

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН

*ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ VII 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
VII Міжнародної науково-технічної конференції**

17-18 квітня 2024 року

Харків 2024

Програмний комітет:

Співголови:

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

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

Члени комітету:

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

Чешко Ф.Ф., д.т.н., с.н.с., ДП «УХІН»

Гринишин О.Б., д.т.н., проф., НУ «ЛП»

Пиш'єв С.В., д.т.н., проф., НУ «ЛП»

Організаційний комітет:

Співголови:

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

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

Члени комітету:

Богоявленська О.В. к.т.н., НТУ «ХП»

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

Лаврова І.О., к.т.н., доц., НТУ «ХП»

Мещанін В.І. доктор PhD., НТУ «ХП»

Сінкевич І.В., к.т.н., доц., НТУ «ХП»

Тульська А.Г., к.т.н., доц., НТУ «ХП»

Секретар оргкомітету:

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

C–91 Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції, 17–18 квітня 2024 р. / укл. Мірошниченко Д.В. – Харків, НТУ «ХП». – 184 с.

ISBN 978-617-692-892-8

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

ISBN 978-617-692-892-8

© Д.В. Мірошниченко, 2024

© НТУ «ХП», 2024

ЗМІСТ

Секція І. Переробка твердих горючих копалин

1. В.В. Савченко, Л.П. Банніков ЕТОКСИЛЮВАННЯ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ ЯК СПОСІБ НАДАННЯ ЇМ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	7
2. В.В. Владимиренко, І.В. Шульга ОТРИМАННЯ КОКСУ ІЗ ЗАДАНИМИ ПОКАЗНИКАМИ ПИТОМОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ В ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВИХ УМОВАХ	9
3. Н.М. Голік, А.Ю. Мартинова, к.т.н., В.В. Багрова ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МИШ'ЯКУ В РІДКИХ ПРОДУКТАХ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА	13
4. Ю.В. Луценко, В.В. Коваль, В.І. Мещанін ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НАФТОВОГО КОКСУ НА ЯКІСТЬ ВУГІЛЬНИХ ШИХТ ТА ОТРИМАНОВОГО З НИХ ДОМЕННОГО КОКСУ	17
5. А.В. Редько, О.О. Абакумов, Ю.В. Тамаркіна, В.О. Кучеренко УТВОРЕННЯ НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ЛУЖНОМУ ТЕРМОХЕМОЛІЗІ ДОВГОПОЛУМЕНЕВОГО ВУГІЛЛЯ	20
6. В.О. Сабєрова, Ю.В. Тамаркіна, В.О. Кучеренко ПЕРЕРОБКА ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ В НАНОПОРИСТІ МАТЕРІАЛИ ЛУЖНИМ ТЕРМОХЕМОЛІЗОМ З ТЕПЛОВИМ УДАРОМ	24
7. Є.Л. Соловйов, Д.В. Мірошніченко, О.І. Зеленський, С.В. Пиш'єв, О.Л. Борисенко, В.В. Коваль ВПЛИВ ДОБАВОК НА ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ КОКСУ	28
8. І.В. Авдеюк, Д.В. Мірошніченко, В.В. Коваль, О.Л. Борисенко, Н.В. Мукіна ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ШТАМПУВАННЯ ПРИ ПІДГОТОВЦІ ВУГІЛЛЯ	33
9. В.О. Пінчук, М.С. Чемеринський, О.В. Тутова ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ СОЛОНОВОГО ВУГІЛЛЯ УКРАЇНИ	37
10. П.П. Карножицький, П.В. Карножицький, Maryna Zhylyna РОЗРОБКА МАЛОВІДХОДНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ БУРОГО ВУГІЛЛЯ	40
11. П.П. Карножицький ПЕРСПЕКТИВИ НЕЕНЕГРЕТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ДНІПРОВСЬКОГО БАСЕЙНУ	42
12. Sergiy Kravchenko, Denis Miroshnichenko, Valentine Koval, Mykhailo Soloviev, Artem Kogtin, Sergiy Abdullin, Olexander Grankin TRANSFER OF OPERATING COKE BATTERY TO LOADING WITH STAMPED CHARGE	46
13. С.О. Кравченко, В.М. Фоміна, С.В. Чаплянко ПІДСУШКА ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ ЗІ ЗАСТОСУВАННЯМ ДИМОВИХ ГАЗІВ АБО ВІДПРАЦЬОВАНОГО ПАРУ	50
14. Д.В. Сагалай, Д.В. Мірошніченко УТИЛІЗАЦІЯ КОКСОВОГО ДРІБНЯКУ І ШЛАМУ БРИКЕТУВАННЯМ ІЗ ЗВ'ЯЗУЮЧОЮ РЕЧОВИНОЮ	52
15. К.О. Шмельцер, М.В. Кормер., Д.В. Мірошніченко, Д.В. Сагалай	57

ВПЛИВ СИРОВИННИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОКСУ	
16. О.І. Зеленський ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА ЯКІСТЬ МЕТАЛУРГІЙНОГО КОКСУ	62
17. Банніков А.Л., Карножицький П.В. ВИЗНАЧЕННЯ СХИЛЬНОСТІ ВБИРНОЇ ОЛИВИ ДО ОБВОДНЕННЯ	64
18. О.Л. Борисенко, Л.П. Банніков КЛАСИФІКАЦІЯ ВІДКЛАДЕНЬ У ГАЗОПРОВОДАХ КОКСОХІМІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ	68
19. О.О. Борисенко АНАЛІЗ ПРИЧИН ЗНИЖЕННЯ ВОДНЕВОГО ПОКАЗНИКА НА БІОХІМІЧНИХ УСТАНОВКАХ КОКСОХІМІЧНОГО ПІДПРИЄМСТВА	72
20. О.В. Ситник ЕКСПРЕС МЕТОД РОЗРАХУНКУ МЕХАНІЧНОЇ МІЦНОСТІ КОКСУ ЗА ПОКАЗНИКАМИ M_{25} , M_{40} ТА M_{10} .	75
21. А.А. Когтін, Д.В. Мирошніченко АНАЛІЗ ТЕХНІЧНИХ РІШЕНЬ В КОНСТРУКЦІЇ УСТАНОВОК СУХОГО ГАСІННЯ КОКСУ СПРЯМОВАНИХ НА ІНТЕНСИФІКАЦІЮ ПРОЦЕСУ СУХОГО ГАСІННЯ КОКСУ	77
22. Ю.Ю. Пархомов, Д.В.Мірошніченко, В.В. Тертичний ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ОЛІЄЖИРОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ У ЯКОСТІ КОТЕЛЬНОГО ПАЛИВА	81
23. Д.І. Шеремета, В.В. Богун, К.В. Роєнко, О.О. Тертишний, О.В.Тертишна КОМПОЗИЦІЙНА СИРОВИНА ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ТЕХНІЧНОГО ВУГЛЕЦЮ	85
24. К.Є. Руднєва, І.В. Сінкевич МОДИФІКАЦІЯ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЇХ СОРБЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ	90

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

1. Yuriy Khlibyshyn, Iryna Pochapska, ³ Oleh Hrynyshyn THE SOLID OIL DEPOSITS AND THEIR USING	94
2. О.О. Романчук, П.І. Топільницький, В.В. Романчук ПЕРЕВАГИ ЗАСТОСУВАННЯ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ З ВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ РЕСУРСІВ	96
3. О.Є. Поляк, В.М. Гунька, Ю.М. Гринчук, М.І. Донченко, Ю.В. Сідун ДОСЛІДЖЕННЯ АДГЕЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДОРОЖНЬОГО БІТУМУ, МОДИФІКОВАНОГО ПАР НА ОСНОВІ ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ	98
4. М.М. Шищак, П.І. Топільницький, В.В. Романчук ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ ДЛЯ ВАЖКИХ НАФТ	101
5. О.М. Шищак, П.І. Топільницький, В.В. Ткачук ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ПОКРАЩУВАЧІВ ПОТОКУ ДЛЯ ВИСОКОПАРАФІНІСТИХ НАФТ	102
6. А.С. Терновська, Ю.А. Роговий, О.В. Богоявленська, С.Г. Дерібо	104

ОЦІНЮВАННЯ РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦІАЛУ НАФТ

НАФТОГАЗОНОСНОГО РАЙОНУ ПІВНІЧНОГО БОРТУ СХІДНОГО РЕГІОНУ УКРАЇНИ

7. П.І. Казимирів, Т.І. Червінський, О.Б. Гринишин ОЧИЩЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ У ПРИСУТНОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН 106
8. Д.О. Гордієнко, А.Б. Григоров НОВІ ЦЕОЛІТНІ КАТАЛІЗАТОРИ ГІДРОКРЕКІНГУ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ 108
9. К.В. Шевченко, А.Б. Григоров ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ ВИРОБНИЦТВА КОМПАУНДОВАНИХ БЕНЗИНІВ В УКРАЇНІ 110
10. М.О. Сіробаба, П.В. Карножицький В.М. Рейві ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ ГУДРОНУ З ВАЖКИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ЗАЛИШКІВ 112
11. Т.А. Чіпко, Ю.В. Присяжний, М.І. Донченко ГУМІНОВІ КИСЛОТИ ЯК ІНГІБІТОР ТЕХНОЛОГІЧНОГО СТАРІННЯ ДОРОЖНІХ НАФТОВИХ БІТУМІВ 114
12. Liudmyla Lysenko, Olena Bogoyavlenska, Denis Miroshnichenko, Mykhailo Miroshnychenko, Serhiy Pyshyev, Taras Chipko, Myroslava Donchenko, Yuriy Prysiazhnyi ADDITIVES TO PETROLEUM BITUMEN FROM BROWN COAL OF UKRAINE 117
13. О. Козін, С. Нестеренко, Л. Банніков, Д. Донський ЗНИЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ АКТИВНОСТІ ЗРІДЖЕНОГО ГАЗУ 122
14. О. Козін, С. Нестеренко, Л. Банніков, Д. Донський ДЕЗАКТИВАТОР ПРОФОРНИХ ВІДКЛАДЕНЬ 125
15. С.В. Пиш'єв, М.Є. Швед, Ю.В. Присяжний ПЛАСТИФІКУЮЧИЙ ДОДАТОК ДО ДОРОЖНІХ БІТУМІВ НА ОСНОВІ ВИСОКОСІРЧИСТОГО БУРОГО ВУГІЛЛЯ 128
16. Д.Ю. Александров, Ю.Я. Хлібишин, В.М. Юзифишин, О.Б. Гринишин ОДЕРЖАННЯ ПОКРІВЕЛЬНИХ БІТУМІВ І БІТУМНИХ МАСТИК З ВИКОРИСТАННЯМ ГУМОВОЇ КРИХТИ 130

Секція III. Альтернативні палива

1. С.В. Бойченко ПОТЕНЦІАЛ ОТРИМАННЯ МОТОРНОГО ПАЛИВА ПЕРЕРОБЛЕННЯМ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ 133
2. С.В. Бойченко НОВІ ПАЛИВА ДЛЯ АВІАЦІЙНИХ ДВИГУНІВ 135
3. В.В. Глушко, П.В. Карножицький СКРАПЛЕНИЙ ВУГЛЕВОДНЕВИЙ ГАЗ, ЯК АЛЬТЕРНАТИВА АВТОМОБІЛЬНИМ БЕНЗИНАМ В УМОВАХ УКРАЇНИ 139
4. А.А. Михайленко, М.І. Фик ГЕОТЕРМАЛЬНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ПЕРЕВЕДЕНИХ НАФТОГАЗОВИХ СВЕРДЛОВИН ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОГО БАСЕЙНУ: МОЖЛИВОСТІ ТА ВИКЛИКИ В КОНТЕКСТІ НАНОТЕХНОЛОГІЙ 142
5. А.М. Prykhodko ALTERNATIVE TYPES OF FUEL. SYN GAS 145
6. О.Б. Шевченко, Д.В. Попитайленко ЗАЛЕЖНІСТЬ СТУПЕНЯ НАБРЯКАННЯ ЕЛАСТОМЕРІВ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ 147

7. М.Ю. Поліщук, А.Б. Григоров НЕОБХІДНІСТЬ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОЦІЛЬНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО ТВЕРДОГО ПАЛИВА	150
8. С.Л. Жаров ПРОВЕДЕННЯ ВИПРОБУВАНЬ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КАТЕГОРІЇ АЕРОЗОЛЬНОГО РОЗПИЛЮВАЧА	151
9. S.V. Zaichenko, A.R. Trachuk DEVELOPMENT OF A METHODOLOGICAL APPROACH IN ORDER TO SOLVE THE ISSUE OF FORECASTING COMPLEX INDICATORS OF RENEWABLE ENERGY SOURCES IN THE STRUCTURE OF THE ENERGY SYSTEM OF UKRAINE WITH THE USE OF THE LATEST FORECASTING METHODS	153
10. О.В. Квасов КІНЦЕВА ПЕРЕВІРКА НАПОВНЕНИХ АЕРОЗОЛЬНИХ РОЗПИЛЮВАЧІВ	158
11. Д.К. Кузін ПРОВЕДЕННЯ ВИПРОБУВАНЬ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КАТЕГОРІЇ АЕРОЗОЛЬНОГО РОЗПИЛЮВАЧА	162
12. В.В. Марченко ПЕРЕВІРКА ГОТОВОЇ ПРОДУКЦІЇ У МЕТАЛЕВИХ БАЛОНЧИКАХ НАПОВНЕНИХ ЗРІДЖЕНИМ ВУГЛЕВОДНЕВИМ ГАЗОМ	164
13. С.А. Набока ПРОВЕДЕННЯ ВИПРОБУВАНЬ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КАТЕГОРІЇ АЕРОЗОЛЬНОГО РОЗПИЛЮВАЧА	167
14. Т.М. Кедун, В.В. Багорова КОМПАУНДУВАННЯ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ З ПРОДУКТАМИ ПРОЛІЗУ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ	169
15. Д. Донський, Т.Саркар, А. Лахде, К. Мурашко, Л.Банніков, М.Бічев, О.Козін ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЛІЗУ ВІДХОДІВ ПЛАСТИКУ В ЛАБОРАТОРНОМУ АВТОКЛАВІ З ОТРИМАННЯМ ГРАФІТОВИХ СТРУКТУР	171
16. М.О. Рябченко, В.В. Лебедев, Д.В. Мірошніченко, Р.В. Кривобок, О.Ю. Федоренко, В.В. Волощук ПОЛІМЕР-КЕРАМО-ГУМІНОВІ НАНОКОМПОЗИТИ ДЛЯ ЗАХИСТУ ВІД ТЕПЛОВІЗАЦІЙНОЇ ДЕТЕКЦІЇ	174
17. В.В. Пурис, В.В. Лебедев, Д.В. Мірошніченко, А.І. Карев, О.В. Шестопалов, В.В. Волощук ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИМАЛЬНОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ АГЛОМЕРАТУ ВІДХОДІВ ПОЛІАМІДУ-6 З ПІДВИЩЕНИМ КОМПЛЕКСОМ МІЦНОСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	176
18. Ю.З. Знак, Т.І. Червінський, А.М. Копач, О.Б. Гринишин ВИКОРИСТАННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ НАФТОВІСНИХ ВІДХОДІВ	178
18. О.О. Мардупенко, І.В. Сінкевич, Д.М. Страмилов ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИКОРОЗІЙНОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ БІТУМНО-ПОЛІМЕРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ	180

СЕКЦІЯ І

ПЕРЕРОБКА ТВЕРДИХ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН

УДК 378.17:662.7

ЕТОКСИЛЮВАННЯ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ ЯК СПОСІБ НАДАННЯ ЇМ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

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.*

Гумінові кислоти мають низку цінних властивостей, зокрема поверхнево-активних речовин, що зумовлено ароматичним скелетом і безліччю функціональних груп. Приєднання оксіетиленових груп до гумінових кислот дасть змогу надати кислотам гідрофільних властивостей і відповідно посилить їхні поверхнево-активні властивості. Очікується, що одержувана широка фракція різноманітних сполук забезпечить універсальні властивості щодо мінливих стабілізаторів емульсій обводнених кам'яновугільних смол, що змінюються.

