 2 are close to the loading point, while row 1 of section 1 is farther away. The top of the coal tower for batteries No. 7–8 is not equipped with a discharge car, resulting in section 1 being filled only after section 2 of the coal tower is completely loaded.

At the start of the experiment, all coal concentrates included in the coal charge were sampled and analyzed. Once the coal preparation department completed the preparation of the coal charge comprising stages such as preliminary and final crushing, component dosing, and mixing, the charge was transported to the coal tower of batteries No. 7–8 using a belt conveyor. At this stage, samples were simultaneously collected to determine the initial parameters of the charge. Sampling was performed directly from the conveyor belt before its transfer into the coal tower. In the next stage, samples of the coal charge loaded into the hoppers of the coal-charging machine were taken from different sections and rows of the coal tower over six hours. The final stage involved analyzing the collected samples, comparing the results, and forming conclusions.

References

1. Y. Zhao, X. Yang, Z. Luo, et al, Progress in developments of dry coal beneficiation, *Int. J. Coal Sci. Technol.*, 1, 2014, 103–112. <https://doi.org/10.1007/s40789-014-0014-5>.
2. G. L. R. Silva, E. Destro, R. F. Bueno, J. L. de R. Oliveira, R.D. Assis, Chemical, physical and metallurgical characterization of the granulometric fractions of the coal mixture from Gerdau Açominas, Iron Ore and Raw Materials Reduction Seminar and 10th Brazilian Iron Ore Symposium, Ouro Preto: 2009, ISSN: 2594-357X. DOI 10.5151/2594-357X-15521, (in Portuguese).
3. D.V. Miroshnichenko, N.A. Desna, V.V. Koval, S.V. Fatenko, Hardgrove grindability of coal. part 1. correlations with composition, structure, and properties, *Coke Chem.*, 62, 1, 2019, 1–4. <https://doi.org/10.3103/S1068364X19010058>.

УДК 662.92:678

STUDY OF THE PYROLYSIS PROCESS OF HOUSEHOLD POLYMER WASTE

Vladimir Lebedev,¹ Serhii Kopylov,¹ Kateryna Rudneva,² Denis Miroshnichenko,³
Anna Cherkashyna,¹ Mykhailo Miroshnychenko³

¹*Department of plastics and biologically active polymers technology, National Technical University, Ukraine*

²*Sector of physical and chemical research, National Scientific Center, Hon. Prof. M. S. Bokarius Forensic Science Institute, Ukraine*

³*Department of oil, gas and solid fuel refining technologies, National Technical University, Ukraine*

Abstract The research aims to study the functional and monomer composition of the obtained samples of pyrolysis products from the most common household polymer waste to determine the possibility of their use in industrial technologies using chromatography. The analysis of modern methods for recycling household polymer waste allows us to establish that one of the

promising methods is their thermochemical decomposition (destruction) by pyrolysis. It has been shown that in the process of pyrolysis of a mixture of polymer waste, plastic waste decomposes into liquid and gaseous fractions with the release of a solid residue, the amount of which depends on the degree of contamination of the waste and the type of plastic. It has been established that the main part of plastic waste includes products of thermal destruction of polyethylene, polypropylene and polyethylene terephthalate and they are 90-95% represented by unbranched alkanes and alkenes.

Keywords: *pyrolysis, household polymer waste, products, chromatography, research*

Household polymer waste (HPO) belongs to the category of municipal solid waste (MSW). There are two main methods of elimination: passive - disposal at landfills; and active - burning. The most widespread method is landfill burial (98%).¹ Despite the relative simplicity of this method, it has the following disadvantages: irretrievable loss of waste fractions, removal of large areas of land from circulation for a long period, and significant costs for carrying out the necessary sanitary and epidemiological protective measures. The greatest disadvantage of solid waste disposal at landfills is associated with the existence of a real danger of contamination of drinking water aquifers. These polygons fill up quickly due to the large volume and low density of contained waste. The looseness and low compressibility of plastic waste lead to frequent landfill fires. Of the active methods of solid waste elimination, the fire (flame) combustion method is mainly used.^{2,3} Combustion is carried out in furnaces and furnaces of various designs. In this case, a distinction is made between layered combustion of unsorted waste in the furnaces of boilers of waste incineration plants and chamber combustion of specially prepared (enriched) waste, which has a relatively stable fractional composition, in the furnaces of energy boilers or cement kilns.^{4,5} In practice, it has been established that during flame combustion, fine dust (25-50 kg/t of waste) and gases containing carbon dioxide, nitrogen oxides, sulfur, hydrogen chloride and hydrogen fluoride, organic compounds (aldehydes and phenols), extremely toxic, are released into the atmosphere. organochlorine compounds (dioxin and furan), as well as heavy metal compounds.^{6,7} The analysis of modern methods of recycling HPO allows us to establish that one of the promising methods is their thermochemical decomposition (destruction) by pyrolysis.^{8,9} This method is carried out in special reactors and is more environmentally friendly and energyefficient. It is characterized by a high intensity of thermochemical transformation and an optimally structured relationship between controlled energy product flows throughout the entire technological cycle, which ensures extremely high energy efficiency values (86%).^{10,11} The research aims to study the functional and monomer composition of the obtained samples of pyrolysis products from the most common HPOs to determine the possibility of their use in industrial technologies using chromatography. Material and methods Household polymer waste was used in the form of a mixture of waste plastic bags, polypropylene disposable tableware and polyethylene terephthalate bottles in the proportion of 30:30:40% wt., respectively. The HPO pyrolysis technique included adding 100 g of BPO and placing it in a Wurtz flask, pre-weighed on a technical balance.

A water cooler and a receiver (also pre-weighed on a technical balance) are connected to the Wurtz flask. Then the BPO is heated to a temperature of at least 350 °C. Low molecular weight liquid hydrocarbon products are collected in a

receiver during the process of thermal condensation in a water refrigerator. The thermal condensation temperature is controlled by a thermometer. After the appearance of the first drops of condensate, reduce the heating speed. The heating of the flask is adjusted so that the pyrolysis rate does not exceed 1 drop per second. The experiment was continued at a temperature in the heating mantle not higher than 350 °C until the end of the process of separation of low molecular weight liquid hydrocarbon products, which can be judged by the cessation of condensate formation. The liquid products of HPO pyrolysis composition were determined by the standard gas-liquid chromatography method on a Shimadzu chromatograph (Japan). Evaporator temperature – 240 °C; detector temperature – 250 °C; speed of carrier gas (hydrogen) – 1.0 ml/min., flow division – 1:60. Fatty acids were identified by comparing their retention times with the retention times of reference samples.

Thus, in the process of pyrolysis of a mixture of polymer waste, plastic waste decomposes into liquid and gaseous fractions with the release of a solid residue, the amount of which depends on the degree of contamination of the waste and the type of plastic. It has been established that the main part of plastic waste includes products of thermal destruction of polyethylene, polypropylene and polyethylene terephthalate and they are 90-95% represented by unbranched alkanes and alkenes. In general, the liquid fraction containing light and heavy hydrocarbons can be used to produce liquid fuels and wax, the latter being used, for example, in the manufacture of cables and capacitors. The solid residue can be used in construction as a good waterproofing agent; after mixing it with sand and crushed stone, obtaining a highstrength paving slab coating is possible. One of the important areas of application of semi-liquid products of pyrolysis of plastic waste may be their use as raw materials followed by hydrodealkylation to obtain diesel fuel components with high cetane numbers and ultra-low sulfur and aromatic hydrocarbons conten.

References

1. Damayanti D, Saputri D, Marpaung D, et al. Current prospects for plastic waste treatment. *Polymers*. - 2022;-14(15):3133.
2. Prajapati R, Kohli K, Maity S, et al. Recovery and recycling of polymeric and plastic materials. In recent developments in plastic recycling. Springer. Singapore; 2021:15–41.
3. Epure E, Cojocaru F, Aradoaei M, et al. Exploring the surface potential of recycled polyethylene terephthalate composite supports on the collagen contamination level. *Polymers*. - 2023; - 15(3):776.
4. Gaidhani A, Mahanwar P. Conversion of waste polyolefins to polyethylene wax via pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. - 2023;45(1):2112–2121.
5. Pan D, Su F, Liu H, et al. Research progress on catalytic pyrolysis and reuse of waste plastics and petroleum sludge. *ES Mater & Manuf*. - 2021;(11):3–15.
6. Fulgencio Medrano L, Garcia Fernandez S, Asueta A, et al. Oil production by pyrolysis of real plastic waste. *Polymers*. - 2022;(14): 553.
7. Ahmad I, Khan M, Khan H et al. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. *Int J Green Energy*. - 2015;12(7):663–671.
8. Harussani M, Sapuan S, Rashid U, et al. Pyrolysis of polypropylene plastic waste into carbonaceous char: Priority of plastic waste management amidst COVID-19 pandemic. *Sci Total Environ*. - 2022; - (803):149911.

9. Miandad R, Rehan M, Barakat M, et al. Catalytic pyrolysis of plastic waste, moving toward pyrolysis based biorefineries. *Front Energy Res.* - 2019;- 7(7):27.
10. Grigorov A. The prospects of obtaining plastic greases from secondary hydrocarbon raw material. *Pet Coal.* - 2018;- 60(5):879–883.
11. Grigorov A, Sinkevich I, Ponomarenko N, et al. Recycling of polymer waste into plastic lubricants. *Pet Coal.* - 2022;64(3):709–713.

УДК 661.9

КОНТРОЛЬ МЕТАЛЕВИХ БАЛОНЧИКІВ, НАПОВНЕНИХ ЗРІДЖЕНИМ ВУГЛЕВОДНЕВИМ ГАЗОМ

В. В. Марченко¹

¹ ТОВ Ньютон Про сервіс

Методика визначає випробування, які застосовують при вихідному контролі готової продукції на підприємстві та спрямовані на пошук відмов при багаторазовому використанні балону.