Ключові слова: гумінові кислоти, поліетиленгліколь, ефір, поверхнево активна речовина.

Інтерес до гумінових кислот, видобутих, наприклад, з бурого вугілля, зумовлений їхньою відносною доступністю, багатофункціональністю і спорідненістю з кам'яновугільними продуктами, зокрема з високотемпературними смолами та їхніми фракціями. Одне із застосувань гумінових кислот передбачається використання їх як деемульгаторів для руйнування емульсій на основі найбільш високопіролізованих смол.

Реакція етоксилювання є важливою і досить поширеною стадією для отримання поверхнево-активних речовин, що володіють широким спектром дії як емульгатори, змочувачі, піноутворювачі, піноподавлювачі тощо. Присутність функціональної групи – етиленоксиду – надає гідрофільності органічній молекулі. У результаті можна синтезувати поверхнево-активну речовину із заданими гідрофобно-гідрофільними властивостями.

Етоксилювання гумінових кислот, вочевидь, дасть змогу надати унікальних властивостей речовині, що синтезується. Виходячи із загальновідомого принципу "подібне розчиняється в подібному", розташування і структура ароматичного скелета гумінових кислот має певну спорідненість до кам'яновугільної смоли. Це припущення ґрунтується на експериментально встановленому факті, що частина сполук ароматичного характеру, виділених зі смоли, присутні у вихідному вугіллі. Дані були отримані за допомогою хроматографії смоли і піридинового екстракту вугілля, причому були ідентифіковані одні й ті ж сполуки [1]. Тому гідрофобна складова синтезованої

поверхнево-активної речовини – етоксилату гумінових кислот – повинна забезпечити хорошу розчинність у кам'яновугільній смолі.

Найпоширенішим промисловим способом етоксилування є вплив на органічний гідрофобний матеріал газоподібного оксиду етилену. Цей спосіб складний у реалізації, і не може бути виправданий для отримання відносно невисоких обсягів деемульгаторів для зневоднення кам'яновугільних смол.

Поверхневу активність гумінових кислот найдоцільніше підвищити введенням оксіетиленових груп у результаті реакції етерифікації кислот з поліетиленгліколями. Користуючись наявністю широкого спектра поліетиленгліколів з різною молекулярною масою і числом оксіетиленових груп, можна отримати бажане співвідношення гідрофільних груп до гідрофобної частини молекули гумінової кислоти.

Відомий приклад проведення такої реакції з твердим поліетиленгліколем (ПЕГ-6000) [2]. Твердофазний синтез було проведено в лабораторному вібраційному апараті. Принципова можливість проведення такої реакції дає підставу припустити, що можливе проведення подібного синтезу в рідкій фазі на основі поліетиленгліколів із нижчою молекулярною масою (наприклад, ПЕГ-200). При цьому можна провести цей процес за прикладом широко поширених реакцій отримання ефірів органічних кислот.

Макромолекула гумінових сполук, що утворюється, матиме конденсовані ароматичні фрагменти й аліфатичні ланцюжки різної довжини та різної розгалуженості. З огляду на те, що під гуміновими кислотами розуміють групу речовин, що мають спільність деяких властивостей, одержувані етокстильовані сполуки повинні володіти широким спектром дії. Це дає підставу припускати їх використання як деемульгуючих композицій з універсальними властивостями. Цінність отриманого реагенту полягає в тому, що для зневоднення кам'яновугільних смол зі швидко мінливою природою стабілізації дисперсної фази найбільш придатні якраз подібні широкі фракції поверхнево-активних речовин.

Гумінові кислоти, видобуті з бурого вугілля, привертають увагу через їхню доступність, багатофункціональність і спорідненість з кам'яновугільними продуктами, що робить їх привабливими для різних застосувань.

Етоксилування гумінових кислот може призвести до отримання речовини з унікальними властивостями, що має спорідненість з кам'яновугільною смолою.

Для підвищення поверхневої активності гумінових кислот можна використовувати етерифікацію з поліетиленгліколями, що дозволяє контролювати співвідношення гідрофільних і гідрофобних груп у молекулі.

Отримана під час етоксилування гумінових кислот речовина може мати широкий спектр застосувань, включаючи використання як деемульгатор для руйнування емульсій на основі кам'яновугільних смол.

Застосування подібних речовин може бути особливо ефективним для зневоднення кам'яновугільних смол зі швидко мінливою природою стабілізації дисперсної фази.

Бібліографічний список

1. Іванова О.В., Петрова Н.К. Дослідження впливу термообробки на склад і властивості першинної смоли газового вугілля. // Збірник наукових праць «Хімія і хімічна технологія». – Київ: КНУ, 2015. – С. 45-52.
- 2 Сидоренко І.М., Лісовський В.М., Кравченко В.В. Механохімічний синтез етоксильованих похідних гумінових кислот. // Журнал прикладної хімії. – Київ: НАН України, 2018. – № 3(89). – С. 76-80.

ETHOXYLATION OF HUMIC ACIDS AS A WAY TO PROVIDE THEM WITH SURFACE-ACTIVE PROPERTIES

V.V. Savchenko, L.P. Bannikov

Humic acids have a number of valuable properties, including surfactants, due to their aromatic backbone and many functional groups. The addition of oxyethylene groups to humic acids will make it possible to give the acids hydrophilic properties and, accordingly, enhance their surfactant properties. It is expected that the resulting wide fraction of various compounds will provide universal properties for changing emulsion stabilizers of watered coal tar emulsions.

Keywords: humic acids, polyethylene glycol, ester, surfactant.

УДК 661.66.2:537.311/312

ОТРИМАННЯ КОКСУ ІЗ ЗАДАНИМИ ПОКАЗНИКАМИ ПИТОМОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ В ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВИХ УМОВАХ

В.В. Владимиренко¹, І.В. Шульга²

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

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

¹ *Владимиренко Владислава Віталіївна, аспірантка кафедри ТПНГ та ТП НТУ ХПІ, e-mail: vladislavavladimirenko@gmail.com*

² *Шульга Ігор Володимирович, завідувач коксового відділу ДП «УХІН», к.т.н., доц., с.н.с., e-mail: ko@ukhin.org.ua*

Для потреб доменного виробництва практично важливим є отримання коксу з питомим електричним опором не більше 0,1 Ом·см. Це має відбуватись одночасно з поліпшенням всього комплексу властивостей доменного коксу. Для виробництва високоякісного доменного коксу з низькими значеннями питомого електричного опору необхідні: високі спікливість та коксівність шихти на основі добре спікливого вугілля марок Ж та К; тиск розпору вугільної шихти за коксування не більше 7 кПа; швидкості коксування не більше 24 мм/годину; кінцева температура коксування – 1050-1100 °С; максимальний рівень температур в опалювальній системі – не вище 1410 °С. Кокс повинен мати якомога більш впорядковану анізотропну структуру.

Ключові слова: кокс кам'яновугільний, доменне виробництво, питомий електричний опір коксу, температура у вертикалах, кінцева температура коксування.

Як показано нами раніше [1], в сучасних умовах практично важливим є отримання коксу з питомим електричним опором не більше 0,1 Ом·см для потреб доменного виробництва.

Тому визначення головних технологічних принципів отримання коксу із зазначеним рівнем питомого електричного опору є актуальним.

Забезпечення низького питомого електричного опору відбувається одночасно з поліпшенням всього комплексу властивостей доменного коксу. На підставі вимог до властивостей коксу поліпшеної якості була теоретично обґрунтована та сформульована концепція виробництва високоякісного коксу [2].

Серед властивостей вугілля та шихт, що найбільше впливають на якість отриманого коксу, виділяють [3] вихід летких речовин, спіклівість шихти, петрографічну характеристику, зольність, сірчистість, технологічний режим вуглепідготовки.

Отже, головними показниками, які характеризують властивості шихти та найсуттєвіше впливають на міцність отриманого коксу, є товщина пластичного шару ($Y=14-16$ мм) та петрографічні характеристики (спіклівість шихти $C_{ш} \geq 50$ %, коксівність шихти $K_{ш} \geq 3$).

Ступінь подрібнення шихти за вмістом класу менше 3 мм має складати 79-83 %. Вихід летких речовин з горючої маси шихти має складати 26-28 %, максимально припустиме значення 33 %.

З точки зору умов експлуатації та забезпечення міцності вогнетривкої кладки величина тиску розпору вугільних шихт за коксування, визначена за стандартною методикою [4], не має перевищувати рівня 7 кПа [5].

При розробці технологічних параметрів коксування виходили з того, що загальна швидкість процесу коксування має забезпечувати достатню глибину здійснення термохімічних процесів поліконденсації на стадії утворення коксу і в той же час давати можливість технічно та економічно ефективно використовувати наявний пічний фонд.

Дослідно-промисловими коксуваннями [6] показано, що умови отримання високоякісного коксу виконуються при швидкості коксування 24-27 мм/годину.

У відповідності з цим раціональні періоди коксування для отримання коксу заданої якості складають для коксових печей із середньою шириною камери 410 мм – не менше 17 годин.

Кінцева температура коксування, виміряна термопарами за 15 хвилин до видачі, має складати в осьовій площині коксового пирога 1050-1100 °С.

Рівень температур в опалювальній системі у відповідності з вимогами ПТЕ має забезпечувати потрібний рівень температур коксування в коксі наприкінці заданого періоду коксування. За зміни властивостей шихти та умов коксування рівень температур в опалювальній системі має коригуватись. Слід зазначити, що досягнення заданого рівня кінцевих температур коксування за різних періодів та за переробки шихти різної якості, природно, вимагає і різної витрати тепла.

Теоретичний аналіз процесів формування електропровідності коксу [7] засвідчив, що підвищення кінцевої температури коксування сприяє формуванню впорядкованої структури коксу з більшою часткою ділянок з анізотропними властивостями, та, отже, зменшенню питомого електричного опору отриманого коксу. Для експериментального підтвердження цього нами були проведені дослідно-промислові роботи на коксовій батареї одного з провідних коксохімічних підприємств України, де експлуатуються коксові печі

проектним корисним обсягом 41,6 м³, загальною висотою 7 м та середньою шириною 410 мм. Властивості шихти та отриманого з неї коксу наведені в табл. 1.

Як бачимо, в цілому кокс відповідає вимогам діючих нормативно-технічних документів на даний вид продукції.

Розподіл температур за довжиною опалювальних простінків, суміжних з дослідною піччю, наведений на рис. 1. За аналізу цього розподілу слід врахувати, що згідно з п. п. 10.185 ПТЕ-2017 ламана лінія температур між 3-4-м вертикалами машинного та коксового боків має наближатись до похилої прямої, що зростає на коксовий бік. В той же час дані рис. 2 свідчать, що в опалювальних простінках, суміжних з дослідною піччю, температура з машинного боку нижча, ніж має бути за п. 10.185 ПТЕ-2017.

Таблиця 1 - Властивості шихти та механічна міцність отриманого з неї коксу

Показники	Позначення	Числове значення
Вологість робоча	W^r_t	8,3
Зольність сухої маси	A^d	7,9
Вихід летких речовин із сухої знезоленої маси	V^{daf}	33,0
Сірчистість загальна сухої маси	S^d_t	0,75
Механічна міцність коксу:		
Опір подрібнювальним зусиллям	M ₂₅	87,7
Стиранність	M ₁₀	7,5

Після видачі коксу з дослідної печі, його гасіння та вивантаження на окрему задалегідь зачищену ділянку рампи, були відібрані три проби масою не менше 60 кг кожна, які відповідали коксу, отриманому на машинному боці камери, посередині її та на коксовому боці печі. З кожної з цих проб були підготовлені аналітичні проби коксу для визначення на удосконаленому приладі [8] показників питомого електричного опору. Отримані результати наведені в табл. 2. Як бачимо, недостатній рівень температур з машинного боку дослідної печі призводить до отримання коксу з вищим питомим електричним опором, що пояснюється недостатнім рівнем готовності в зазначеній зоні печі і отриманням там коксу з менш впорядкованою структурою.

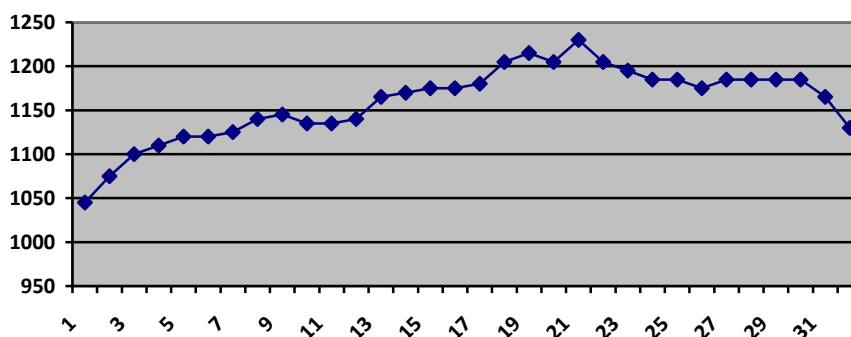


Рис. 1. Розподіл температур в °C за довжиною опалювальних простінків, суміжних з дослідною піччю

Таблиця 2 Результати визначення показників питомого електричного опору коксу

Зона печі	Питомий електричний опір, Ом·см		
	Проба 1	Проба 2	Середнє
Машинний бік	0,228	0,238	0,233
Середина	0,091	0,096	0,094
Коксовий бік	0,084	0,086	0,085
Середня за довжиною простінку	0,134	0,140	0,137

В той же час розраховані середні значення питомого електричного опору за довжиною простінку перевищують значення 0,1 Ом·см, потрібні для доменного коксу. Однак питомий електричний опір середньозмінної проби коксу, відібраної під час проведення досліджень, склав 0,094 Ом·см, тобто задовольняє вимогам до доменного коксу. Пояснюється це тим, що на машинному боці печі маса завантаження, а, отже, й маса отриманого коксу з недостатньою готовністю, менша через зумовлену конусністю меншу ширину камери коксування з машинного боку.

Бібліографічний список

1. Шульга І.В. Використання показника питомого електричного опору для оцінки готовності коксу (огляд) / І.В. Шульга, В.В. Владимиренко // Вуглехімічний журнал. 2023. № 3 . С. 3-10.
2. Філатов Ю.В. Теорія та практика виробництва і застосування доменного коксу поліпшеної якості / Ю.В. Філатов, Є.Т. Ковальов, І.В. Шульга та ін. – Київ: Наукова думка, 2011. – 128 с. ISBN 978-966-00-1193-9/
3. Шульга І. В. Основи технології коксування вугілля : навч. посібник / І. В. Шульга, Д. В. Мірошніченко, О. В. Богоявленська ; Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". – Харків – Тернопіль : Крок, 2022. – 128 с. URL :
4. Кузніченко В.М. Тиск розпирання вугілля та шихт в процесі коксування. / В.М. Кузніченко, І.В. Шульга, О.В. Ситник – Харків: Планета-Прінт, 2021. – 210 с. ISBN 978-617-7897-46-9.
5. ДСТУ 8724:2017. Вугілля кам'яне та шихти на його основі. Метод визначення тиску розпирання, який виникає під час коксування. – Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2018. – 16 с.
6. Васильєв Ю.С. Розробки УХІНу з удосконалення промислової техніки коксування / Ю.С. Васильєв, І.В. Шульга, Е.І. Торяник // Вуглехімічний журнал. 2010. № 3 – 4. С. 38 – 48.
7. Шульга І.В. Теоретичний аналіз процесів формування електропровідності коксу / І.В. Шульга, В.В. Владимиренко // Вуглехімічний журнал. 2023. № 5. С. 11-17
8. Шульга І.В. Удосконалення приладу для визначення показника питомого електричного опору коксу / І.В. Шульга, О.В. Ситник, В.В. Владимиренко // Вуглехімічний журнал. 2023. № 4. С. 7–11.

PRODUCTION OF COKE WITH SPECIFIED ELECTRICAL RESISTANCE VALUES IN EXPERIMENTAL AND INDUSTRIAL CONDITIONS

Vladimirenko Vladislava, postgraduate student (NTU KhPI), Shulga Igor, Candidate of Technical Science, Chief of Coke Department (SE UKhIN)

For the needs of blast furnace production, it is practically important to obtain coke with a specific electrical resistance of no more than 0.1 Ohm-cm. This should happen simultaneously with the improvement of the entire complex of blast furnace coke properties. For the production of high-quality blast-furnace coke with low values of specific electrical resistance, the following are necessary: high solubilities and coking properties of the charge based on well-solubilized coal; the expansion pressure of the coal charge during coking is no more than 7 kPa; coking speed no more than 24 mm/hour; final coking temperature – 1050-1100 °C. Coke should have as ordered anisotropic structure as possible.

Key words: hard coal coke, blast furnace production, specific electrical resistance of coke, temperature in verticals, final coking tempe

УДК 662.749.3

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МИШ'ЯКУ В РІДКИХ ПРОДУКТАХ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Н.М. Голік¹, А.Ю. Мартинова², к.т.н., В.В. Багорова³

¹ Голік Наталія Михайлівна – старший науковий співробітник відділу аналітичних досліджень, стандартизації, метрології та екології ДП «УХІН», e-mail: aisim@ukhin.org.ua

² Мартинова Алла Юріївна завідувач відділу аналітичних досліджень, стандартизації, метрології та екології ДП «УХІН», головний метролог ДП «УХІН», канд. техн. наук, e-mail: martynova@ukhin.org.ua

³ Багорова Валентина Валеріївна – старшого наукового співробітника відділу аналітичних досліджень, стандартизації, метрології та екології ДП «УХІН», e-mail: aisim@ukhin.org.ua

Досліджено сировину коксохімічну для виробництва технічного вуглецю на вміст миш'яку

Ключові слова: миш'як, методика вимірювання, сировина для виробництва технічного вуглецю, підготування проби, фотометричний метод

Виробництво коксохімічних продуктів здійснюється відповідно до вимог нормативних документів – національних стандартів ДСТУ чи технічних умов. Під час розробки нормативних документів та встановлення значень нормативів щодо показників якості продукції враховуються вимоги виробників та споживачів продукції. Вимірювання показників здійснюють за методиками вимірювання (МВ).

МВ включають наступні розділи: призначення та сферу застосування МВ зі встановленням діапазону вимірювання; суть методу; необхідні засоби вимірювальної техніки, випробувальне та допоміжне обладнання, матеріали, реактиви; умови проведення вимірювання; готування до вимірювання з урахування приготування розчинів, готування приладів, готування проби для вимірювання тощо; виконання вимірювання; опрацювання результатів вимірювання та вимоги до точності результатів вимірювання зі встановленням значень збіжності, відтворюваності та непевності вимірювання.

Зараз споживачі коксохімічної продукції, зокрема споживачі країн ЄС, все частіше висувають нові вимоги, наприклад, вміст мікроелементів, таких як миш'як.

Наразі в Україні відсутні стандартизовані методи та МВ за цим показником саме у рідких продуктах коксохімічного виробництва, а діє ДСТУ на визначення миш'яку у паливі твердому.

Відомі фізико-хімічні методи – фотометрія, електрохімія, а також фізичні методи з використанням спеціального обладнання – рентгенофлуоресцентного спектрометра, атомно-абсорбційного спектрометра, оптичного емісійного спектрометра з індуктивно-пов'язаною плазмою тощо для визначення миш'яку у різних об'єктах. Найбільш поширені фотометричні методи, що засновані на вимірюванні інтенсивності утвореного забарвленого комплексу миш'яку у вигляді миш'яковомолібденової сині та з використанням срібла диетилдитіокарбамату.

Оскільки існує велика кількість методів дослідження хімічної продукції, то перевага у виборі надається тим методам, що є більш точними, більш чутливими, що ураховують заважаючий вплив складових компонентів продукту, не потребують придбання дорогого та складного обладнання, є можливість проведення дослідження проби з використанням наявного лабораторного обладнання.

Обраний метод не має потребувати багато часу, значних матеріальних витрат та може бути використаний для контролю як готової продукції, вхідного контролю сировини, так і для поточного контролю на всіх етапах виробництва.

Найважливішим етапом вимірювання – є етап підготовки проби. Готування проби для визначення мікроелементів як правило проводять методами сухої чи мокрої мінералізації, які ґрунтуються на озоленні проби шляхом спалювання наважки проби за певної температури чи нагріванні з сильними мінеральними кислотами відповідно. У зв'язку з тим, що деякі сполуки миш'яку є леткими та підготовка проби мінералізацією зразка може привести до отримання недостовірних результатів вимірювання, готування проби було проведено спіканням із сумішшю Ешка, для чого наважку проби ретельно перемішують та покривають шаром суміші.

Фахівцями ДП «УХІН» було проведено дослідження продуктів переробки смоли кам'яновугільної, а саме сировини коксохімічної для виробництва технічного вуглецю на вміст миш'яку.

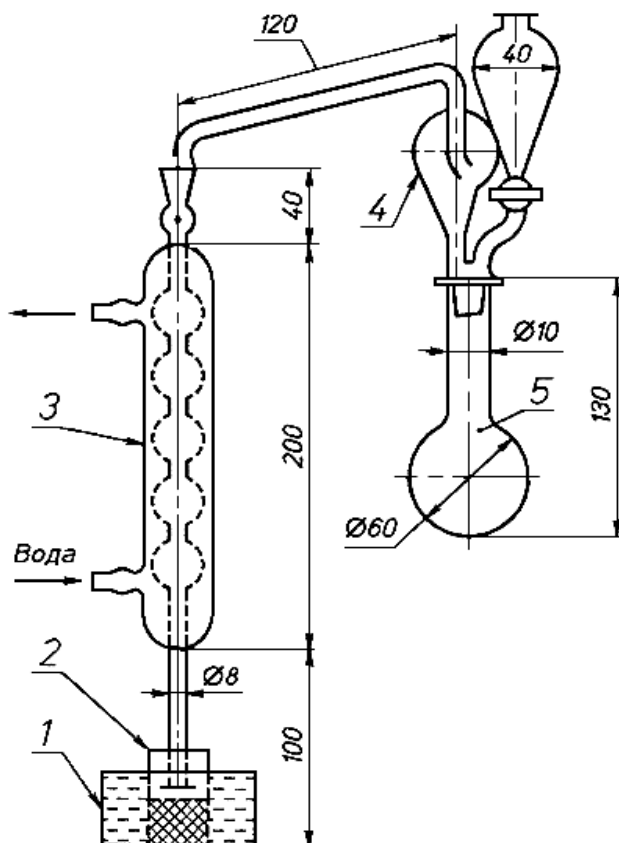
До сировини коксохімічної для виробництва технічного вуглецю згідно з ДСТУ 8363:2015 «Сировина коксохімічна для виробництва технічного вуглецю. Технічні умови» відноситься фракція антраценова, масло антраценове, пекові дистилати. Для вимірювання миш'яку було проведено ряд досліджень проби фракції антраценової.

Враховуючи вищенаведене, найбільш доступним та точним є фотометричний метод вимірювання миш'яку за інтенсивністю забарвлення розчину миш'яковомолібденової сині.

За основу було взято фотометричний метод, що наведено в ДСТУ 2600-94 (ГОСТ 10478-93) «Паливо тверде. Методи визначення миш'яку» вимірювання миш'яку в паливі твердому.

Згідно з вимогами ДСТУ 8363 пробу продукту було розігріто до температури 75 °С та ретельно перемішано.

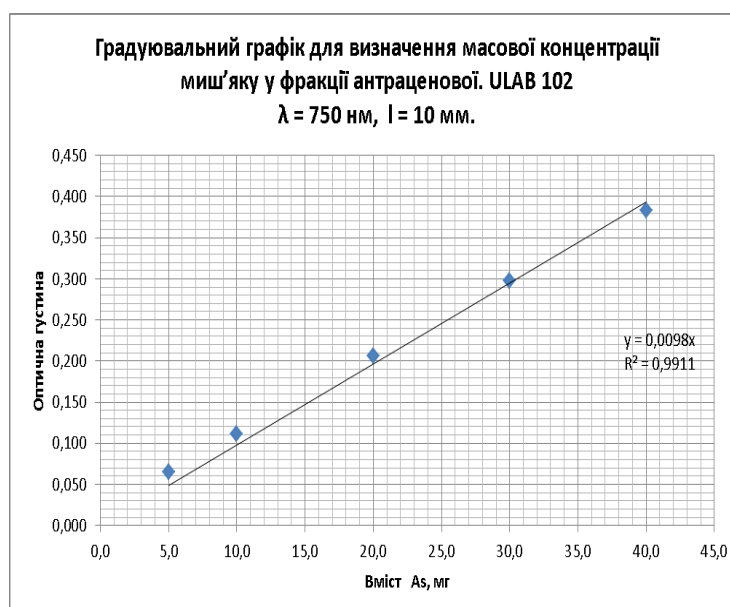
За аналогією з дослідженням твердого палива, наважку проби фракції антраценової прожарювали із сумішшю Ешка за температури (800 ± 10) °С. Після чого зі застосуванням приладу для відгонки було відігнано миш'як (див. рисунок 1) у вигляді миш'яку (III) хлориду в приймач з кислотою азотною.



1 - ємність з холодною водою; 2 - приймач дистиляту;
3 - холодильник; 4 - насадка; 5 - колба перегінна круглодонна.

Рисунок 1 – Прилад для відгонки миш'яку

Далі було підготовлено розчини для фотометрування згідно з МВ та виміряно оптичну густину розчинів із застосуванням спектрофотометру ULAB 102, в кюветах з довжиною оптичного шляху 10 мм за довжини хвилі $\lambda = 750$ нм; в кюветі порівняння — порівняльний розчин (без розчину миш'яку (III) оксиду).



За виміряними значеннями оптичної густини розчину за градувальною характеристикою було знайдено вміст миш'яку в мг.

Для апробації методики вимірювання було використано проби фракції антраценової виробництва коксохімічних підприємств України.

Результати вимірювання, в ppm (на вимогу споживача), наведено у таблиці:

Продукт	Вміст As, ppm
Фракція антраценова	0,9
Фракція антраценова	4,2

Висновок: за умови правильного підготування проб рідких коксохімічних продуктів фотометричний метод вимірювання миш'яку за інтенсивністю забарвлення розчину миш'якомолібденової сині дозволяє отримувати достовірні результати вимірювань із заданою точністю.

Бібліографічний список

- 1 ДСТУ 2600-94 (ГОСТ 10478-93) Паливо тверде. Методи визначення миш'яку – Чинний від 1995-07-01 – Київ: Держстандарт України, 1994 – 28 с.
2. ДСТУ 8363:2015 Сировина коксохімічна для виробництва технічного вуглецю. Технічні умови – Чинний від 2017-07-01 – Київ: Д «УкрНДНЦ», 2017 – 29 с.
3. Закон України «Про метрологію та метрологічну діяльність», № 1314-VII від 05 червня 2014 // База даних «Законодавство України»/ВР України.

DETERMINATION OF ARSENIC CONTENT IN LIQUID PRODUCTS OF COKE CHEMICAL PRODUCTION

Holik Nataliia, Martynova Alla, Bahrova Valentyna

Coke-chemical raw materials for production of industrial carbon were analyzed for arsenic content.