Ключові слова: вальцювання клапана, металеві балончики, газонепроникність

Виробнича методика поширюється на металеві балончики для скраплених вуглеводневих газів, з клапаном, для використання з газовими пальниками та переносними приладами.

Методика визначає випробування, які застосовують при вихідному контролі готової продукції на підприємстві та спрямовані на пошук відмов при багаторазовому використанні балону. Усі етапи тестування відповідають вимогам європейського стандарту EN 417 “Non-refillable metallic gas cartridges for liquefied petroleum gases, with or without a valve, for use with portable appliances – Construction, inspection, testing and marking” та п. 6.2.6.3.3 ДОПНВ.

Дія даної методики поширюється на робітників відділу технічного контролю.

Представники відділу технічного контролю на протязі робочої зміни проводять наступні випробування та огляд:

1. Перевірка параметрів вальцювання клапана

Необхідні інструменти: вимірювач затиску клапанів Kroemplin з похибкою $\pm 0,01$ мм

Налаштування обладнання повинно відповідати характеристикам готового продукту приведеним в таблиці 1.

Таблиця 1

Технічні характеристики готового продукту

| | |
|------------------------|--------------|
| Ширина вальцювання, CD | 27.0-27.1 мм |
| Висота вальцювання, CH | 5.1-5.25 мм |
| Допустима висота штоку | 2.38-2.98 мм |

Перевірка відбувається лише на відкаліброваному приборі.

Перевірці підлягає не менше ніж п'ять (5) одинці готової продукції (відповідно до параметрів наведених в таблиці 1) під час запуску лінії, а також з

періодичністю один (1) раз на годину на кожній виробничій лінії. Після перевірки зразки повертають на лінію.

В разі отримання незадовільних результатів перевірки представник ВТК повинен зупинити виробничу лінію та скласти Акт невідповідності, продукція маркується та ізолюється для прийняття подальших рішень.

2. Перевірка заряду газу.

Необхідні інструменти: ваги (калібровані/повірені)

Заряд газу в балончику перевіряється на одному балоні не рідше ніж кожні 10 хв. Якщо максимальний заряд (для готової продукції Фавор 307⁺³₋₅ гр., для Сартен 317⁺³₋₁₀ гр.), перевищено, необхідно перевірити заправку кожного картриджа з моменту останнього відбору проб для виключення переповнених картриджів.

Примітка - Заправку картриджа газом можна також перевірити за допомогою методів статистичного контролю за процесом. Щоб звести до мінімуму кількість переповнених картриджів, рекомендується перевіряти кількість газу, що подається кожною заправною головкою, перед початком заповнення. Вагові пристрої та манометри, що використовуються при заправці картриджів, перевіряються (оглядаються) не рідше одного разу на день.

Робітниками виробничої дільниці перевіряють заряд газу в балоні на кожному виробі ваговим повіреним (каліброваним) приладом.

3. Газонепроникність балонів

Необхідні інструменти: водяна лабораторна баня з діапазоном температур +20 +55°C.

Перевірка базується на зануренні заповненого газом картриджу в ванну з гарячою водою так, щоб тиск в середині картриджу досяг не менш 90% тиску, створюваного газом при температури 55°C. Враховуючи багаторічний досвід персоналу компанії в роботі з балончиками (аерозолями), а також небезпечність газових балончиків до впливу гарячої води, який призводить до корозії готової продукції було прийнято рішення відступити від вимог п. 7.4.3 EN 417 та застосувати вимоги п. 6.2.6.3.3 b) ДОПНВ. Оскільки на балончики негативно впливає випробування в водяній бані тому застосовуємо альтернативний метод визначення баростійкості методом статичної проби відбираючи по три (3) зразки кожні дві години роботи кожної робочої лінії що дозволяє забезпечити еквівалентний рівень безпеки.

Примітка - за дві години одна виробнича лінія виготовляє орієнтовно до 2000 одиниць готової продукції.

Представник відділу технічного контролю кожні дві години на кожній виробничій лінії відбирає по 3 балончики виготовлених за цей час для проведення випробувань в водяній бані. Після перевірки зразки підлягають дегазації та утилізації.

Випробування вважаються успішними в разі повної відсутності витоків із балонів. Якщо будь-який балон не пройшов випробування, необхідно взяти 5 (п'ять) нових балонів та провести теж саме випробування, якщо після

повторного випробування не було збоїв, результат тесту вважається задовільним. Після перевірки зразки балонів утилізуються.

В разі отримання незадовільних результатів випробувань представник ВТК повинен зупинити виробничу лінію та скласти Акт невідповідності, продукція маркується та ізолюється для прийняття подальших рішень.

Результати перевірки вносити в денний чек-лист.

4. Перевірка газонепроникності клапанів

Необхідні інструменти: газовий пальник: водяна лабораторна баня з діапазоном температур +20 +55°C.

Цей тест проводиться на двох зразках готової продукції при використанні нової партії картриджів та/або клапанів.

Клапан піддається 50 операціям відкриття та закриття при (20±5)°C з використанням адаптера приладу, призначеного для використання з картриджем. Кожна операція складається з повної установки та повного зняття адаптера з картриджа. Після цих операцій картридж поміщають у водяну баню з температурою (50 + 5) °C на 15 хв. Пухирці не повинні виходити з картриджа протягом наступних трьох хвилин. Випробування вважаються успішними в разі повної відсутності витоків із клапанів. Якщо будь-який балон не пройшов випробування, необхідно взяти 5 (п'ять) нових балонів та провести теж саме випробування, якщо після повторного випробування не було збоїв, результат тесту вважається задовільним. Після перевірки зразки балонів дегазуються та утилізуються.

В разі отримання незадовільних результатів випробувань представник ВТК повинен зупинити виробничу лінію та скласти Акт невідповідності, продукція маркується та ізолюється для прийняття подальших рішень.

Результати перевірки та випробувань вносяться в денний чек-лист форма якого наведена в додатку 1 до даної методики.

Після завершення виготовлення партії та проведення всіх перевірок та випробувань наведених в даній методиці. Начальник ВТК складає Протокол випробувань партії (форма наведена в додатку 2 до даної методики).

За результатами позитивних випробувань та перевірок Начальником ВТК готується Сертифікат якості на партію продукції (форма якого наведена в додатку 3 до даної методики). Сертифікат якості підписується начальником ВТК та завітрюється печаткою фірми. Оригінал сертифікатів зберігається в відділі ВТК а копія видається з продукцією.

Inspection of finished products in metal cans filled with liquefied hydrocarbon gas

Marchenko Valeri, LCC New Ton Promservice

The methodology defines the tests that are used during the initial control of finished products at the enterprise and are aimed at finding failures during repeated use of the cylinder.

Key words: *valve rolling, metal canisters, gas tightness.*

УДК 661.9

ВИЗНАЧЕННЯ КАТЕГОРІЇ АЕРОЗОЛЬНОГО РОЗПИЛЮВАЧА

Штучні аерозолі знаходять широке застосування в багатьох областях людської діяльності: у хімічній, харчовій, парфумерно-косметичній, будівельній промисловості, медицині, сільському господарстві і т. д., що обумовлене їх високою ефективністю.

Ключові слова: аерозольний розпилювач, теплота згорання

1. Визначення теплоти згорання

Згідно до п.1.12. Технічного регламенту аерозольних розпилювачів теплота згорання може бути вирахована за розрахунковим методом, як:

$$\Delta H_c = \sum [\sum_i^n [w_i] \Delta H_c(i)] \quad (1)$$

де ΔH_c - теплота згорання аерозолу, кДж/г; w_i - масова частка і-го компонента аерозолу у відносних одиницях; $\Delta H_c(i)$ - теплота згорання і-го компонента аерозолу, кДж/г.

$$\Delta H_c = (48,0 \cdot 0,20 + 0 \cdot 0,80) \cdot 0,80 = 7,68 \text{ (кДж/г)} \quad (2)$$

Таблиця 1.

2. Випробування щодо визначення відстані, на якій відбувається займання аерозолів, що розпилюються.

| Початкова маса розпилювача, г | | | | |
|---|------------------------------|--------------|--------------|--------------------|
| Розпилювач 1 | | Розпилювач 2 | | Розпилювач 3 |
| 434 | | 435 | | 434 |
| Початковий внутрішній тиск у розпилювачі, Мпа | | | | |
| Розпилювач 1 | | Розпилювач 2 | | Розпилювач 3 |
| 3,5 | | 3,5 | | 3,5 |
| Початкова швидкість вивільнення вмісту г/с | | | | |
| Розпилювач 1 | | Розпилювач 2 | | Розпилювач 3 |
| 3,01 | | 2,99 | | 3,00 |
| Температура | | 20°C | | Відносна вологість |
| | | | | 65 % |
| | | Розпилювач 1 | Розпилювач 2 | Розпилювач 3 |
| Початковий рівень наповнення | % | 80 | 80 | 80 |
| 150 міліметрів | Займан ня ТАК чи НІ | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні |
| 300 міліметрів | | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні |
| 450 міліметрів | | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні |
| 600 міліметрів | | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні |
| 750 міліметрів | | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні |
| 900 міліметрів | | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні |
| Положення розпилювача | | вертикально | вертикально | вертикально |

Таблиця 2.

3.Випробування на займистість у замкнутому просторі

| Початкова маса розпилювача, г | | | |
|--|--------------|------------------------|--------------|
| Розпилювач 1 | Розпилювач 2 | Розпилювач 3 | |
| 434 | 435 | 435 | |
| Початковий внутрішній тиск у розпилювачі, Мпа | | | |
| Розпилювач 1 | Розпилювач 2 | Розпилювач 3 | |
| 3,5 | 3,5 | 3,5 | |
| Початкова швидкість вивільнення вмісту г/с | | | |
| Розпилювач 1 | Розпилювач 2 | Розпилювач 3 | |
| 2,36 | 2,36 | 2,36 | |
| Температура | 20°C | Відносна вологість 65% | |
| Фактичний об'єм камери, 200 л | Розпилювач 1 | Розпилювач 2 | Розпилювач 3 |
| Початковий рівень наповнення,% | 80 | 80 | 80 |
| Тривалість вивільнення вмісту до досягнення займання, сек. | 32 | 32 | 32 |
| Маса аерозолі, розпиленого під час випробування, г | 56,32 | 57,02 | 56,93 |
| Часовий еквівалент (t_{eq}), за якого відбувається займання в 1 м-3 $t_{eq} = \frac{1000 * \text{час вивільнення аерозолі (с)}}{\text{фактичний об'єм камери (дм}^3\text{)}}$ | 170,98 | 170,98 | 170,98 |
| Густину дефлаграції (D_{def}), за якої відбувається займання $D_{def} = \frac{1000 * \text{кількість розпиленого аерозолі (с)}}{\text{фактичний об'єм камери (дм}^3\text{)}}$ | 291,81 | 295,44 | 294,97 |

Висновок: у відповідності до п.1.11.1 - 3) - в) аерозольний розпилювач класифікується як незаймистий.

Conducting tests to determine the category of an aerosol sprayer

Kuzin Dmytro, LCC "Technikal spray"

Artificial aerosols are widely used in many areas of human activity: in the chemical, food, perfumery and cosmetic, construction industry, medicine, agriculture, etc., due to their high efficiency.

Key words: aerosol sprayer, heat of combustion

УДК 662.74:537.311

IMPROVING THE ELECTRICAL RESISTIVITY OF BLAST-FURNACE COKE

Valentine Koval¹, Denis Miroshnichenko², Yevhen Soloviov³

¹Coal Department State Enterprise "Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN) Kharkiv, Ukraine e-mail: kovalen79@gmail.com

²The Department of Oil, Gas and Solid Fuel Refining Technologies National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute» Kharkiv, Ukraine e-mail: dvmir79@gmail.com

³The Department of Oil, Gas and Solid Fuel Refining Technologies National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute» Kharkiv, Ukraine yevhen.soloviov@iht.khpi.edu.ua

The study examines the impact of petroleum coke on coal charges and blast furnace coke quality. Four charge variants with different coal concentrate and petroleum coke contents were analyzed. Adding 5% petroleum coke increased coke structure orderliness and nanostructures while boosting gross coke output by 1.3-1.4%. However, it raised sulfur content (0.12-0.14%) and reduced ash content (0.3-0.4%), while slightly worsening mechanical properties, reactivity, structural strength, abrasive hardness, and electrical resistance. The use of "Svyato-Varvarynska" coal improved coke quality, whereas its lower share in the charge led to a significant decline.

Keywords — Coal charges, blast furnace coke, concentrates, petroleum coke, electrical resistivity, quality indicators.

Due to the fact that the carbon structure of coke contains nanomaterials - nanotubes, fullerenes, etc., coke can be used to obtain anodes for the electric arc synthesis of nanotubes from it. It is also possible to extract natural fullerenes in the form of nanodispersed aqueous compositions or extracts. It is also possible to obtain suspensions that, without additional processing, can be used as micro impurities in construction and paint materials. So, for example, micro impurities of about 0.005% obtained from dust collected during coke production strengthen the cement stone by 1.8 times after adding them to the cement mortar. The purpose of this study was to establish the effect of adding petroleum coke on the quality of coal charges and on the quality of blast furnace coke obtained from them. For this purpose, we investigated the coal that forms the coking base of the main coke-chemical enterprises of Ukraine.

The lower current electrode is inserted into the measuring channel of the matrix and a measured amount of tested coke powder weighing $(3,000 \pm 0,007)$ g is carefully poured into the channel through the funnel. After that, the upper current electrode is inserted into it. The measuring matrix is installed on the support of the jack between the support surfaces of the press and the U-shaped bed. At the same time, the cylindrical heel of the lower current electrode must be in the socket of the reference contact. After installing the matrix in the press, tighten the screw of the jack, make several swings with the handle of the jack until the upper current electrode rests against the bed. 3 together with the installation instructions, assemble the block diagram of the device for measuring the electrical resistance of coke powder. The handle of the hydraulic press is used to raise the rod to the "caliber" stop in the upper base of the press. The endurance of the sample under pressure is determined by the time during which the measurements show SER values that practically do not change. For analytical coke powders, the indicated holding time is from 1 to 2 minutes. The measurement results are recorded in a logbook with an indication of the characteristics of the sample. Cleaning the channel of the matrix from pressed powder is carried out by pressing it with a ramrod made of wood or plastic. A metal ramrod

can damage the textolite channel of the matrix, it is necessary to clean the channel with the help of a hair-trimmer.

Research of components of charges.

Initially, the components that were part of the coal charge (Haju, brand "DG"; CPP "Dobropilska", brand "G (G1)"; CPP "Myrnogradska", brand "G(G2)"; CPP "Svyato-Varvarynska", brand "K") were tested by the methods of technological (W^r , A^d , S_t^d , V^{daf}), plastometric (X , Y) and petrographic (R_0 , petrographic composition) analyses. The obtained data are presented in the tables I and II.

Table I.

Technological properties of components of coal blends

| Component | Grade | Proximate analysis, % | | | | Plastometric indexes, mm | |
|--------------------------|--------|-----------------------|-------|---------|-----------|--------------------------|-----|
| | | W^a | A^d | S_t^d | V^{daf} | X | Y |
| Haju | DG | 2.2 | 5.4 | 1.40 | 40.2 | 48 | 9 |
| CPP "Dobropilska" | G (G1) | 1.7 | 4.4 | 1.31 | 38.1 | 44 | 16 |
| CPP "Myrnogradska" | G (G2) | 1.1 | 6.2 | 1.35 | 38.7 | 38 | 16 |
| CPP "Svyato-Varvarynska" | K | 1.4 | 8.6 | 0.67 | 28.4 | 25 | 15 |
| Petroleum coke | | 0.7 | 0.6 | 4.13 | 12.9 | Not defined | |

Coking

Coking was carried out in a 5-kg laboratory furnace designed by Ukhin State Enterprise. The condensed methodology is as follows. A metal chamber (retort) with a width of 150 mm, a length of 270 mm, and a height of 300 mm was filled with a coal charge weighing 4.5–5.0 kg, the grinding of which was adjusted to 80% of the content of the grade less than 3 mm, moisture content to 8%, and bulk density ~ 800 kg/m³. After that, the retort was loaded into an electric furnace preheated to 1100 °C. Upon reaching a temperature equal to 950 ± 10 °C in the loading center, the research was stopped.

The duration of the experiment was 2 hours 50 minutes - 3 hours. Coke was quenched by the dry method, after which its output was determined.

The obtained coke was subjected to destructive forces for the realization of cracks by dropping it 4 times from a height of 1 m onto a metal plate, after which the coke was subjected to screening (calibration) on sieves with round holes with a diameter of 70, 60, 50, 40, 25 and 10 mm. Based on the results of screening, the yield of individual size classes was calculated.

Coke larger than 25 mm after dumping was subjected to destruction in a 4-section drum.

To do this, all the coke was divided into 4 equal portions. The weight for each portion was calculated taking into account the ratio of size classes in coke larger than 25 mm after reset. The weight of each portion ranged from 790 to 800 g. Each

portion was loaded into a separate section of the drum and tested simultaneously with the others. After scrolling 300 complete revolutions of the drum at a rotation speed of 45 ± 1 rpm, the drum was unloaded. Coke from each section was screened on round sieves with hole diameters of 25 and 10 mm. The yield of coke greater than 25 mm, which characterizes the coke grindability index (M_{25}), and the grade yield of less than 10 mm, which characterizes the attrition index (M_{10}) of coke, was determined.

The table VIII presents the gross yield of coke, parameters of its mechanical (M_{25} , M_{10}) and (SS) structural strength, abrasive hardness (AH), as well as technological analysis data (A^d , S^d_t , V^{daf}), and specific electrical resistance (SER) of coke, which were determined after coking.

Bibliographic list

1. R. Sakurovs, M. Grigor, A. Sokolova and Ya. Mata “Effect of high temperature on nanopores in coke,” Fuel, vol. 334 (2), pp. 126821,- 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel>. - 2022.126821
2. Hb. Zhu, Wl. Zhan, Zj. He “Pore structure evolution during the coke graphitization process in a blast furnace,” Int J Miner. Metall., vol. 27, pp. 1226–1233, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1927-1>

УДК 661.9

ВИПРОБУВАННЯ ЩОДО ВИЗНАЧЕННЯ ВІДСТАНІ, НА ЯКІЙ ВІДБУВАЄТЬСЯ ЗАЙМАННЯ АЕРОЗОЛІВ, ЩО РОЗПИЛЯЮТЬСЯ

С. Л. Жаров¹

¹ТОВ Ньютон Про сервіс

Штучні аерозолі знаходять широке застосування в багатьох областях людської діяльності: у хімічній, харчовій, парфумерно-косметичній, будівельній промисловості, медицині, сільському господарстві і т. д., що обумовлене їх високою ефективністю.

Ключові слова: розпилювач, теплота згоряння, аерозоль.

1. Визначення теплоти згоряння

Згідно до п.1.12 Технічного регламенту аерозольних розпилювачів теплота згоряння може бути вирахована за розрахунковим методом, як:

$$\Delta H_c = \sum_i [w_i \Delta H_c(i)].$$

(1)

де ΔH_c - теплота згоряння аерозолі, кДж/г; w_i - масова частка і-го компонента аерозолі у відносних одиницях; $\Delta H_c(i)$ - теплота згоряння і-го компонента аерозолі, кДж/г.