Key words: arsenic, measurement method, raw materials for production of industrial carbon, sample preparation, photometric method

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НАФТОВОГО КОКСУ НА ЯКІСТЬ ВУГІЛЬНИХ ШИХТ ТА ОТРИМАНОГО З НИХ ДОМЕННОГО 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, в.о. старшого наукового співробітника вугільного відділу, e-mail: kovalen79@gmail.com

³Мещанін Валерій Іванович, PhD, в.о. наукового співробітника вугільного відділу, e-mail: valerameshchanin@gmail.com

Визначено вплив додавання нафтового коксу на якість вугільних шихт та отриманого з них доменного коксу. Досліджено чотири варіанти вугільних шихт із різним вмістом вугільних концентратів та нафтового коксу.

Ключові слова: вугільна шихта, нафтовий кокс, кокс.

На базі ДП «УХІН» були проведені експериментальні дослідження щодо можливості використання у виробничих вугільних шихтах нафтового коксу.

Метою дослідження було встановлення впливу додавання нафтового коксу на якість вугільних шихт та отриманого з них доменного коксу.

Для досягнення цієї мети співробітниками ДП «УХІН» на ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС» були відібрані вугільні концентрати, що входять до сировинної бази ТОВ «МЕТІНВЕСТ ХОЛДІНГ» [1].

Проба нафтового коксу [1] була надана ТОВ «МЕТІНВЕСТ ХОЛДІНГ». Технологічні показники його якості наведені у табл. 1, а елементний та гранулометричний склади в табл. 3 і 4. Необхідно відмітити низьку зольність (0,5 %) та досить високий вміст загальної сірки (4,08 %) у нафтовому коксі. Вихід летких речовин (13,2 %) та вміст вуглецю (89,87 %) відповідає вугіллю марки «П» (пісне). Значення HGI та RI теж відповідають вугіллю марки «П». Враховуючи вищевказане, можна очікувати, що нафтовий кокс у вугільній шихті буде виконувати функцію опіснюючого компонента.

Таблиця 1

Елементний склад нафтового коксу

Елементний склад (сухий, беззольний стан), %				
C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}
89,87	4,11	1,02	4,08	0,92

Таблиця 2

Гранулометричний склад нафтового коксу

Гранулометричний склад (мм), %									Середній діаметр часток, мм
>25	13–25	6–13	3–6	1–3	0,5–1	0,2–0,5	<0,2	<3	d_s
3,6	10,1	18,2	14,0	19,6	11,5	12,2	10,7	54,1	6,15

Результати визначення гранулометричного складу нафтового коксу свідчать, що він характеризується вмістом класу 0-3 мм на рівні 54,1 %. Враховуючи значення визначеного коефіцієнту розмолоздатності (94 од.), можна передбачити, що в процесі сумісного дроблення з іншими компонентами вугільної шихти він додатково подрібниться.

Було досліджено 4 варіанти вугільних шихт (табл. 3).

Таблиця 3

Склади вугільних шихт

Компонент	Марка	Варіант, %			
		1	2	3	4
ЗФ «Павлоградська»	ДГ	6	6	6	6
ЗФ «Добропільська»	Г1	21	16	18	13
ЗФ «Добропільська»	Г2	21	21	18	18
ЗФ «Свято-Варваринська»	К	52	52	58	58
Нафтовий кокс		0	5	0	5
Шихта		100	100	100	100

Варіанти 1 та 3 це типові варіанти вугільних шихт коксохімічних виробництв ТОВ «МЕСТІНВЕСТ ХОЛДІНГ», які відрізняються вмістом вугілля марки «К» (52 та 58 %). В варіантах 2 та 4 введено по 5 % нафтового коксу замість вугілля ЗФ «Добропільська», марка «Г(Г1)».

В табл. 4 та 5 наведені результати визначення показників технічного, пластометричного та петрографічного аналізів.

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	1,2	7,4	0,95	33,1	33	15
2	1,2	7,2	1,10	31,8	31	14
3	1,2	7,6	0,92	32,4	32	15
4	1,2	7,4	1,07	31,1	30	14

Таблиця 5

Петрографічна характеристика 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
	Марки вугілля, умовно відповідні стадіям метаморфізму вітриніту						ДГ+Г	ГЖП+ГЖ	Ж	К	ПС
	V _t	S _v	I	L	ΣОК	R _o					
1	78	0	18	4	18	0,97	32	15	31	22	0
2	78	0	18	4	18	0,93	31	13	32	24	0
3	79	0	17	4	17	1,00	28	13	34	25	0
4	79	0	17	4	17	0,96	27	11	36	26	0

Аналізуючи наведені в табл. 4 та 5 результати можна зробити висновок, що додавання нафтового коксу призводить до зниження зольності (на 0,2 %),

показника виходу летких речовин (на 1,3 %), товщини пластичного шару (на 1 мм) та показника відбиття вітриніту (на 0,04 %).

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.

В табл. 6 представлені значення показників виходу валового коксу, технічного аналізу (A^d , S_t^d , V^{daf}), механічної міцності (Π_{25} , I_{10}), структурної міцності (CM), абразивної твердості (AT) та питомого електроопору (ПЕО) коксу, що були визначені після лабораторних коксувань.

Таблиця 6

Показники якості отриманого коксу

Варіант шихти	Технічний аналіз, %			Вихід коксу, %	Механічна міцність, %			Очікувана механічна міцність виробничого коксу, %		Показник абразивної твердості за Гінзбургом, мг	Показник структурної міцності за Грязновим, %	Реакційна здатність та післяреакцій на міцність, %		Питомий електроопір, Ом·см
	A^d	S_t^d	V^{daf}		B_k	Π_{25}	I_{10}	M_{25}	M_{10}			AT	CM	
1	10,4	0,86	0,8	70,8	93,2	6,1	90,2	7,6	59,4	83,3	41,7	40,2	0,092	
2	10,2	1,01	0,7	72,0	92,6	6,3	89,6	7,8	58,7	82,9	41,9	39,2	0,094	
3	10,6	0,77	0,8	71,1	93,4	5,8	90,4	7,3	59,8	86,3	41,2	40,0	0,082	
4	10,3	1,00	0,7	72,4	93,3	5,9	90,3	7,4	58,8	86,0	41,5	39,4	0,089	

Аналізуючи результати визначення якості отриманого коксу, можна констатувати, що введення 5 % нафтового коксу у вугільні шихти призводить до:

- 1) підвищення виходу валового коксу на 1,2-1,3 %;
- 2) зниження зольності коксу на 0,2-0,3 %;
- 3) підвищення вмісту загальної сірки коксу на 0,15-0,23 %;
- 4) погіршення показників, як механічної (Π_{25} – на 0,1-0,6 %; I_{10} – на 0,1-0,2 %), так і післяреакційної (CSR – на 0,6-1,0 %) міцності, реакційної здатності (CRI – на 0,2-0,3 %) коксу, а також структурної міцності (CM на 0,3-0,4 %), абразивної твердості (AT на 0,7-1,0 мг) та питомого електроопору (ρ на 0,002-0,007 Ом·см) (табл. 6).

Крім того, необхідно зазначити, що більш різке погіршення якості доменного коксу спостерігається при використанні вугільної шихти, що характеризується меншим вмістом вугілля ЗФ «Свято-Варваринська».

Бібліографічний список

1. ДСТУ 4096-2002 «Методи відбору та підготовки проб до лабораторних випробувань».
2. ДСТУ 2978-1994 «Матеріали вуглецеві. Терміни».

STUDY OF THE INFLUENCE OF PETROLEUM COKE ON THE QUALITY OF COAL CHARGES AND BLAST FURNACE COKE OBTAINED FROM THEM

Lutsenko Yurii, PhD in Technical Sciences, Koval Valentin, PhD in Technical Sciences, Meshchanin Valery, PhD in Technical Sciences (State Enterprise "Ukrainian State Research Coal and Chemical Institute (UKHIN)

The influence of the addition of petroleum coke on the quality of coal charges and blast furnace coke obtained from them has been determined. Four variants of coal charges with different content of coal concentrates and petroleum coke have been studied.

Key words: coal charge, petroleum coke, coke.

УДК 552.576.1: 66.040.2: 661.183.2

УТВОРЕННЯ НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ЛУЖНОМУ ТЕРМОХЕМОЛІЗІ ДОВГОПОЛУМЕНЕВОГО ВУГІЛЛЯ

А.В. Редько¹ О.О. Абакумов², Ю.В. Тамаркіна³, В.О. Кучеренко⁴

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України
02155, м. Київ, вул. Харківське шосе, 50, Україна

¹Редько Анастасія Володимирівна, провідний інженер відділу хімії вугілля, e-mail: redkoav0@gmail.com

²Абакумов Олександр Олександрович, молодший науковий співробітник відділу хімії вугілля, e-mail: abakimov0aa@gmail.com

³Тамаркіна Юлія Володимирівна, канд. хім. наук, старший науковий співробітник відділу дослідження нуклеофільних реакцій, e-mail: ytamarkina@gmail.com

⁴Кучеренко Володимир Олександрович, завідувач відділу хімії вугілля, док. хім. наук, старший науковий співробітник, e-mail: v.a.kucherenko@ukr.net

Встановлено температурні залежності характеристик нанопористої структури вуглецевих матеріалів, які утворюються при термопрограмованому нагріванні довгополуменевого вугілля з гідроксидом калію до 825°C.

Ключові слова: вугілля, лужний термохемоліз, вуглецевий матеріал, нанопористість.

Лужний термохемоліз є добре відомим методом отримання нанопористих вуглецевих матеріалів (ВМ) з високою питомою поверхнею (S): ≤ 3036 м²/г у буровугільного ВМ [1], ≤ 2440 м²/г у ВМ з кам'яного вугілля [2], ≤ 4012 м²/г у ВМ з антрациту [3]. Такі значення S досягаються при великих співвідношеннях КОН/вугілля $R_{\text{кон}} \geq 3$ г/г, що є головним технологічним та екологічним недоліком процесу. Тому роботи, націлені на зниження кількості КОН, є актуальними. Дослідженням лужного термохемолізу серії зразків вугілля ($C^{\text{daf}} = 70\text{--}96\%$) при $R_{\text{кон}} = 1$ г/г встановлено [4], що матеріали з найбільш розвиненою поверхнею утворюються з кам'яного вугілля з $C^{\text{daf}} = 80\text{--}81\%$. Зокрема, довгополуменеве вугілля утворює ВМ з $S \geq 1500$ м²/г, що є високим значенням для процесів з малими величинами $R_{\text{кон}}$.

Мета роботи – встановлення змін характеристик нанопористої структури при трансформації довгополуменевого вугілля у нанопористий матеріал з підвищенням температури лужного термохемолізу при $R_{\text{кон}} = 1.0$ г/г.

Дослідження виконано на зразку вугілля марки Д (0.16–0.25 мм, пласт k_8): $W^a = 10,9\%$, $A^d = 1,8\%$, $V^{\text{daf}} = 44,8\%$. Елементний склад органічної вугільної речовини (% daf): С 78,6; Н 5,5; N 1,9; S 1,2; О 12,8 (за різницею). Зразки ВМ

отримано за методом [4] при варіюванні температури в межах $t = 350\text{--}825^\circ\text{C}$ та позначено $BM(t)$. Елементний склад BM визначено аналізатором Carlo Erba 1106. Ізотерми низькотемпературної (77 K) адсорбції – десорбції азоту виміряно приладом Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan. Методом 2D-NLDFT-HS [5] розраховано (програма SAIEUS) характеристики пористості BM : загальний об'єм пор V_t , питому поверхню S , об'єми та поверхню ультрамікропор (V_{umi} , S_{umi}), супермікропор (V_{smi} , S_{smi}) та мікропор (V_{mi} , S_{mi}). Позначення та діаметри пор D прийняті за рекомендаціями IUPAC [6].

Встановлено, що з підвищенням температури від 350°C до 825°C вихід BM лінійно ($R^2 = 0.979$) знижується з 70.2% до 45.3% внаслідок термодеструкції вугільної речовини та термоініційованих реакцій вугілля з KOH . Вміст вуглецю BM знижується до мінімального значення (72.6%) у $BM(500)$, а потім збільшується до 87.5% у $BM(825)$. Вміст кисню змінюється антибатно. Вміст азоту знижується лінійно до 550°C , потім зменшується до нуля у зразків $BM(750)$ – $BM(825)$. По змінах елементного складу виявлено дві температурні області: область I ($\leq 500^\circ\text{C}$) збільшення вмісту кисню за рахунок реакцій, у яких KOH виступає донором O -атомів; область II ($\geq 500^\circ\text{C}$) домінування термодеструкції функціональних груп (з виділенням CO та CO_2) та конденсації, що збільшує розміри поліаренів вторинного каркасу BM та утворюють між ними одинарні $\text{C}_{ar}\text{--C}_{ar}$ зв'язки.

Ізотерми зразків BM відносяться до типу II з гістерезисом типу H4 [6]. Зразок $BM(350)$ містить тільки мезопори ($D \geq 10\text{ nm}$) і макропори. Підвищення температури до 400°C призводить до формування мікропористості і в зразках $BM(400)$ – $BM(825)$ основна частка новоутворених пор припадає на пори з середніми діаметрами $D \leq 5\text{ nm}$.

З підвищенням температури загальний об'єм пор збільшується в 6.2 рази (таблиця). Зразок $BM(350)$ містить тільки мезопори та макропори, частка яких знижується до 43% у $BM(650)$ і залишається постійною для BM , отриманих в інтервалі $650\text{--}825^\circ\text{C}$. Об'єм мікропор збільшується лінійно ($R^2 = 0.992$). Об'єм ультрамікропор (V_{umi}) зростає до 600°C , а потім знижується. Відповідно виділяються два температурні інтервали на залежності об'єму супермікропор V_{smi} , оскільки виконується умова $V_{mi} = V_{umi} + V_{smi}$. Тобто, зі зростанням температури до $\sim 600^\circ\text{C}$ об'єми V_{umi} та V_{smi} збільшуються, а за вищих температур величина V_{umi} знижується, оскільки ультрамікропори ($D \leq 0,7\text{ nm}$) трансформуються у супермікропори ($D = 0,7\text{--}2,0\text{ nm}$).