40% вмісту аерозолі є вуглеводневим пропелентом, що складається з пропану, бутану та ізобутану. Масові частини кожного з цих вуглеводнів у товарному пропеленту є варіативними показниками, тому за принципом найгіршого сценарію у розрахунках теплоти згоряння аерозолі приймаємо теплоту згоряння бутану за теплоту згоряння пропеленту. 65 % суміш розчинників у наступному співвідношенні: метил ацетат – 40%, етил ацетат -10%, ксилол – 10%.

$$\Delta H_c = (48,0 \cdot 0,40 + 15,4 \cdot 0,40 + 23,6 \cdot 0,10 + 40,3 \cdot 0,10) \cdot 0,80 = 25,35 \text{ (кДж/г)}. \quad (2)$$

Таблиця 1.

**Випробування щодо визначення відстані, на якій відбувається
займання аерозолів, що розпилюються.**

| | | | | |
|---|------------------------------|---------------|-------------------------|---------------|
| Початкова маса розпилювача, г | | | | |
| Розпилювач 1 | | Розпилювач 2 | | Розпилювач 3 |
| 379 | | 381 | | 380 |
| Початковий внутрішній тиск у розпилювачі, Мпа | | | | |
| Розпилювач 1 | | Розпилювач 2 | | Розпилювач 3 |
| 3,5 | | 3,5 | | 3,5 |
| Початкова швидкість вивільнення вмісту г/с | | | | |
| Розпилювач 1 | | Розпилювач 2 | | Розпилювач 3 |
| 3,01 | | 2,99 | | 3,00 |
| Температура 20°C | | | Відносна вологість 65 % | |
| | | Розпилювач 1 | Розпилювач 2 | Розпилювач 3 |
| Початковий рівень наповнення | % | 80 | 80 | 80 |
| 150 міліметрів | Займан ня ТАК чи НІ | Так, так, так | Так, так, так | Так, так, так |
| 300 міліметрів | | Так, так, так | Так, так, так | Так, так, так |
| 450 міліметрів | | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні |
| 600 міліметрів | | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні |
| 750 міліметрів | | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні |
| 900 міліметрів | | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні | Ні, ні,ні |
| Положення розпилювача | | вертикально | вертикально | Вертикально |

Таблиця 2.

Випробування на займистість у замкнутому просторі

| | | | | |
|--|--|--------------|------------------------|--------------|
| Початкова маса розпилювача, г | | | | |
| Розпилювач 1 | | Розпилювач 2 | | Розпилювач 3 |
| 381 | | 380 | | 382 |
| Початковий внутрішній тиск у розпилювачі, Мпа | | | | |
| Розпилювач 1 | | Розпилювач 2 | | Розпилювач 3 |
| 3,5 | | 3,5 | | 3,5 |
| Початкова швидкість вивільнення вмісту г/с | | | | |
| Розпилювач 1 | | Розпилювач 2 | | Розпилювач 3 |
| 2,36 | | 2,36 | | 2,36 |
| Температура 20°C | | | Відносна вологість 65% | |
| Фактичний об'єм камери, 200 л | | | Розпилювач 1 | Розпилювач 2 |
| | | | | Розпилювач 3 |
| Початковий рівень наповнення,% | | | 80 | 80 |
| Тривалість вивільнення вмісту до досягнення займання, сек. | | | 33 | 33 |

| | | | |
|--|--------|--------|--------|
| Маса аерозолу, розпиленого під час випробування, г | 56,32 | 57,02 | 56,93 |
| Часовий еквівалент (t_{eq}), за якого відбувається займання в 1 м-3 $t_{eq} = \frac{1000 * \text{час вивільнення аерозолу (с)}}{\text{фактичний об'єм камери (дм}^3\text{)}}$ | 170,98 | 170,98 | 170,98 |
| Густина дефлаграції (D_{def}), за якої відбувається займання $D_{def} = \frac{1000 * \text{кількість розпиленого аерозолу (с)}}{\text{фактичний об'єм камери (дм}^3\text{)}}$ | 291,81 | 295,44 | 294,97 |

Висновок: у відповідності до п.1.11.1 - 1) - а) аерозольний розпилювач класифікується як легкозаймистий

Conducting tests to determine the category of an aerosol sprayer

Zharov Sergiy, LCC New Ton Promservis

Artificial aerosols are widely used in many areas of human activity: in the chemical, food, perfumery and cosmetic, construction industry, medicine, agriculture, etc., due to their high efficiency. It is known that an increase in the surface of a substance is accompanied by an increase in its activity.

Key words: atomizer, heat of combustion, aerosol.

УДК 620.91

ВИКОРИСТАННЯ ВОДНЕВОГО ПАЛИВА В ТРАНСПОРТНІЙ ТА ЕНЕРГЕТИЧНІЙ ГАЛУЗЯХ: ПЕРЕВАГИ ТА ВИКЛИКИ

О. В. Матющенко¹, А. О. Зінковський², А. С. Босюк³

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м.

Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

¹*Матющенко Олександр Вікторович, аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, e-mail: oleksandr.matiushchenko@mit.khpi.edu.ua*

²*Зінковський Артем Олександрович, аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, e-mail: artem.zinkovskiy@mit.khpi.edu.ua*

³*Босюк Альона Сергіївна доктор філософії, старший викладач кафедри хімічної техніки та промислової екології, e-mail: Alona.Bosiuk@mit.khpi.edu.ua*

Вивчено перспективи використання водневого палива в транспортній та енергетичній галузях, проаналізовано його переваги та основні виклики. Розглянуто екологічну безпеку, високу енергоефективність і потенціал водню як альтернативного джерела енергії.

Ключові слова: водневе паливо, екологічна безпека, енергетика, інфраструктура.

В сучасних умовах глобальної енергетичної кризи та зростання екологічних загроз особливу увагу привертає пошук альтернативних джерел енергії. Одним із перспективних рішень є використання водневого палива, яке може забезпечити ефективно та екологічно чисте енергозабезпечення транспорту та енергетичної галузі. Водень як паливо має високий енергетичний

потенціал і не спричиняє викидів парникових газів при згорянні, що робить його ключовим елементом у переході до сталої енергетики. «Зелений» водень є екологічно безпечним паливом, здатним замінити викопні енергоресурси у найближчій перспективі [1].

Зростання споживання традиційних видів палива (нафти, газу, вугілля) призводить до значних екологічних проблем, включаючи забруднення повітря, зміну клімату та виснаження природних ресурсів. Водночас, розвиток технологій виробництва та зберігання водню відкриває нові можливості для його впровадження у транспортній та енергетичній сферах. Багато країн уже розробляють стратегії розвитку водневої економіки, а провідні автомобільні та енергетичні компанії інвестують у відповідні дослідження та інфраструктуру.

Переваги використання водневого палива [2]:

1. Екологічна безпека – водень при використанні в паливних елементах утворює лише воду, що значно знижує рівень викидів шкідливих речовин.

2. Висока енергоефективність – водневі паливні елементи мають вищий коефіцієнт корисної дії (ККД), ніж традиційні двигуни внутрішнього згорання.

3. Універсальність застосування – водень може використовуватися як паливо для автомобілів, залізничного та авіаційного транспорту, а також у стаціонарних енергетичних установках.

4. Зменшення залежності від викопних палив – водень може вироблятися з відновлюваних джерел енергії (сонячної, вітрової, гідроенергетики), що сприяє диверсифікації енергетичних ресурсів [3].

Основні виклики впровадження водневого палива:

1. Висока вартість виробництва – отримання «зеленого» водню за допомогою електролізу потребує значних енергетичних затрат, що впливає на кінцеву ціну палива.

2. Проблеми транспортування та зберігання – водень є найменш щільним газом, тому його стиснення або зрідження вимагає значних технічних рішень.

3. Недостатній розвиток інфраструктури – у більшості країн бракує розгалуженої мережі водневих заправних станцій та промислових потужностей для його виробництва.

4. Технологічні ризики – водень є вибухонебезпечним газом, що потребує дотримання високих стандартів безпеки під час його використання.

Таким чином, водневе паливо є перспективною альтернативою традиційним видам енергоносіїв завдяки своїй екологічності та високій енергоефективності. Його впровадження в транспортній та енергетичній галузях може значно зменшити рівень забруднення навколишнього середовища та сприяти переходу до відновлюваної енергетики. Однак для повномасштабного використання водню необхідно вирішити низку технічних, економічних та інфраструктурних викликів. Подальші наукові дослідження та

державна підтримка водневих технологій є ключовими факторами успішного розвитку водневої економіки.

Бібліографічний список

1. Rao P.C., Yoon, M. Potential Liquid-Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Systems: A Review on Recent Progress / Energies – 2020. 13. С. 23
2. Boyko S., Kotov O., Vyshnevsky S., Melnyk O., Podhornyh N. Analysis of the prospects of the implementation of hydrogen energy in the energy balance of companies in the aviation industry // Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences. – 2022. – 315 (6 (1)). P. 282–286. DOI: 10.31891/2307-5732-2022-315-6-282-286
3. Buchholz B., Styczynski Z. Smart Grids Fundamentals and Technologies in Electricity Networks, Springer 2014. 396 p.

The use of hydrogen fuel in the transport and energy sectors: benefits and challenges

Matiushchenko Oleksandr, postgraduate student, Zinkovskyi Artem, postgraduate student, Bosiuk Alona, PhD in ecology sciences (National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”)

The prospects for the use of hydrogen fuel in the transport and energy sectors are studied, its advantages and main challenges are analyzed. Environmental safety, high energy efficiency and the potential of hydrogen as an alternative energy source are considered.

Keywords: hydrogen fuel, environmental safety, energy, infrastructure.

УДК 662.76

ASSESSMENT OF THE ENERGY POTENTIAL OF PYROLYSIS GASES FROM PLANT RESIDUES

I. O. Rogoza¹, P. V. Karnozhytskyi²

National Technical University ‘Kharkiv Polytechnic Institute’, 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61000, Ukraine

¹Ivan Rogosa, student of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, e-mail: crazy.belka270@gmail.com

²Pavlo V. Karnozhytskyi, Associate Professor of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, e-mail: lab.vtii@gmail.com

During the pyrolysis of plant residues, pyrolysis gas is formed, the composition and calorific value of which depend on the pyrolysis conditions. The component compositions of two gases obtained from walnut shells have been determined.

Keywords.: pyrolysis, combustion heat, walnut shell.

Ukraine is one of the world's leading charcoal producers, with 93% of Ukrainian charcoal exported mainly to the European Union member states, such as Poland, Germany, Romania and Belgium. Table 1 shows the sales of Ukrainian charcoal to countries around the world.

Charcoal is the main product of biomass carbonisation and has a wide range of applications in various industries: direct combustion of charcoal as a solid fuel; gasification of charcoal to produce synthesis gas; flue gas cleaning, desulfurisation of gases or water; as a reducing agent in the metallurgical industry, etc. [1-5].

In 2017, 51.2 million tonnes of charcoal were produced globally, with Africa, the Americas and Asia producing the largest amount of charcoal from 1993 to 2017 (Figure 1).

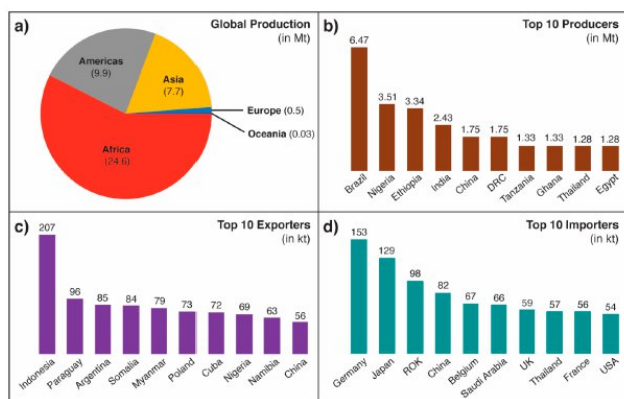


Figure 1. Charcoal production and trade in the world (1993-2017) [6]

Standard 7657-84 ‘Charcoal’ specified the following requirements for the quality of charcoal (Table 1).

Table. 1

Charcoal requirements

| Indicator | Mark | | | | |
|--|--------------|-------|---------|--------|-----|
| | A | | B | | C |
| | Additionally | First | First | Second | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | | |
| Apparent density, g/cm ³ , not less | 0,37 | 0,37 | – | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ash content, %, not more | 2,5 | 3,0 | 2,5 | 3,0 | 4,0 |
| Non-volatile carbon, %, not less | 90 | 78 | 88 | 77 | 67 |
| Total moisture, %, not more | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Granulometric composition, %, not more | | | | | |
| <25 mm | 5 | 5 | – | – | – |
| <12 mm | 5 | 5 | 7 | 7 | 7 |
| Mass fraction of soot, %, not more | Absence | 2 | Absence | 2 | 2 |
| Bulk density, g/dm ³ , not more | 210 | 210 | – | | |

The formation of charcoal in the laboratory was studied and the main stages were recognised [7]:

– at 293 to 383 °K – wood absorbs heat during the drying process, releasing moisture in the form of water vapour. The temperature remains at 373 °K or slightly higher until the wood is dry;

– at 383 to 543 °K – the final water residues are released and the wood begins to decompose, releasing some carbon monoxide, carbon dioxide, acetic acid and methanol. Heat is absorbed;

– at 543 to 563 °K is the point at which exothermic decomposition of wood begins. Heat is released and decomposition continues spontaneously, provided the wood is not cooled below this decomposition temperature. Mixed gases and vapours continue to be released along with some resin;

– at 563-673 °K - with the continued destruction of the wood structure, the emitted vapours are combustible gases of carbon monoxide, hydrogen and methane together with carbon dioxide gas and condense into vapours: water, acetic acid, methanol, acetone, etc. and resins, which begin to prevail with increasing temperature;

– at 673 to 773 °K - at 673 °K, the conversion of wood to charcoal is almost complete. Charcoal at this temperature still contains a significant amount of tar, possibly 30 % by weight, retained in the structure. This soft-burning coal needs to be further heated to drive off more tar and thus increase the nonvolatile carbon content of the coal to about 75%, which is normal for good quality charcoal. To drive off this resin, the charcoal is subjected to further heat to raise its temperature to approximately 773 °K, thus completing the carbonisation process.

Three main steps that require heat input for charcoal production [7]:

- drying of wood;
- increasing the temperature of the dry wood to 543 °K to start spontaneous pyrolysis, which generates heat on its own;
- final heating to approximately 773-823 °K to drive off the resin and increase the carbon content to an acceptable level for quality commercial charcoal.

One of the most important products obtained from charcoal is pyrolysis gas, the composition and yield of which depends on the feedstock and pyrolysis conditions. The pyrolysis of plant residues leads to the formation of a multi-component gas product, the main components of which are CO, CO₂, H₂ and CH₄. The composition of the gas can vary depending on the pyrolysis conditions and the type of feedstock used. These gases can be used as fuel or raw materials for the chemical industry. This makes the pyrolysis of plant material a promising technology for generating renewable energy. Experiments on pyrolysis gas production were carried out in a laboratory setup to determine the effect of temperature and pressure on the yield and quality of charcoal.

The laboratory setup for determining the effect of temperature and pressure on charcoal yield and quality is shown in Fig. 2 and consists of a nitrogen cylinder, a safety valve, a tube furnace, a reaction tube, a sealing flange, a digital temperature control display, a condenser, a liquid collection device and a gas collection device.

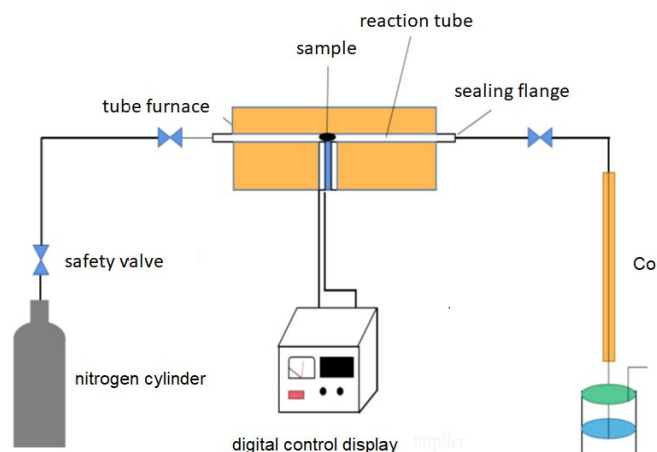


Figure 2. Laboratory setup for determining the effects of temperature and pressure

A 25 g sample of plant material is placed in a small layer in the reaction tube. The size of the charcoal is 0-0,2 mm. For 20 minutes, the charcoal sample is purged with a stream of nitrogen ($80 \text{ cm}^3/\text{min}$) at a temperature of $400\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ and a pressure of $0,1\text{-}2,0 \text{ MPa}$.

At the end of the experiment, the resulting charcoal is weighed, and its analytical moisture (W^a), ash content (A^d), non-volatile carbon (FC^d), volatile matter yield (V^{daf}) and highest calorific value are determined ($^{daf}_s$).

To determine the composition of the pyrolysis gas, which was taken by a special sampler (gas pipette), it was analysed using a gas chromatograph «Crystal-2000» (columns with carriers «Zeolite CaA» and «Polysorb-1», helium was used as a carrier gas) by gas adsorption separation of components and determination of the volume fraction of components by absolute calibration.

The walnut shell was used as a plant feedstock. Two samples of pyrolysis gas were obtained at the plant. Gas composition 1 (% vol.): CO_2 – 45 %; CO – 32 %; H_2 – 1.5 %, CH_4 – 20 %; C_2H_4 – 1.5 %. The lower calorific value of the gas was 12263 kJ/m^3 .

Gas composition 2 (%vol.): CO_2 – 20 %; CO – 38 %; H_2 – 20 %, CH_4 – 15 %; C_2H_4 – 1.5 %, O_2 – 1.16 %; N_2 – 4.34 %. Lower heat of combustion of gas was 13376 kJ/m^3 .

Bibliography

1. Altun N.E., Hiçyılmaz C., Kök M.V. Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2003. Vol. 67. No.2. P. 369–379. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00075-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00075-X)
2. Shuping Z., Tulong W., Mingde Y., Chun Li., Jungmao T. Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae Dunaliella tartiolecta using thermogravimetric analyzer. Bioresource Technology. 2010. Vol. 101. No.1. P. 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.020>
3. Pyshyev S., Prysiashnyi Yu., Shved M., Namiesnik J., Bratyachak M. State of the art in the field of emission reduction of sulphur dioxide produced during coal combustion. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2017. Vol. 47. No. 24. P. 2387–2414. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1426968>

4. Prysiaznyi Yu., Shved M., Pyshyev S., Bilushchak H., Pyshieva A. Determination of optimum conditions effect of coal oxidative desulfurization to produce pulverized coal. Chemistry and Chemical Technology. 2018. Vol. 12. No. 3. P. 355–364. <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.355>

5. Malovanyy M., Petrushka K., Petrushka I. Improvement of adsorption-ion-exchange processes for waste and mine water purification. Chemistry and Chemical Technology. 2019. Vol. 13. No. 3. P. 372–376. <https://doi.org/10.23939/chcht13.03.372>

6. Food and Agricultural Organization. Forestry Production and Trade; FAO: Rome, Italy, 2019. URL: <https://www.fao.org>

7. Industrial charcoal making. Food and agriculture organization of the United Nations. Rome. 1985. 142 p. URL: <http://www.fao.org/docrep/x5555e/x5555e00.htm>

Оцінка енергетичного потенціалу газів піролізу рослинних залишків

I.O. Rogoza, студент, П.В. Карножицький, доцент (НТУ «ХП»)

В процесі піролізу рослинних залишків утворюється піролізний газ, склад та теплота згоряння якого залежать від умов проведення піролізу. Визначені компонентні складові двох газів, отриманих зі шкарлупи волоського горіха.