Об'єми і питома поверхня різних видів пор у зразках ВМ, отриманих за різних температур лужного термохемолізу ($R_{\text{кон}} = 1.0 \text{ г/г}$)

Зразок	Об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$					Питома поверхня пор, $\text{м}^2/\text{г}$				
	V_t	V_{umi}	V_{smi}	V_{mi}	$V_{\text{me+ma}}$	S	S_{umi}	S_{smi}	S_{mi}	$S_{\text{me+ma}}$
ВМ(350)	0,18	0	0	0	0,18	11	0	0	0	11
ВМ(400)	0,38	0,03	0,07	0,10	0,28	250	91	108	199	51
ВМ(450)	0,49	0,10	0,10	0,20	0,29	589	315	235	550	39
ВМ(500)	0,53	0,13	0,11	0,24	0,29	725	408	285	693	32
ВМ(550)	0,60	0,14	0,16	0,30	0,30	894	447	413	860	34
ВМ(600)	0,69	0,17	0,18	0,35	0,34	1021	526	464	990	31
ВМ(650)	0,75	0,15	0,27	0,42	0,33	1176	481	660	1141	35
ВМ(700)	0,84	0,14	0,33	0,47	0,37	1318	447	821	1268	50
ВМ(750)	0,91	0,15	0,37	0,52	0,39	1426	428	937	1365	61
ВМ(785)	1,05	0,15	0,45	0,59	0,46	1522	458	985	1443	79
ВМ(800)	1,07	0,14	0,45	0,59	0,48	1530	440	977	1417	113
ВМ(825)	1,09	0,13	0,48	0,61	0,48	1514	405	1010	1415	99

Загальна питома поверхня S і поверхня мікропор монотонно збільшуються зі зростанням температури отримання ВМ (рисунок). Поверхня ультрамікропор S_{umi} змінюється екстремально з максимумом у зразка ВМ(600). Зниження величини S_{umi} після максимуму компенсується збільшенням поверхні супермікропор і на температурній залежності параметру S_{mi} позначається мало.

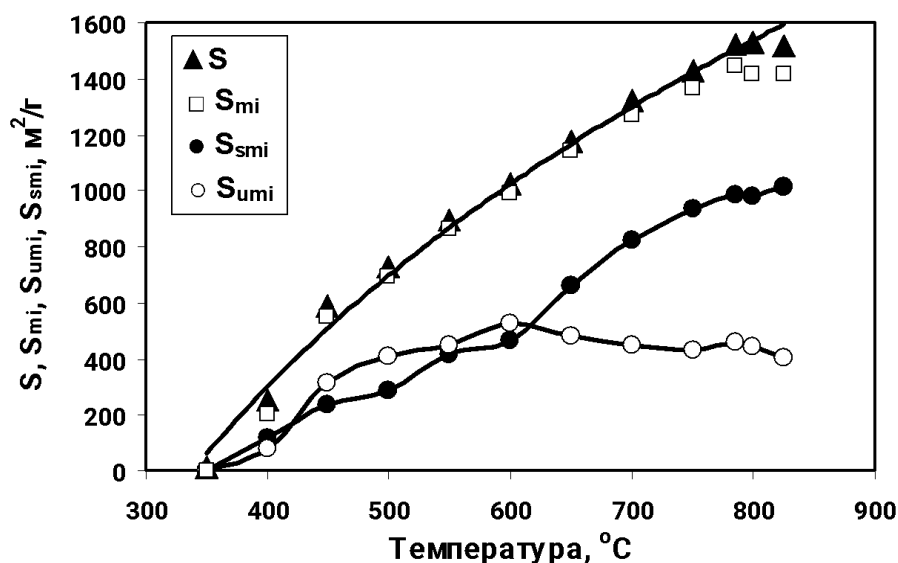


Рисунок. Температурні залежності питомих поверхонь пор зразків ВМ

З підвищенням температури частка поверхні мікропор зростає та у ВМ, отриманих при $t \geq 450^\circ\text{C}$, є домінуючою (92,6–97,0%). Частка поверхні ультрамікропор зростає від нуля до 56,3% у ВМ(500) і далі знижується до 26,8%. Відповідно підвищується частка поверхні супермікропор. Внесок питомих поверхонь мезо- і макропор є істотним тільки у зразків ВМ(350) та ВМ(400); для інших ВМ він малий (3,0–7,4%). Зростання температури активації

сприяє формуванню загальної мікропористі ВМ, але змінює домінування у цій області від ультрамікропор до супермікропор.

В інтервалі діаметрів пор $D \leq 5$ нм зразки ВМ показують два види розподілу пор за розмірами. Перший вид характеризується трьома максимумами величин dV/dD , які виявляються в ділянці ультрамікропор ($D \leq 0,7$ нм), супермікропор ($D = 0,7-2,0$ нм) та мезопор з $D = 3-5$ нм. Такий вид показують зразок ВМ(400) та високотемпературні матеріали ВМ(785) – ВМ(825). Інші зразки показують другий тип розподілу, в якому утворення супермікропор не відбувається. Тобто, виявлено інтервал діаметрів пор, які взагалі не утворюються при $450-750^\circ\text{C}$. Він включає супермікропори ($D = 0,96-2,00$ нм) та мезопори малих діаметрів ($D = 2,0-2,82$ нм). Припущено, що його появу обумовлено властивостями супрамолекулярного каркасу ВМ, який утворюється з поліаренових фрагментів вихідного та активованого вугілля, які мають той самий порядок діаметрів ($L_a = 1,68-2,54$ нм).

Отримані дані свідчать, що температура є ключовим чинником формування нанопористості ВМ з довгополуменевого вугілля при лужному термохемолізі. Зростання температури з 350°C до 825°C підвищує об'єм мікропор з 0 до $0,60$ см³/г (55,8% загальної пористості), питому поверхню – до 1530 м²/г, а поверхню мікропор – до 1443 м²/г, що становить ~95% загальної поверхні ВМ. Поверхня ультрамікропор змінюється екстремально з максимумом при 600°C , а її зниження після максимуму компенсується збільшенням питомої поверхні супермікропор.

В подальшому буде вивчено адсорбційні властивості нових матеріалів по відношенню до органічних екотоксикантів та катіонів важких металів з метою встановлення раціонального напрямку їхнього практичного використання.

Бібліографічний список

1. Lignite-derived high surface area mesoporous activated carbons for electrochemical capacitors / В.-L. Xing, Н. Guo, L.-J. Chen, Z.-F. Chen, С.-X. Zhang, G.-X. Huang, W. Xie, J.-L. Yu // *Fuel Process. Technol.* 2015. Vol. 138. P. 734–742.
2. KOH activation of a HyperCoal to develop activated carbons for electric double-layer capacitors / X.-Y. Zhao, S.-S. Huang, J.-P. Cao, S.-C. Xi, X.-Y. Wei, J. Kamamoto, T. Takarada // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2014. Vol. 105. P. 116–121.
3. Anthracite coal-derived activated carbon as an effectiveness adsorbent for superior gas adsorption and CO₂ / N₂ and CO₂ / CH₄ selectivity: Experimental and DFT study / Н. Hamyali, F. Nosratinia, A. Rashidi, M. Ardjmand // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. Vol. 10. Is. 1. Article 107007.
4. Активоване лугом викопне вугілля. Мікропориста структура та здатність адсорбувати фенольні сполуки / Ю.В. Тамаркіна, В.М. Аніщенко, А.М. Редько, В.О. Кучеренко // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2022. Том 13. № 1. С. 111–124.
5. Jagiello J., Kyotani T., Nishihara H. Development of a simple NLDFT model for the analysis of adsorption isotherms on zeolite templated carbon (ZTC) // *Carbon.* 2020. Vol. 169. P. 205–213.

6. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing // Pure Appl. Chem. 2015. Vol. 87. Is. 9–10. P. 1051–1069

FORMATION OF NANOPOROUS CARBON MATERIALS DURING ALKALINE THERMOCHEMOLYSIS OF LONG-FLAME COAL

Redko Anastasiya, Abakumov Oleksandr, Tamarkina Yulia, PhD in chemical sciences, Kucherenko Volodymyr, Doctor of Chemical Sciences (L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, NAS of Ukraine)

The temperature dependence of the nanoporous structure characteristics of carbon materials, which are formed during the thermoprogrammed heating of long-flame coal with potassium hydroxide up to 825°C, has been established.

Key words: coal, alkaline thermochemolysis, carbon material, nanoporosity.

УДК 552.574:66.094.76:661.183

ПЕРЕРОБКА ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ В НАНОПОРИСТІ МАТЕРІАЛИ ЛУЖНИМ ТЕРМОХЕМОЛІЗОМ З ТЕПЛОВИМ УДАРОМ

В.О. Сабєрова¹, Ю.В. Тамаркіна², В.О. Кучеренко³

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, 02160, м. Київ, вул. Харківське шосе, 50, Україна

¹*Сабєрова Вікторія Олександрівна, канд. хім. наук, молодший науковий співробітник відділу хімії вугілля, e-mail: victoria.bondaletova@gmail.com*

²*Тамаркіна Юлія Володимирівна, канд. хім. наук, старший науковий співробітник відділу хімії вугілля, e-mail: [ytamarkina@gmail.com](mailto:yutamarkina@gmail.com)*

³*Кучеренко Володимир Олександрович, завідувач відділу хімії вугілля, док. хім. наук, старший науковий співробітник, e-mail: v.a.kucherenko@ukr.net*

Вивчено формування нанопористих матеріалів з викопного вугілля методом лужного термохемолізу з тепловим ударом. Досліджено вплив умов процесу на характеристики пористої структури отриманих матеріалів. Оцінено ефективність застосування теплового удару зіставленням властивостей твердих продуктів, отриманих в умовах термопрограмованого нагрівання та теплового удару.

Ключові слова: викопне вугілля, лужний термохемоліз, тепловий удар, нанопористий матеріал

Лужний термохемоліз – нагрівання вугілля з КОН є поширеним методом одержання нанопористих матеріалів (НМ). Нагрівання викопного вугілля різного ступеня метаморфізму (СМ) з МОН призводить до утворення активованого вугілля (АВ) з розвиненою пористістю, великою питомою поверхнею (≥ 2000 м²/г), електропровідністю і хімічною стійкістю, що обумовлює їх різноманітне практичне використання [1]. Найбільш досліджений варіант лужного термохемолізу здійснює нагрівання з постійною швидкістю (4–10 град/хв) до температури 700–900°C. Це є термопрограмований ТП-процес конверсії вугілля в НМ. Новим варіантом переробки вугілля в НМ є лужний термохемоліз з тепловим ударом (ТУ-процес), в якому нагрівання здійснюється у режимі теплового удару – швидкого введення зразка до зони реактора, попередньо нагрітої до заданої температури [2].

Роботу виконано на зразках вугілля різного СМ ($C^{daf} = 70,4-96,0\%$). Умови отримання НМ наведено в роботі [3]. Ізотерми низькотемпературної (77 К) адсорбції – десорбції азоту виміряно приладом Micromeritics ASAP 2020. Методом 2D-NLDFT-HS [4] розраховано (програма SAIEUS) характеристики пористості НМ: загальний об'єм пор V_t , питому поверхню S , об'єми та поверхню субнанопор (V_{1nm} , S_{1nm}), мікропор (V_{mi} , S_{mi}) та мезо- і макропор (V_{me+ma} , S_{me+ma}). Ефективність нового методу оцінено зіставленням властивостей НМ, отриманих при ТП- та ТУ-процесах при однакових температурі, часу ізотермічної витримки (1 год) та ваговому співвідношенні КОН/вугілля 1,0 г/г.

Вихід НМ у ТП-процесі лінійно збільшується зі зростанням СМ: $Y_{TP} = 2.05 \cdot C^{daf} - 116.3$ ($R^2=0.973$). Вихід НМ у ТУ-процесі менший та відповідає кореляційному рівнянню $Y_{TU} = 2.03 \cdot C^{daf} - 121.8$ ($R^2=0.962$). Встановлено, що тепловий удар додатково розвиває поверхню тільки при $t \geq 650^\circ\text{C}$. Підвищення температури найбільш помітно впливає на утворення субнанопор (таблиця), які вносять домінуючий вклад у загальну поверхню. Порівняння значень V_{1nm} для двох серій НМ показує їх однаковість при 400–650 $^\circ\text{C}$ і значну різницю при більш високих температурах. Тобто, позитивний вплив теплового удару на пористу структуру проявляється при 650–850 $^\circ\text{C}$, посилюється зі зростанням температури та веде до утворення продуктів зі збільшеними величинами S (в 2,2 рази), V_t (в 1,8 рази) і V_{1nm} (в 2,1 рази).

Таблиця 1

Об'єм різних пор зразків НМ, які отримано при термопрограмованому нагріванні (ТП) і тепловому ударі (ТУ)

t, $^\circ\text{C}$	V_t , cm^3/g		V_{1nm} , cm^3/g		V_{mi} , cm^3/g		V_{me+ma} , cm^3/g	
	ТП	ТУ	ТП	ТУ	ТП	ТУ	ТП	ТУ
400	0,095	0,124	0,001	0	0,001	0,001	0,094	0,123
500	0,281	0,355	0,033	0,051	0,086	0,126	0,195	0,229
550	0,262		0,099		0,133		0,129	
600	0,384	0,322	0,130	0,142	0,160	0,169	0,224	0,153
650	0,392	0,471	0,172	0,180	0,199	0,197	0,193	0,274
700	0,496	0,568	0,216	0,283	0,249	0,293	0,247	0,275
750	0,476	0,867	0,240	0,426	0,280	0,433	0,196	0,434
800	0,579	0,892	0,330	0,526	0,410	0,547	0,169	0,345
850	0,578	1,042	0,332	0,692	0,420	0,789	0,158	0,253

Зразки НМ(ТУ) мають більшу питому поверхню (рис. 1А): максимальні $S=1950-2012$ м 2 /г мають НМ з вугілля низького СМ ($C^{daf} \leq 81\%$). Загальний об'єм пор зразків НМ(ТУ) знижується в ряду метаморфізму практично лінійно (рис. 1В). Кількісно оцінити ефективність теплового удару можна за приростом величин $\Delta X = X(\text{ТУ}) - X(\text{ТП})$, де $X - S, V_t, V_{mi}$ або V_{1nm} ; $X(\text{ТУ})$ – параметри зразків НМ(ТУ); $X(\text{ТП})$ – параметри зразків НМ(ТП).