Ключові слова: піроліз, теплота згоряння, шкарлуна волоського горіха.

УДК: 665.637.3:665.64:678.046.3

КОМБІНОВАНО ОКИСНЕНІ БІТУМИ: ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ

В. В. Богун¹, О. В. Тертишна², О. В. Зінченко³, Д. І. Шеремета⁴, К. В. Роєнко²,
О. О. Тертишний⁴

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

¹*Богун Василь Володимирович, аспірант кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів*

²*Тертишна Олена Вікторівна, док. техн. наук, проф. кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів elenateert@gmail.com*

³*Олена Володимирівна Зінченко, зав. центральної заводської лабораторії ПАТ «УКРТАТНАФТА»*

⁴*Шеремета Дмитро Іванович, аспірант кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів*

⁵*Роєнко Катерина Володимирівна, канд. техн. наук, доцент кафедри технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів*

⁶*Тертишний Олег Олександрович канд. техн. наук, доцент кафедри харчових технологій Дніпровського аграрно-економічного університету*

Запропоновано технологію одержання бітуму з використанням гумової крихти як модифікатора. Проведено комплексний аналіз сировини та продуктів окиснення за допомогою інфрачервоної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу.

Ключові слова: гудрон, гумава крихта, окислення

На сьогодні існує кілька промислово освоєних технологій отримання бітумів із заданими фізико-хімічними характеристиками, що обумовлюються як природою вихідної сировини, так і специфікою обраного технологічного процесу. До найбільш поширених методів належать: атмосферно-вакуумна дистиляція, деасфальтизація з використанням розчинників, а також процеси окиснення з утворенням окислених бітумів. Останні зазвичай отримують на спеціалізованих установках шляхом вдування повітря в залишкову нафтову сировину за контрольованих температурних режимів.

В'язкість вихідної сировини та режими обробки відіграють ключову роль у формуванні властивостей кінцевого продукту. Формування якісного бітумного в'язучого забезпечується завдяки перебігу низки хімічних перетворень, зокрема полімеризації та конденсації, що супроводжуються зростанням середньої молекулярної маси, і, як наслідок – підвищенням в'язкості матеріалу.

Сучасні тенденції у нафтопереробці, спрямовані на максимальне вилучення світлих фракцій та підвищення глибини переробки, негативно впливають на якість залишкових продуктів, що використовуються для виробництва бітумів. Зокрема, ефективність процесу окиснення істотно залежить від групового та елементного складу сировини. Низькотемпературне окиснення дозволяє отримувати бітуми з покращеними адгезійними властивостями та вищою стійкістю до термоокислювального старіння, однак така технологія має суттєве обмеження у вигляді зниження продуктивності установок окиснення.

Проблема застосування малоякісного бітуму в дорожньому будівництві залишається однією з головних причин зниження довговічності асфальтобетонних покриттів. Одним із ефективних підходів до її вирішення є модифікація бітуму полімерними добавками. Серед сучасних модифікаторів активно застосовуються такі речовини, як стирол-бутадієновий каучук, етиленвінілацетат, стирол-бутадієн-стирол, а також перероблені полімерні матеріали, зокрема гумова крихта (ГК).

Дослідження показали, що властивості бітуму, модифікованого гумовою крихтою, залежать від низки факторів: хімічного складу вихідного бітуму, вмісту ГК у композиції, розміру та морфології частинок крихти, умов змішування (температура, час, швидкість перемішування), а також взаємодії на міжфазовому рівні. Складність системи зумовлює різноспрямованість ефектів, які спостерігаються в широкому температурному діапазоні.

Бітуми, модифіковані гумовою крихтою, характеризуються підвищеною термостійкістю, морозостійкістю та зносостійкістю. Застосування таких в'язучих матеріалів у дорожньому будівництві дозволяє збільшити термін експлуатації покриттів у 1,5 – 2 рази порівняно з традиційними матеріалами. Важливо підкреслити, що впровадження вторинної гумової сировини не лише сприяє вирішенню екологічних проблем, пов'язаних з утилізацією шин, а й забезпечує економічно ефективний підхід до підвищення якості транспортної

інфраструктури, що в довгостроковій перспективі сприятиме зниженню аварійності та підвищенню безпеки дорожнього руху.

У межах роботи проведено дослідження змін хімічного складу та реологічних властивостей вакуумного залишку в процесі окиснення за присутності ГК, що зумовлює модифікацію структурної організації вихідної оливної системи.

Як вихідну сировину для лабораторного отримання бітуму методом окиснення використано гудрон (Г), отриманий на нафтопереробному підприємстві «Укртатнафта». Гудрон є в'язкою рідиною з густиною 982,5 кг/м³ за температури 20 °С, умовною в'язкістю – 93 мм²/с за температури 80 °С, температурою спалаху у відкритому тиглі – 280 °С, початком перегонки за температури 393 °С, до 500 °С переганяється 19 % об. сировини.

В якості модифікатора у дослідженні застосовували гумову крихту, отриману шляхом подрібнення використаних шин легкових, вантажних, а також промислових і сільськогосподарських транспортних засобів. Використання ГК обумовлено її подвійною функцією: вона виконує роль як модифікатора, так і каталізатора, прискорюючи процес окиснення за рахунок присутніх ненасичених фрагментів і потенційної поверхневої активності.

Процес комбінованого окиснення реалізовано за такою послідовністю:

4. **Підготовчий етап:** До гудрону додавали першу порцію ГК у кількості 2 % мас., суміш перемішували при температурі 180 °С упродовж 30 хв. За цих умов забезпечувалося рівномірне розподілення частинок крихти в об'ємі, а також їхнє набухання внаслідок поглинання рідких компонентів бітумної системи (рис. 1).

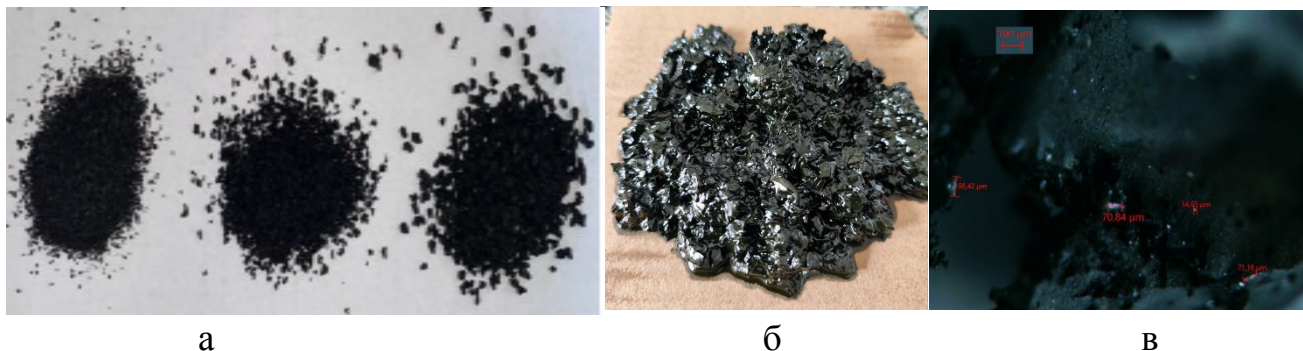


Рисунок 1 – Вигляд ГК а) за трьома фракціями: 0,5 – 1,0 мм; 0,8 – 2,8 мм; фракція 2 – 4 мм; б) результат набухання каучуку; в) мікоструктурна фотографія гумової крихти масштаб збільшення 1:100

5. **Окиснення:** Отриману композицію піддавали окисненню повітрям упродовж 2 годин за температури 260 °С, з витратою повітря 4 л/хв. Такий температурний режим сприяє інтенсифікації розчинення частинок гумової крихти під впливом асфальтогенних кислот та молекулярного кисню, що каталізує окисні перетворення компонентів.

На цьому ж етапі до бітумної композиції додавали комову сірку в кількості 2 та 3 % мас. Введення елементарної сірки у гудрон із подальшою енергетичною обробкою системи сприяє пом'якшенню умов процесу окиснення, що проявляється у скороченні його тривалості. Крім того, така технологічна операція дозволяє ефективно утилізувати до 3 % мас. сірки, що розглядається як додатковий екологічний та ресурсозберігаючий аспект процесу. Реалізація цього підходу дає змогу не лише оптимізувати параметри окиснення, а й покращити експлуатаційні властивості кінцевого продукту за рахунок формування стабільнішої структурної сітки в бітумному в'язучому.

6. **Фінальна модифікація:** До продукту спільного окиснення гудрону з 2 % ГК додавали другу порцію крихти в кількості 8 % мас. і проводили перемішування за температури 180 °С протягом 30 хв. На цьому етапі активізується взаємодія між компонентами системи, що завершує процес модифікації бітуму.

Застосований підхід дозволив поєднати два зазвичай незалежні технологічні етапи – окиснення гудрону та модифікацію бітуму – в єдиний інтегрований процес, який у даній роботі класифіковано як «комбіноване окиснення». Технологічну схему процесу представлено на рис. 2.