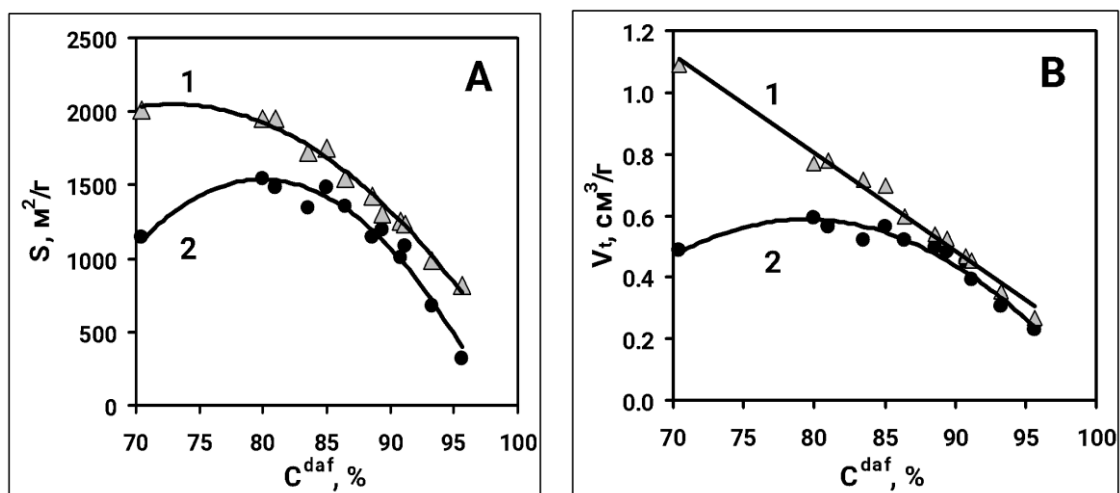


Рис. 1. Питома поверхня (А) та загальний об'єм пор (В) зразків НМ, які утворюються в ТУ-процесі (1) і ТП-процесі (2)

Приріст загального об'єму пор ΔV_t монотонно зменшується зі збільшенням вмісту карбону (рис. 2А). Приріст ΔS є максимальним ($\Delta S=870$ м²/г) у НМ з бурого вугілля, зменшується зі зростанням вмісту вуглецю в межах $C^{daf} = 70$ –91%. Антрацитові НМ випадають з цієї залежності (рис. 2В), що є наслідком домінування утворення у ТУ-процесі антрацитів саме субнанопор (пор діаметрами $D \leq 1$ нм), тоді як при ТП-активації цього не відбувається.

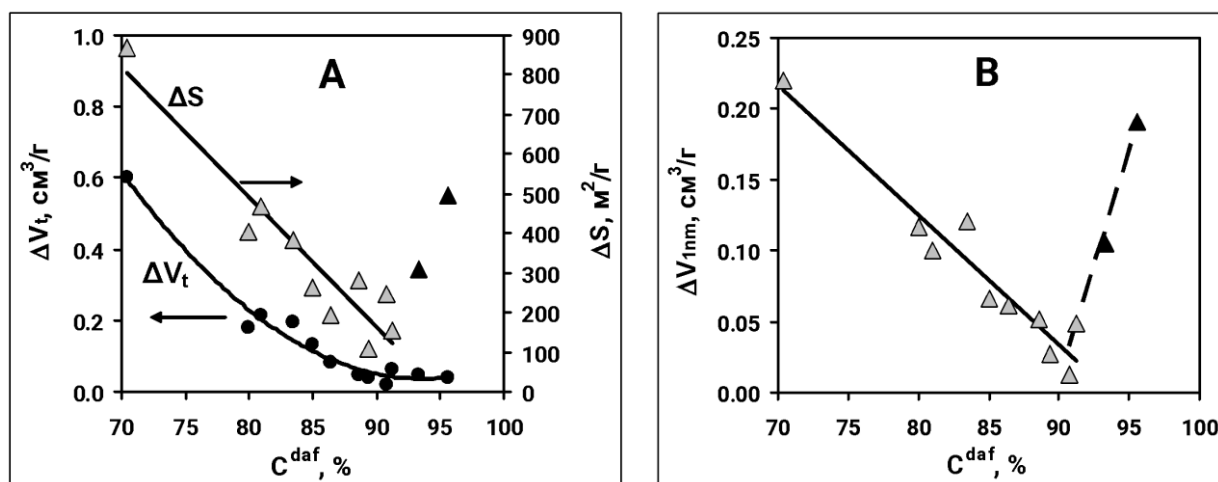


Рис. 2. Залежності приросту питомої поверхні ΔS , об'ємів пор ΔV_t і субнанопор ΔV_{1nm} від C^{daf} вугілля (чорні трикутники – антрацитові НМ)

Промотування утворення субнанопор є важливим спільним ефектом дії теплового удару і КОН. Такі пори можуть знаходитися як між графеновими шарами в кристалах НМ, так і в графенових шарах як дефекти пакування. Щодо формування субнанопор, тепловий удар є найбільш ефективним при термохемолізі бурого вугілля та антрациту, а найменш сприйнятливим виявилось піснувато-спікливе вугілля ПС₃ ($C^{daf}=90,8\%$).

Найбільш активними по відношенню до луку є кисневі функціональні групи вугілля, які забезпечують загальний вміст кисню O^{daf} . З його зростанням приріст загального об'єму пор ΔV_t збільшується (рис. 3А).

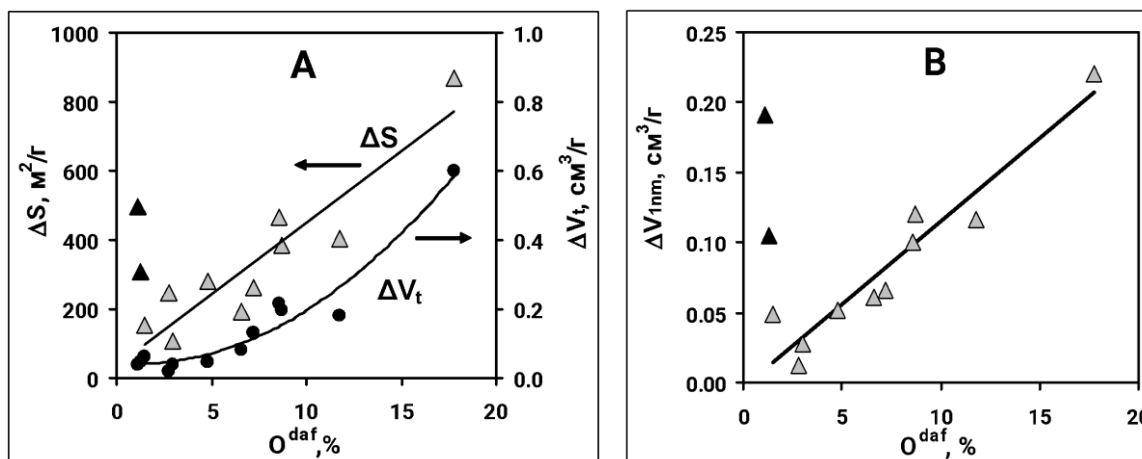


Рис. 3. Параметри ΔS , ΔV_t та ΔV_{1nm} як функції вмісту кисню вихідного вугілля (чорні трикутники – антрацитове АВ)

Значення ΔV_t для антрацитових НМ близькі до мінімальних і укладаються в загальну залежність. Параметр ΔS для НМ з бурого і кам'яного вугілля (крім антрацитів) виявляє тенденцію збільшуватися (рис. 3А) зі зростанням O^{daf} : $\Delta S = 41,39 \cdot O^{daf} + 35,56$ ($R^2 = 0,849$). Антрацитове АВ не вкладається в цю закономірність, і це пов'язано з аномально великими значеннями ΔV_{1nm} (рис. 3В), що викликано домінуючим утворенням субнанопор у ТУ-процесі.

Таким чином, при лужному термохемолізі структурнозв'язаний кисень вугілля відповідає за додаткове утворення субнанопор при ТУ-процесі. Саме тому максимальна ефективність теплового удару встановлена при активації бурого вугілля. При активації антрацитів (особливо зразка A_5 з $C^{daf} = 95,6\%$) спостерігається інша картина. Для НМ(A_5) приріст питомої поверхні є значним ($\Delta S=496$ м²/г). Він менший, ніж у буровугільного АВ ($\Delta S=870$ м²/г), але більший, ніж у всіх інших зразків НМ. Цей «антрацитовий ефект» обумовлено додатковим розвитком субнанопористої структури. Можна припустити, що при лужній активації антрацитів тепловий удар включає принаймні ще один механізм формування субнанопор, який не пов'язаний з кисневими групами вугілля. Його ідентифікація вимагає додаткового дослідження хімічних перетворень антрацитів в умовах лужного термохемолізу.

Бібліографічний список

1. Review on coal-based activated carbon: preparation, modification, application, regeneration, and perspectives / C. Zhao, L. Ge, L. Mai, X. Li, S. Chen, Q. Li, S. Li, L. Yao, Y. Wang, C. Xu // *Energy Fuels*. 2023. Vol. 37. Is. 16. P. 11622–11642.
2. Сабєрова В.О., Тамаркіна Ю.В., Кучєренко В.О. Ефективність теплового удару при лужній активації бурого вугілля // *Питання хімії та хімічної технології*. 2020. № 3. С. 162–169.
3. Изменение надмолекулярной структуры ископаемых углей при активации гидроксидом калия / Ю.В. Тамаркина, В.А. Сабєрова; Р.Д. Мысык, В.А. Кучєренко // *Вуглєхімічний журнал*. 2019. № 4. С. 4–11.

4. Jagiello J., Kyotani T., Nishihara H. Development of a simple NLDFT model for the analysis of adsorption isotherms on zeolite templated carbon (ZTC) // Carbon. 2020. Vol. 169. P. 205-213.

PROCESSING OF COALS INTO NANOPOROUS MATERIALS BY ALKALINE THERMOCHEMOLYSIS WITH THERMAL SHOCK

Sabierova Victoriia, PhD in chemical sciences, Tamarkina Julia, PhD in chemical sciences, Kucherenko Volodymyr, Doctor of Chemical Sciences (L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic & Coal Chemistry, NAS of Ukraine)

The formation of nanoporous materials from coals by the alkaline thermochemolysis with thermal shock was studied. The influence of the process conditions on the porous structure characteristics of obtained materials was investigated. The effectiveness of the thermal shock application was evaluated by comparing the properties of solid products obtained under the conditions of thermoprogrammed heating and thermal shock.

Key words: coal, alkaline thermochemolysis, thermal shock, nanoporous material

УДК 622.749.39

ВПЛИВ ДОБАВОК НА ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ КОКСУ

Є.Л. Соловійов ¹, Д.В. Мірошніченко ², О.І. Зеленський ³, С.В. Пиш'єв ⁶, О.Л. Борисенко ⁴, В.В. Коваль ⁵

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

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

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

¹ Соловійов Євген Леонідович, аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: Solovyov.evgen.dnepr@gmail.com

² Мірошніченко Денис Вікторович, докт. техн. наук, проф., завідувач кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива

³ Зеленський Олег Іванович, канд. техн. наук, ст. докл., докторант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива

⁴ Борисенко Олександр Людвікович, канд. техн. наук, с.н.с., в.о. директора

⁵ Коваль Валентин Валерійович, доктор філософії (PhD), в.о. с.н.с. вугільного відділу,

⁶ Пиш'єв Сергій Вікторович, докт. техн. наук, проф., професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу

Дослідження проводилось з метою виявити можливості впливу різних добавок на якість лабораторного коксу, включаючи електричний опір його структури. В якості модифікаторів шихти були використані неорганічні порошки кремнію та карбїду кремнію (карборунду), а також органічна добавка нафтового коксу.

Показано, що для вугільних шихт з поганими коксівними властивостями буде особливо актуальне використання в якості добавок неорганічних порошоків. Отримані результати показують, що введення неспікливих неорганічних добавок в кількості від 0,125 до 0,5 мас. % дозволяє регулювати процеси в пластичному стані з метою підвищення міцності коксу. Так додавання SiC призводить до помітного підвищення індексу гарячої міцності (CSR) і зниженню індексу реакційної здатності (CRI). Поліпшення CRI та CSR коксу при використанні добавок SiC підтверджено аналізом інших фізико-хімічних властивостей коксу. Конкретний вплив такої модифікації на якість коксу істотно залежить від марочного складу вугільної шихти.

Отримані дані свідчать про збільшення ступеня впорядкованості структури коксу і появи більшої кількості наноструктур при введенні у вугільні шихти в якості добавки нафтового коксу в кількості 5%. Також подібна модифікація шихти призводить до збільшення виходу валового коксу на 1,2-1,3%; збільшення загального вмісту сірки в коксі на 0,15-0,23%; зниження зольності коксу на 0,2-0,3%; погіршення механічної (P_{25} – на 0,1-0,6%; I_{10} – на 0,1-0,2%) і міцності коксу після реакції (CSR – на 0,6-1,0%), реакційної здатності (CRI – на 0,2-0,3%) коксу, а також структурної міцності (СМ на 0,3-0,4%), абразивної твердості (АТ на 0,7-1,0 мг) і питомого електричного опору (ρ на 0,002-0,007 Ом×см).

Через позитивний вплив вугілля ЦЗФ «Свято-Варваринська» на якісні показники доменного коксу, спостерігається покращення якості коксу отриманого за більшої його дольової участі в шихті. Натомість, при використанні вугільної шихти, що характеризується найнижчим вмістом згаданого вугілля, якість отриманого коксу різко знижується.

Ключові слова: вугільна шихта, якість доменного коксу, модифікація, нафтовий кокс, добавки, карбід кремнію.

1. Введення

Відомо, що доменний кокс грає дуже важливу роль у виробництві чавуну. З огляду на це, доменний кокс піддається постійному контролю якості для забезпечення його високої міцності і високої стійкості до взаємодії з CO_2 . З іншого боку, стандартні результати випробувань не дозволяють адекватно прогнозувати поведінку коксу в доменних печах просто тому, що вони не точно відображають реальні умови експлуатації. У доменній печі кокс піддається впливу температур, що перевищують 1600 °С, і газів, переважно CO_2 і H_2O , для зміни його міцності і структури, а випробування комерційно використовуюваного коксу обмежуються більш низькими температурами.

Зниження доступності первинного коксівного вугілля і проблеми, пов'язані з постачанням, змусили коксохімічні підприємства шукати альтернативну сировину і проектувати варіанти шихти з поліпшеними властивостями [1].

Таким чином, зростає інтерес до модифікації вугілля, коли воно перебуває в пластичному стані при коксуванні, щоб покращити якість коксу та розширити ресурсну базу для виробництва коксу в умовах поточного дефіциту коксівного вугілля. Одним із підходів є введення в коксівну шихту різноманітних модифікуючих добавок [2].

2. Методи і матеріали

2.1 Методи

Хімічний склад золи визначали за стандартом – ДСТУ 9045:2020 Паливо тверде. Метод визначення хімічного складу золи. Індекс основності (B_b) і відношення основа/кислота (I_b) розраховували за рівняннями [3]:

$$B_b = \frac{100A^d (Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{(100 - V^{daf})(SiO_2 + Al_2O_3)} ;$$

$$I_b = \frac{(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{(SiO_2 + Al_2O_3)}$$

де A^d – зольність вугілля на сухий стан, %;

V^{daf} – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, %.

Показники абразивної твердості по Гінзбургу і структурної міцності по Грязнову виконувалися авторськими методиками.

Для визначення питомого електричного опору вугільного коксу використано ДСТУ 8831:2019. Суть цього методу полягає у вимірюванні падіння напруги при проходженні постійного струму через стислий стовп коксу з розміром часток менше 0,2 мм, укладений в матрицю між двома пуансонами.

2.2 Матеріали

У таблиці 1 наведено склад і характеристики шихти та її компонентів.

Таблиця 1

Характеристика вугільної шихти

Компонент	Марка	Вміст %	R_o , %	Технічний аналіз, %			у, мм	B_b
				A^d	S_t^d	V^{daf}		
Талдинський-Західний	Г	11	0,640	8,2	0,47	37,0	9	1,25
Усковська	ГЖО	11	0,74	7,6	0,39	37,5	16	3,17
Щедрухинська	Ж	4	0,910	8,7	0,58	34,5	29,0	3,1
Велмор	Ж	13	0,940	7,4	1,07	32,9	24,5	3,04
Кузнецька	Ж	19	0,910	8,3	0,54	33,5	21,5	3,25
Свято-Варваринська	К	27	1,160	8,4	0,64	26,4	12,5	1,95
Березовська	КО	4	1,020	8,4	0,33	25,4	12,0	1,94
Покахонтас	ОС	11	1,570	8,9	0,66	17,8	11,5	1,288
Разом		100	1,010	8,2	0,60	30,3	16,3	2,369

Для підвищення якості коксу використовували кристалічні (α -модифікація) порошки кремнію та карбїду кремнію з різним рівнем подрібнення. Присадки вносили до шихти у кількості 0,125-0,5 % (мас.) шляхом механічного перемішування присадки з навіскою шихти для ящичного коксування (8 кг).

3. Результати і обговорення

У таблиці 2 представлено вплив добавок на реакційну здатність CRI і гарячу міцність CSR коксу.

Таблиця 2

Значення CRI та CSR для виробленого коксу

№ проби	Вид присадки, кількість у пробі (% мас.)	CRI	CSR
1	Еталона шихта (без присадок)	37,4	43,8
2	Антраценова фракція 0,5 %	34,1	46,6
3	Антраценова фракція 1,5 %	33,2	48,4
4	Відпрацьоване моторне мастило 3%	36,6	44,2
5	Si 0,25%	37,9	44,0
6	Si 0,5 %	36,3	43,7
7	α -SiC 0,125 %	34,1	49,3
8	α -SiC 0,25 %	36,1	45,1
9	α -SiC 0,5 %	38,3	41,5
10	α -SiC в/м 0,125 %	37,1	44,3
11	α -SiC в/м 0,25 %	33,4	51,3

12	α -SiC в/м 0,5 %	35,6	45,1
13	α -SiC в/м 0,125 % + антраценова фр. 0,5 %	34,6	49,9
14	α -SiC в/м 0,25 % + антраценова фр. 1,5 %	32,0	52,5
15	α -SiC в/м 0,25 %+ відпрацьоване моторне мастило 3 %	33,0	50,2

Досліджуючи показники, можна стверджувати про підвищення якості коксу за допомогою добавок:

- SiC (0,125 мас. %) - зниження CRI на 3,3 % та збільшення CSR на 5,5 %;
- SiC (в/м 0,25 мас. %) - зниження CRI на 4,0 % та збільшення CSR на 7,5 %;
- SiC (в/м 0,125 % + антраценова фр. 0,5 %) - зниження CRI на 2,8 % та збільшення CSR на 6,1 %;
- SiC (в/м 0,25 % + антраценова фр. 1,5 %) - зниження CRI на 5,4 % та збільшення CSR на 8,7 %;
- SiC (в/м 0,25 %+ відпрацьоване моторне мастило 3 %) - зниження CRI на 4,4 % та збільшення CSR на 6,4 %

Додавання добавки впливає на підвищення індексу гарячої міцності (CSR) і мало впливає на індекс реакційної здатності (CRI).

4. Висновки

Аналізуючи результати визначення якості отриманого коксу, можна констатувати, що введення 5% нафтового коксу у вугільну шихту призводить до збільшення валового виробництва коксу на 1,2-1,3%; зниження зольності коксу на 0,2-0,3%; підвищення вмісту загальної сірки в коксі на 0,15-0,23%; погіршення як механічної (P_{25} – на 0,1-0,6%; I_{10} – на 0,1-0,2%), так і післяреакційної (CSR – на 0,6-1,0%) міцності, реакційної здатності (CRI – на 0,2-0,3%) коксу, а також структурну міцність (СМ на 0,3-0,4%), абразивну твердість (АТ на 0,7-1,0 мг) і питомий електричний опір (ρ на 0,002-0,007 Ом×см). Крім того, слід зазначити, що більш різке погіршення якості доменного коксу спостерігається при використанні вугільної шихти, що характеризується меншою вмістом компоненту ЦОФ «Свято-Варваринська». Це є наслідком позитивного впливу цього вугілля на якісні показники доменного коксу, отриманого з його участю. З іншого боку, враховуючи незначне погіршення показників якості коксу та враховуючи певні техніко-економічні завдання кожного окремого коксохімічного підприємства, можливе введення до шихти до 5% нафтового коксу як добавки, що використовується з метою його утилізації та з метою збільшення виходу валового коксу.

Водночас введення певної кількості (0,25 мас.%) неорганічних добавок SiC дозволяє модифікувати процеси, що відбуваються при пластифікації вугільної шихти, з подальшим підвищенням міцності коксу.

Таким чином, показники CRI і CSR коксу покращуються при введенні модифікуючих добавок у вугільну шихту в кількості не більше 0,25 % мас. Вплив добавок SiC на властивості коксу істотно залежить від марочного складу шихти. Запропоновані добавки особливо ефективні в шихті з поганими пластичними властивостями. Добавки можуть бути введені в партію за допомогою живильника (наприклад, шнекового типу), що подає дозовану кількість добавки (0,25 мас. %) на стрічковий конвеєр із партією. Живильник

повинен передувати кінцевій дробарці (виробництво класу <3 мм). При цьому дробарка виконує роль змішувача, адже, як відомо, потрібне рівномірне змішування добавки по всьому об'єму партії. Іншим варіантом є нагнітання стисненим повітрям у нижній частині силосу для одного порційного компонента. Це передбачає встановлення бункера для добавки в існуючу пневматичну систему.

Бібліографічний список

1. B.D. Flores, I.V. Flores, A. Guerrero, D.R. Orellana, J.G. Pohlmann, M.A. Diez, A.C.F. Vilela / Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity // Fuel Processing Technology. – 2017. – Vol. 155. – P. 97–105.
2. V.N. Trifanov, P.G. Gorshkov, A.N. Belyanichev / Coke production from coal batch with organic additives // Coke and Chemistry. – 2007. – Vol. 50. – P. 161–168.
3. D.V. Miroshnichenko, M.L. Ulanovskij / Compositions of coals and anthracites as bases for modeling their properties // Coke and Chemistry. – 2003. – Vol. 4. – P. 3–7

INFLUENCE OF ADDITIVES ON COKE QUALITY INDICATORS

*E. L. Solovyov*¹, *D.V. Miroshnychenko*², *O.I. Zelenskyi*³, *S.V. Pyshev*⁶, *O.L. Borysenko*⁴, *V.V. Blacksmith*⁵

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 61002, Kharkiv, st. Kirpychova, 2, Ukraine

State enterprise "Ukrainian State Research Coal Chemical Institute (UKHIN)", 61023, Kharkiv, str. Vesnina, 7, Ukraine

Lviv Polytechnic National University, 79000, Lviv, st. Stepana Bandera, 12, Ukraine

1 Yevgen Leonidovych Solovyov, graduate student of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, e-mail: Solovyov.evgen.dnepr@gmail.com

2 Miroshnychenko Denys Viktorovych, Ph.D. technical Sciences, prof., head of the department of oil, gas and solid fuel processing technologies

3 Oleg Ivanovich Zelenskyi, candidate technical Sciences, Art. Ph.D., doctoral student of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies

4 Borysenko Oleksandr Ludvikovich, candidate technical Science, S.N.S., Acting director

5 Koval Valentyn Valeriyovych, Doctor of Philosophy (PhD), Acting s.n.s. coal department,

6 Serhii Viktorovych Pish'ev, Ph.D. technical Sciences, prof., professor of the department of chemical technology of oil and gas processing

The study was conducted with the aim of identifying the possibilities of influence of various additives on the quality of laboratory coke, including the electrical resistance of its structure. Inorganic powders of silicon and silicon carbide (carborundum), as well as an organic additive of petroleum coke, were used as charge modifiers.

It is shown that the use of inorganic powders as additives will be particularly relevant for coal charges with poor coking properties. The obtained results show that the introduction of non-caking inorganic additives in the amount from 0.125 to 0.5 wt. % allows you to regulate processes in the plastic state in order to increase the strength of the coke. Thus, the addition of SiC leads to a noticeable increase in the hot strength index (CSR) and a decrease in the reactivity index (CRI). The improvement of CRI and CSR of coke when using SiC additives is confirmed by the analysis of other physical and chemical properties of coke. The specific effect of such a modification on the quality of coke depends significantly on the grade composition of the coal charge.

The obtained data indicate an increase in the degree of orderliness of the coke structure and the appearance of a larger number of nanostructures when added to coal charges as an additive of petroleum coke in the amount of 5%. Also, a similar modification of the charge leads to an increase in gross coke output by 1.2-1.3%; an increase in the total sulfur content in coke by 0.15-0.23%; reduction of coke ash content by 0.2-0.3%; deterioration of mechanical (P25 – by 0.1-0.6%; I10 – by 0.1-0.2%) and coke strength after reaction (CSR – by 0.6-1.0%), reactivity (CRI - by 0.2-0.3%) of coke, as well as structural strength (CM by 0.3-0.4%), abrasive hardness (AT by 0.7-1.0 mg) and specific electrical resistance (ρ by 0.002-0.007 Ohm \times cm).

Due to the positive influence of the coal of the "Svyato-Varvarynska" coal processing plant on the quality indicators of the blast furnace coke, an improvement in the quality of the coke obtained with a greater share of it in the charge is observed. On the other hand, when using a coal charge characterized by the lowest content of the mentioned coal, the quality of the obtained coke decreases sharply.

Key words: coal charge, blast furnace coke quality, modification, petroleum coke, additives, silicon carbide.

УДК 66.095.261

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ШТАМПУВАННЯ ПРИ ПІДГОТОВЦІ ВУГІЛЛЯ

Авдеюк Ілля¹, Мірошниченко Денис¹, Коваль Валентин²,
Борисенко Олександр², Мукіна Наталія³

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна, ilya.avdeyk@icloud.com (І.А.); dvmir79@gmail.com (Д.М.);

²Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна, kovalen79@gmail.com (В.К.); zd@ukhin.org.ua (О.Б.);

³КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг», м. Кривий Ріг, вул. Криворіжсталі, 1, Дніпропетровська обл., Україна, Natalia.Mukina@arcelormittal.com.

У статті наведено результати досліджень реальних вугільних шихт різного складу, призначених для коксування із завантаженням у камеру методом штампування. Дослідження було проведено з метою встановлення роботи штампування, необхідної для досягнення необхідної щільності та стабільності вугільного коксу з технологічної точки зору, а також факторів, що на це впливають. Встановлено вплив складу вугільних шихт та їх гранулометричного складу на параметри, щільність, тиск розширення та роботу штампування; встановлено вплив петрографічних характеристик шихти на роботу її штампування; оцінено вплив ступеня подрібнення шихти на роботу її штампування; та встановлено вплив складу вугільної шихти на показники якості коксу. За результатами дослідження встановлено, що зі збільшенням вмісту вугілля низької стадії метаморфізму та зменшенням вмісту вугілля високої стадії метаморфізму в шихтах спостерігається зниження якісних показників коксу, отриманого з їх призводить до зниження виходу коксу. При цьому відбувається поступове зменшення ущільнення шихт з 22,5 до 21,1 кПа; тиск їх розширення зменшується з 6,8 до 5,9 кПа; а робота штампування зменшується з 8966 до 6822 Дж.

Доведено, що зі збільшенням ступеня подрібнення шихти, а відповідно і зменшенням середнього діаметра її частинок, робота штампування вугільних шихт зменшується з 7407 до 6238 Дж.

Ключові слова: вугільні концентрати, шихта, приготування вугільної шихти, штампований кокс, штампувальні роботи, міцність штампованого коксу, якість коксу

Проблема якості коксу відіграє ключову роль у роботі доменних печей, які є основним реципієнтом і споживачем коксу [1].

Кокс у доменному процесі виконує наступні функції: енергетичну (забезпечує тепло), хімічну (джерело відновних газів і вуглецю для відновлення заліза) і фізичну (підтримує колону шихтових матеріалів, забезпечує потік газу через піч і потік рідкого металу в нижні частини печі).

Динамічний технологічний розвиток сталеливарної промисловості, який спостерігався в останнє десятиліття, призвів до зростання важливості фізичної ролі коксу і, як наслідок, підвищення вимог до його параметрів міцності. На параметри якості коксу впливає низка факторів, у тому числі якість вугільної сировини (включаючи ступінь метаморфізму, хімічний склад, властивості коксування, реологічні, петрологічні та мінералогічні характеристики) і параметри підготовки вугільної шихти до коксування (наприклад, насипна щільність, гранулометричний склад і вологість) [2].

Якість коксу залежить також від умов процесу коксування (тривалості коксування і кінцевої температури процесу). Досягнення виробниками необхідних показників якості коксу вимагає використання в коксовій шихті великої кількості коксівного вугілля найвищої якості, що значно підвищує собівартість продукції на одиницю продукції. Приблизно 75% цих витрат становлять витрати на підготовку вугільної шихти [3].

Загалом на світовому ринку спостерігається дефіцит коксівного вугілля найкращої якості, а його пропозиція характеризується великими коливаннями якісних параметрів. Коксівне вугілля більш ніж на 50% дорожче, ніж високолетке вугілля. Тому для забезпечення високих вимог до якості доменного коксу, що визначає його конкурентоспроможність на світовому ринку, зростає потреба вдосконалення технології виробництва коксу з обмеженням можливого вибору сировини. Таким чином, існує необхідність розробки методів модифікації вугілля та вугільних шихт з використанням світових тенденцій та сучасних технологічних підходів. Це дасть змогу збільшити частку малококсівного вугілля в шихті та отримати високоякісний кокс. Одним із рішень є використання відповідних технологій підготовки шихти для підвищення щільності коксу (шляхом сушіння, змащування, часткового брикетування або ущільнення шихти), що підвищує якість виробленого коксу та/або дозволяє збільшити частка дешевшого низькококсівного вугілля у вугільній шихті при збереженні якості коксу [4].