Запропонована технологія ґрунтується на принципі поетапного змішування гудрону з модифікатором-каталізатором, комовою сіркою – у змішувальних апаратах за контрольованим температурним режимом.

Нагрівання сировини та підтримання температури готового продукту забезпечується високотемпературним теплоносієм, який циркулює через теплообмінну систему, нагріваючись у спеціальному котлі.

Процес є періодичним і супроводжується значним обсягом вантажно-розвантажувальних операцій. На етапі приготування в змішувальний реактор одночасно подаються гудрон, гумова крихта та сірка. Після інтенсивного перемішування композиція перекачується до резервуарів зберігання, звідки відвантажується споживачам або спрямовується до парку накопичення.

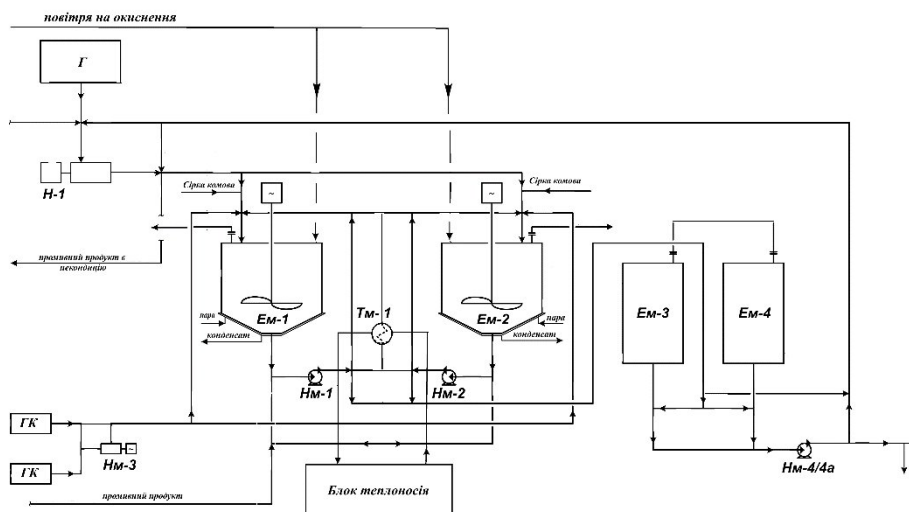


Рисунок 2 – Технологічна схема комбінованого окиснення гудрону

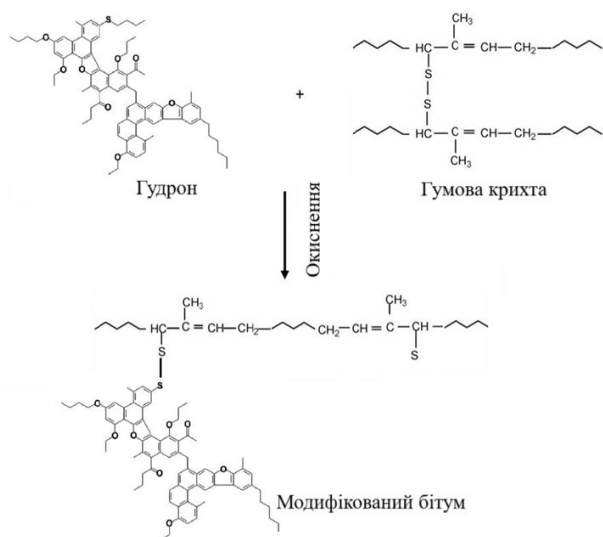
Комплексне окиснення гудрону доцільно здійснювати у двох вертикальних ємностях об'ємом по 8,0 м³, обладнаних конічним днищем, системою перемішування (механічна мішалка) та паровою гріючою сорочкою в нижній частині. Кожна ємність оснащується насосним обладнанням для забезпечення як циркуляції продукту в процесі обробки, так і його перекачування до ємностей зберігання.

Готові партії модифікованого бітуму транспортуються у проміжну ємність об'ємом близько 80 м³, з якої здійснюється подальше відвантаження споживачам або переведення до товарного парку. Вертикальні циліндричні резервуари для зберігання бітуму об'ємом по 80 м³ кожен оснащуються теплоізоляцією та системою обігріву.

Конструктивне рішення насосної обв'язки із застосуванням насосів Нм-1 та Нм-2 передбачає можливість повного резервування обладнання на випадок технічних несправностей. Для забезпечення сталого температурного режиму як у період роботи, так і на етапі розігріву системи передбачено спеціальний блок теплоносія, що включає котел, теплообмінник, витратні ємності та насосне обладнання.

Готовий модифікований бітум подається до ємностей зберігання (Єм-3, Єм-4), звідки насосами Нм-4 (Нм-4а) транспортується на естакаду для відвантаження споживачам. У разі довготривалої зупинки виробництва передбачається можливість промивки системи з відведенням промивного матеріалу до котельного палива, що сприяє мінімізації втрат і забруднень.

Результати, отримані за допомогою інфрачервоної спектроскопії, дозволяють обґрунтувати зміни хімічного складу гудрону в процесі його



окиснення у присутності гумової крихти. Встановлено, що гумовий компонент сприяє утворенню специфічної структурної організації, зокрема – вулканізаційної сітки, яка виконує функцію гнучкого полімерного каркасу в середовищі продуктів окиснення.

На основі інструментальних модії досліджень запропоновано схему можливих хімічних перетворень, наведеної на рис. 3. Аналіз цієї схеми вказує на наявність ненасичених та сірковмісних фрагментів у структурі

каучуку, які активно залучаються до процесів окиснення з утворенням нових смолистих та асфальтенових компонентів. Ці реакції каталізуються як залишковими продуктами вулканізації (сірковмісні функціональні групи), так і додатково введеною комовою сіркою.

Внаслідок термохімічного розкладу каучуку у системі утворюються молекулярні фрагменти, які разом із сіркою утворюють полімероподібну

просторову матрицю. Ця макроструктура виконує армуючу функцію, стабілізуючи рідку фазу бітумного в'язучого та сприяючи утворенню стабільної дисперсної композиції – гумобітумного композиту.

Особливістю запропонованої композиції є частково зшита вулканізаційна сітка, яка формує гнучкий каркас усього об'єму матеріалу без втрати пластичних характеристик бітумної фази. Така макроструктура забезпечує високу стабільність композиції та покращення експлуатаційних властивостей готового матеріалу.

Таким чином, поліпшення фізико-хімічних характеристик модифікованого бітуму досягається шляхом створення об'ємної полімерної сітки на основі продуктів окиснення гудрону та каучукових компонентів, яка забезпечує ефективну структурну організацію та підвищену стабільність композиції в широкому температурному діапазоні.

Combined Oxidized Bitumens: Technological Aspects of Production

Bohun Vasyl, postgraduate student, Tertyshna Olena, Doctor of Technical Sciences, Zinchenko Olena, head of the laboratory, Sheremeta Dmytro, postgraduate student, Roienko Kateryna, Candidate of Technical Sciences, Tertyshnyi Oleh, Candidate of Technical Sciences

A production technology for bitumen modified with crumb rubber is proposed. A comprehensive analysis of the raw material and oxidation products was carried out using infrared spectroscopy and X-ray diffraction analysis. The study highlights the impact of rubber modifier introduction on the structural and chemical transformation processes during oxidation.

Keywords: vacuum residue, crumb rubber, oxidation

УДК 691.16:625.06

ДОСЛІДЖЕННЯ ІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НАФТОПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ

О. О. Мардупенко¹, І. В. Сінкевич²

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

¹ Мардупенко Олексій Олександрович ст..викладач 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: ivsaam@gmail.com

Проведено дослідження і розробка ізоляційних матеріалів на основі нафтополімерних композицій з підвищеною тріщиностійкістю покриттів.

Ключові слова: нафтовий шлам, полімер, композиція, бітум асфальтобетонна суміш.

В ізоляційних покриттях після нанесення їх на ізольовану поверхню виникають усадкові деформації, викликаючи всередині покриття на напруги, величина яких залежить від деформативності матеріалу покриття. Зазвичай усадкові деформації в ізоляційних покриттях спричинені

- випаровуванням розчинників із розчинених у вуглеводнях матеріалів ізоляції або води з емульгованих матеріалів ізоляції;

- протіканням хімічних реакцій при затвердінні полімерних смол, що отверждаются, ізоляції; - протіканням хімічних реакцій, що супроводжують процеси старіння матеріалів покриття;
- формуванням рівноважних структур у матеріалі покриття типу кристалізації, напівкристалізації тощо;
- дифузією на пори ізолюваної поверхні низькомолекулярних з'єднань матеріалу покриття, пластифікаторів тощо;
- внаслідок охолодження та залишкової деформації після подальшого нагрівання.

Зазначені фактори, що викликають усадку ізоляційних покриттів в умовах експлуатації діють у різних поєднаннях за різних температурно часових умов, створюючи напружений стан у покриттях. Крім того сама величина напруженого стану в ізоляційних покриттях значною мірою обумовлюється величиною адгезійної взаємодії поверхонь покриття і основи. Незважаючи на різноманітність існуючих теорій, які могли б пояснити адгезійну взаємодію: електростатична, тришарова, дифузійна, електро- релаксаційна - всі вони визнають важливість обліку як фізичного стану матеріалу покриття та його природи (розміру, гнучкості та молекулярної маси, полярності), так і хімічної поверхні. Реальна, наприклад, металева поверхня являє собою скупчення дрібних кристалів та їх уламків, що утворюють западини, виступи, пори, мікротріщини. Крім того, зазначений стан поверхневого шару надає різним ділянкам металевої поверхні різні хімічні властивості «Пористість» поверхневого шару металу, що утворюється, істотно збільшує фактичну площу контакту покриття - субстрат. Зв'язок метал - полімерне покриття може утворитися за рахунок дифузії кінців або ділянок середнього ланцюга макромолекул у пори та тріщини металу. У тому випадку, коли металева поверхня при нагріванні покривається пористою плівкою окислу, утворення такого роду дифузного зв'язку метал-полімер ще більше ймовірне. Зазвичай адгезію ставлять у залежність від внутрішніх напруг. Адгезія характеризує насамперед здатність полімерного шару протистояти відшаровуванню.

Основну умову відсутності розтріскування або відшаровування напруженого ізоляційного покриття можна подати в наступному вигляді:

$$A > \sigma_y < \sigma_p \quad (1)$$

де A - адгезійна міцність; σ_y - внутрішні усадкові напруги в покритті; а σ_p – межа міцності при розтягуванні матеріалу покриття.

Розтріскування покриттів зменшується зі зменшенням товщини плівки на поверхні, що ізолюється, що обумовлено зміцненням тонких шарів плівок на підкладках внаслідок дії адсорбційних сил матеріалу підкладки. Для бітумних покриттів встановлена залежність температур розтріскування від температурної напруги від товщини плівки X :

$$T_{px} = T_{p0.5} + 9 \lg X + 2,7, \quad (2)$$

де $T_{p x}$ - температура розтріскування покриття при товщині плівки X , $T_{p0.5}$ - температура розтріскування покриття при товщині плівки, що дорівнює 0,5 мм.

Очевидно цю закономірність слід враховувати при створенні тріщини стійких ізоляційних покриттів.

Зроблено припущення про можливість підвищення тріщиностійкості ізоляційних покриттів шляхом вибору матеріалу та товщини ґрунтовки, що забезпечують адгезію до підкладки та зниження внутрішніх напруг у матеріалі покриття.

Дослідження тріщиностійкості бітумних і бітумполімерних покриттів на поверхнях, обґрунтованих розчинами еластомерів і термоеластопластів дозволили встановити, що існують досить вузькі межі по товщині (витраті) ґрунтовок на поверхнях, при яких температура розтріскування покриттів має мінімальні значення. При товщині плівки еластомерів порядку 0,0010-0,0027мм температура крихкості покриття мінімальна. При введенні еластомеру в бітум $T_{рх}^П$ постійно знижується в міру збільшення вмісту еластомеру в бітумі.

При нанесенні еластомеру на підкладку витрата еластомеру в 5-6 разів менша, ніж при введенні його в бітум, при однаковому значенні $T_{рх}$.

Бібліографічний список

1. Гринишин О.Б. Методи одержання бітумів з залишків переробки важких нафт / Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я., Нагурський А.О., Нагурський О.А. // Технологический аудит и резервы производства.– 2015.– №5/4

2. Нагурський А.О. Вивчення механізму модифікування бітумів гумовою крихтою / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. Кочубей В.В. // VI Міжнародна науково-технічна конференція “Проблеми хімотології”, 19-23 червня 2017 р.: монографія. – К: Центр учбової літератури. – Київ, 2017 р. – С.39-45.

Research into insulating materials based on petroleum polymer compositions

O.O. Mardupenko, I.V. Sinkevych

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

1 Mardupenko Oleksiy Oleksandrovych, senior lecturer of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies. e-mail: alekseym93@ukr.net

2. Sinkevich Iryna Valeriivna, professor of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies. e-mail: ivsaam@gmail.com

Research and development of insulating materials based on petroleum polymer compositions with increased crack resistance of coatings have been carried out.

Keywords: petroleum sludge, polymer, composition, bitumen, asphalt concrete mixture.

УДК 622.276.64; 622.245.54

ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА РЕАЛІЗАЦІЇ КОНЦЕПТУ ПРОМИСЛОВОГО САЙТУ ЕНЕРГОГЕНЕРАЦІЇ НА БАЗІ ГЕОТЕРМАЛЬНО-ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СВЕРДЛОВИНИ ЄФРЕМІВСЬКОГО ГКР

М. І. Фик, С. М. Левонюк, І. М. Фик

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Дослідження проводилося в рамках Наукової школи хіміко-технологічної науки імені Осипова при НТУ «ХПІ», для оцінки потенціалу геотермальних енергоносіїв використовуються математичні та геолого-технологічні методи, дані та результати проєктів розробки нафтогазоконденсатних родовищ та експериментів з використанням нанотехнологій у нафтоводородній рідині.

Ключові слова: геотермальна енергія, повторне закачування свердловин, енергетичний потенціал, відновлювані джерела енергії, геотермальні запаси нафтогазових родовищ, нанотехнології.

У статті розглядається концепт промислового енергосайту на базі геотермально-вуглеводневої свердловини Єфремівського ГКР з можливістю генерації та зберігання водню. Основна мета дослідження полягає у розробці, виготовленні та введенні в експлуатацію пілотного свердловинного генератора і зберігача водню, здатного перетворювати геотермальну енергію гарячої мінералізованої води в зелений водень без використання поверхневого теплового устаткування. У статті актуалізуються ключові елементи досліджень і розробок, очікувані результати практичного впровадження на базі технологічно-схематичного рішення, адаптованої математичної моделі, а також попередній техніко-економічний аналіз. Схематично-представлений концепт є актуальним у контексті глобального енергетичного переходу та необхідності зменшення викидів парникових газів. Використання виснажених нафтогазових родовищ для генерації та зберігання водню дозволяє ефективно використовувати наявну інфраструктуру, знижуючи витрати та екологічний вплив. Представлені дослідження спираються на існуючі наукові роботи та пілотні проєкти, що підтверджують ефективність та економічну доцільність реалізації такого концепту. Попередні техніко-економічні оцінки показують, що реалізація проєкту є перспективною та вигідною для нафтогазової галузі, особливо в масивних покладах із вивченими термобаричними параметрами та високими фільтраційно-ємнісними властивостями.

Основні задачі дослідження включають адаптацію спеціалізованого нанофлюїду первинного контуру для ефективного відбору тепла з глибини понад 2-3 км, вибірного теплообмінника нового типу, здатного витримувати високий тиск і температуру, промислово-гирлового електролізера високої мінералізації для електролізу прямо біля гирла свердловини, а також проектування та впровадження підсистеми зберігання водню у приколонній каверні.

Очікувані результати включають створення пілотного GeoH_2 -сайту з виробництвом до 10–15 кг H_2 /годину з однієї реконструйованої свердловини, інтеграцію водню у паливний ланцюг для власного споживання промислово-експлуатаційної інфраструктури, можливість інтенсифікації сусідніх свердловин через глибоке впорскування H_2 , створення цифрового двійника установки з динамічним тепловим і гідрогенераційним прогнозуванням, а також створення технологічної основи для масштабування на інші виснажені свердловини.

Попередньо-оцінена економічна ефективність грантово-виробничої теоретико-прикладної імплементації проєкту для умов реалізації в ПАТ

«Укргазвидобування» та переобладнаної свердловини Єфремівського ГКР включає добове виробництво водню 240–360 кг, гарантований річний обсяг виробництва ~4,000–5,000 кг, собівартість 1 кг H₂ 3.5 €/кг, еквівалент вартості заміщеного дизеля/метану 6–8 €/кг, потенційну економію на паливі ≈ 15,000–20,000 €/рік, окупність проекту ~4 роки, зниження викидів CO₂, незалежність від постачання ПММ, підтримку ESG, а також потенціал масштабування на інші свердловини (50–100 об'єктів по Україні). Створений концепт є важливим кроком у розвитку низьковуглецевої енергетики та може стати основою для подальших досліджень і впроваджень у нафтогазовій галузі.

Бібліографічний список

1. Jung, R., Hildenbrand, A., & Schilling, F. (2020). Geothermal applications in depleted gas reservoirs. *Geothermics*, 85, 101770.
2. Statoil ASA. (2021). Northern Lights Project: Full-Scale CCS in Norway. Technical Report.
3. Jia, Q., Zhu, Z., Zhang, T., Liu, X., Li, D., Wang, M., & Wang, M. (2024). A novel cascade heat design for a geothermal energy-based combined power plant in integration with water electrolysis and ammonia synthesis processes: Comprehensive thermo-environ-economic analyses. *Energy*, 311, Article 133383.
4. Faisal, N., Muthukrishnan, R., Balogun, Y., Rajendran, V., Prathuru, A., & Hossain, M. (2025). Materials challenges and opportunities in high-temperature steam electrolysis with geothermal heat. *Journal of Power Sources*.
5. Óttarsson, A. (2024). Geothermal energy for high temperature hydrogen production with Solid Oxide Electrolysis. M.S. Thesis, University of Iceland.

FEASIBILITY STUDY OF THE IMPLEMENTATION OF THE CONCEPT OF AN INDUSTRIAL POWER GENERATION SITE BASED ON THE GEOTHERMAL-HYDROCARBON WELL OF THE EFREMIVSKE GCR

Mykhailo Fyk at all, Department of Oil, Gas and Condensate Production, (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute")

The study was conducted within the framework of the Osipov Scientific School of Chemical Technology at NTU "KhPI", mathematical and geological-technology methods are used to assess the potential of geothermal power reserves, data and results of oil and gas condensate field development projects and experiments using nanotechnology in oil-water fluid were used.

Keywords: geothermal energy, wells re-injection, energy potential, renewable energy sources, geothermal reserves of oil and gas deposits, nanotechnology.

Наукове видання

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН

Тези доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції

Укладач

Мірошниченко Д. В.

Відповідальний секретар

Мардупенко О. О.

Технічний редактор

Мардупенко О. О.

Підписано до друку 29.05.2025

Об'єм даних 27,3МБ. Формат 60x84 1/16. Ум.друк.арк. 12,16,
Видавець Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2. м. Харків. 61002

Електронне видання