Застосування вищевказаних методів також позитивно впливає на екологічність коксохімічного виробництва; за рахунок збільшення продуктивності коксових батарей зменшується питомий викид речовин у навколишнє середовище. Тому в останні роки спостерігається зростання інтересу до цієї технології, що виражається в будівництві коксових батарей з технологією штампування вугільних шихт, як в Європі (Німеччина, Польща, Чехія, Україна), так і в східний регіон (Китай та Індія). Попередніми дослідженнями встановлено, що використання технології штампування дозволяє виробляти доменний кокс (ДКК) більш високої якості, як за

механічною міцністю (M_{25} і M_{10}), так і за реакційною здатністю та постреакційною міцністю (CRI і CSR).

Досліджено вугільні концентрати, які згодом увійшли до складу коксохімічної сировинної бази постачальників: ЦФЗ «Павлоградська», Україна; ЦФЗ «Добропільська», Україна; Wellmore, США; Arch Coal Premium, США; ТОВ ЗФ «Свято-Варваринська», Україна; та Illawarra, Австралія. Ці вугільні концентрати були досліджені методом проксимального (W^a , A^d , S_t^d , V^{daf}), пластометричного (X , Y), петрографічного (R_0 , V_t , S_v , I , L , ΣFC , рефлексодіаграма вітриніту) та кінцевого (C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , S_t^d , O_d^{daf}) аналізи. У таблицях 1 та 2 наведено властивості та елементний склад досліджуваного вугілля.

Таблиця 1

Технологічні властивості досліджуваного вугілля

Постачальник, країна	Proximate analysis, %			Plastometric indices, mm		Oxidation rate, °C	Expansion pressure, kPa
	A^d	S_t^d	V^{daf}	X	Y	Δt	P_{10}
ЦФЗ«Павлоградська», Україна	10.1	1.32	43.6	56	9	5.0	0.0
ЦФЗ «Добропільська», Україна	8.5	1.32	38.5	42	14	3.4	0.0
Wellmore, США	9.7	0.81	32.0	9	19	3.8	3.8
Arch Coal Premium, США	8.9	0.76	35.0	23	31	1.3	2.5
ТОВ ЗФ «Свято-Варваринська», Україна	9.1	0.64	26.4	14	13	0.9	16.8
Illawarra, Австралія	9.1	0.45	26.3	27	14	5.1	6.8

Таблиця 2

Елементний склад досліджуваного вугілля

Постачальник, країна	Ultimate analysis (dry, ash-free state), %				
	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}
ЦФЗ«Павлоградська», Україна	83.65	6.16	1.43	1.32	7.44
ЦФЗ «Добропільська», Україна	83.89	5.91	1.83	1.32	7.05
Wellmore, США	86.93	5.56	1.70	0.81	5.00
Arch Coal Premium, США	86.76	5.80	1.63	0.76	5.05
ТОВ ЗФ «Свято-Варваринська», Україна	87.63	5.34	1.72	0.64	4.67
Illawarra, Австралія	85.55	5.42	1.68	0.45	6.90

Отримані результати досліджень підтверджують, що всі вугільні концентрати відповідають заявленим показникам. У таблиці 3 наведено показники якості отриманого коксу.

Показники якості отриманого коксу

Варіант	Proximate analysis, %			Coke yield, %	Mechanical strength, %		Reactivity and postreaction strength, %	
	A^d	S_f^d	V^{daf}	B_k	M_{25}	I_{10}	CRI	CSR
1	12.2	0.72	0.7	75.2	91.0	7.3	37.7	55.2
2	12.2	0.79	0.6	74.4	91.5	7.6	38.2	52.0
3	12.5	0.84	0.8	74.3	91.2	7.8	39.0	50.6
4	12.6	0.83	0.4	73.6	91.2	8.0	40.8	49.1

На основі проведених досліджень можна сформулювати наступне:

1. При збільшенні вмісту вугілля на низькій стадії метаморфізму в шихтах від 37 до 49% і зниженні вмісту вугілля на високій стадії метаморфізму з 57 до 45% спостерігається поступове зниження ущільнення спостерігаються заряди від 22,5 до 21,1 кПа; тиск їх розширення підвищується з 6,8 до 5,9 кПа, а також штампування для досягнення заданої щільності вугільного пласту 1,15 т/м³ на вологий стан шихти - з 8966 до 6822 Дж.

2. Робота та/або час штампування обернено пропорційні вмісту вугілля в шихті низької стадії метаморфізму, вмісту суми оплавлених компонентів шихти ΣFC та вмісту летких речовин у шихті. заряд V^{daf} ; замість цього він прямо пропорційний середньому довільному показнику відбиття вітриніту заряду R_0 та вмісту вітриніту V_t .

Зі збільшенням ступеня подрібнення шихти і, відповідно, зі зменшенням середнього діаметра її частинок робота штампування вугільних шихт для досягнення заданої щільності вугільного пласту зменшується з 7407 до 6238 Дж.

3. Збільшення вмісту вугілля на низькій стадії метаморфізму в шихтах призводить до зниження якісних показників отриманого з них коксу. Механічна міцність досліджуваних коксів була однаковою (91,0 - 91,5 %), а стираність коксів зменшилася з 7,3 % до 7,8 і 8,0 % у коксів 3-го і 4-го варіантів відповідно. Залежності $I_{10}=f(Cch)$ і $I_{10}=f(Kch)$ мають зворотний і лінійний характер. Прогнозовано, що зі збільшенням вмісту слабометаморфозного вугілля в шихтах вихід коксу поступово знижувався.

Бібліографічний список

1. Ahmed H (2018) New Trends in the Application of Carbon-Bearing Materials in Blast Furnace Iron-Making. *Minerals* 8(12):561.
2. Loison R, Foch P, Boyer A (1989) *Coke. Quality and Production*. Butterworths: London, UK, 555p.
3. Karcz A, Strugała A (2008) Increasing chances of utilizing the domestic coking coal resources through technological operations in coal blend preparation. *Mineral Resource Management* 24(1):5–18

4. Mukina NV, Chernousova OP, Miroshnychenko DV, Desna NA, Sytnyk OV, Koval VV (2021) Preparation of coal charge for coke battery complex №. 5, 6 at Coke Production of PJSC «ArcelorMittal Kryvyi Rih». Journal Of Coal Chemistry 3:8–20.

EVALUATION OF STAMPING EFFICIENCY IN COAL PREPARATION

Avdeyuk Ilya, Miroshnychenko Denis, Koval Valentyn,
Oleksandr Borysenko, Natalia Mukina

The article presents the results of studies of real coal charges of different composition intended for coking with loading into the chamber by the stamping method. The study was conducted to establish the stamping operation required to achieve the required density and stability of coal coke from a technological point of view, as well as the factors affecting this. The influence of the composition of coal charges and their granulometric composition on the parameters, density, expansion pressure and stamping operation was established; the influence of the petrographic characteristics of the charge on the work of its stamping has been determined; the influence of the degree of grinding of the charge on the operation of its stamping is estimated; and the effect of the composition of the coal charge on coke quality indicators was established. According to the results of the study, it was established that with an increase in the content of coal of a low stage of metamorphism and a decrease in the content of coal of a high stage of metamorphism in the charges, a decrease in the quality indicators of the coke obtained from them is observed, which leads to a decrease in the yield of coke. At the same time, there is a gradual decrease in the compaction of the charges from 22.5 to 21.1 kPa; the pressure of their expansion decreases from 6.8 to 5.9 kPa; and the stamping work is reduced from 8966 to 6822 J.

It has been proven that with an increase in the degree of grinding of the charge and, accordingly, a decrease in the average diameter of its particles, the work of stamping coal charges decreases from 7407 to 6238 J.

Key words: coal concentrates, charge, preparation of coal charge, stamped coke, stamping works, strength of stamped coke, quality of coke.

УДК 662.74

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ СОЛОНОГО ВУГІЛЛЯ УКРАЇНИ

В.О. Пінчук¹, М.С. Чемеринський², О.В. Тутова³

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

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

²Чемеринський Михайло Сергійович, кандидат техн. наук, доц., доцент кафедри
теплового інжинірингу та енергетичних технологій, e-mail: Chemerynskyi.M.S@ntu.one

³Тутова Олена Валеріївна, аспірант, e-mail: riasnovaelen@gmail.com

У роботі проведені дослідження процесу газифікації солоного вугілля, також досліджено вплив підвищеного вмісту лужних компонентів на екологічні показники. Визначено основні параметри газифікації та закономірності утворення шкідливих компонентів у процесі газифікації в залежності від ступеня солоності вугілля.

Ключові слова: солоне вугілля, газифікація, генераторний газ, екологія

У зв'язку зі зменшенням запасів високоякісних видів вуглеводневої органічної сировини (газ, нафта, вугілля, що коксується, антрацити) зростає

актуальність розробки ефективних методів і способів одержання з вугілля альтернативних енергоносіїв і хімічних продуктів [1]. Тверді горючі копалини можуть розглядатися як джерело енергії й хімічної сировини на довгострокову перспективу. У їхнє число входять вугілля з підвищеним вмістом натрію й хлору – так звані «солоні» вугілля, розвідані запаси яких в Україні досить істотні – приблизно 25 млрд. т, що становить близько 5% від загального числа розвіданих запасів вугілля [2, 3].

При спалюванні солоного вугілля відбувається інтенсивне шлакування поверхонь нагрівання котлоагрегатів, корозія металевих частин і руйнування теплоізоляційних матеріалів, також спостерігається негативний екологічний вплив на навколишнє середовище у зв'язку з наявністю в них шкідливих домішок – легкоплавких з'єднань хлору й натрію. Тому пряме енергетичне використання такого вугілля у сучасних умовах проблематичне [4,5]. Перспективними напрямками використання солоного вугілля є термічні методи їхньої переробки в більш чисті й екологічно безпечні види палив. Одним з таких напрямків є газифікація солоного вугілля із метою одержання генераторного газу різних параметрів. Для розробки й впровадження технології газифікації солоного вугілля українських родовищ необхідно дослідити процес, визначити його особливості та раціональні параметри та оцінити екологічні аспекти процесу.

На підставі аналізу даних визначено середній хімічний склад золообразуючих компонентів солоного вугілля, який представлений у таблиці 1.

Таблиця 1

Середній хімічний склад золообразуючих компонентів для солоного вугілля Новомосковського родовища, %

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
5,0-48,3	0,14-1,7	3,0-35,4	2,4-63,6	3,3-26,0	1,1-8,8	0,6-1,5	4,0-14,8

З огляду на високі шлакуючі властивості солоного вугілля зроблений висновок, що більш раціональним способом їхньої термічної переробки є газифікація в діапазоні температур від 1000°C до 1100°C. В якості окислювача можуть бути використані повітря або кисень. Дослідження проводилося за допомогою програмно-апаратного комплексу, призначеного для розрахунку складу і властивостей довірливих систем з хімічними і фазовими перетвореннями.

Процес газифікації вугілля досліджувався при тиску 0,1 МПа. В якості окислювача використовувалось повітря і кисень. На рисунку 1 представлена залежність вмісту відновлювальних й окислювальних компонентів генераторного газу від ступеня солоності вугілля (вмісту оксиду натрію Na₂O).

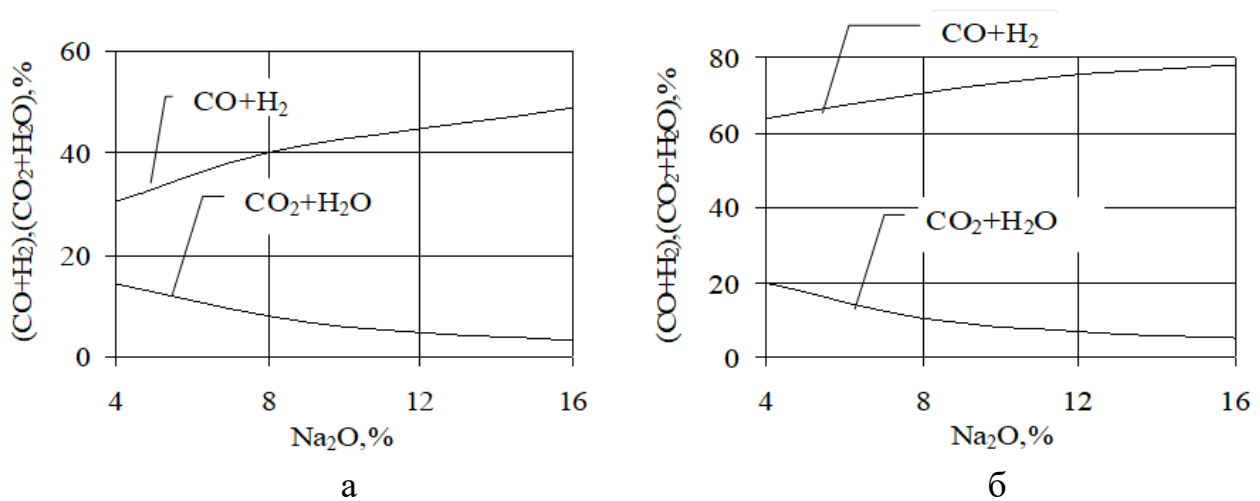


Рисунок 1 – Залежність вмісту компонентів генераторного газу при повітряній (а) та кисневій (б) газифікації солоного вугілля від ступеня солоності

Таким чином, при збільшенні вмісту в солоних вугіллях оксиду натрію на кожні 2% відбувається збільшення виходу відновлювальних компонентів на 4-5 % у середньому, і зменшення виходу окислювальних компонентів у середньому на 1-2 %.

Як показали результати дослідження, оксид натрію, що входить до складу солоного вугілля, є каталізаторами процесу газифікації, тому що при збільшенні його концентрації спостерігається збільшення виходу відновлювальних компонентів генераторного газу й зменшення виходу окислювальних компонентів.

Однією із серйозних екологічних проблем, що перешкоджають використанню солоного вугілля як сировини для газифікації є небезпека виділення при їх термопереробці летких хлоровміщуючих продуктів.

Для оцінки екологічних аспектів процесу газифікації солоного вугілля проведений ряд досліджень, спрямованих на дослідження характеру виходу шкідливих речовин, безпосередньо властивих солоним вугіллям, а саме – галита (NaCl) і хлориду калію (KCl). Результати досліджень показали, що вміст галита в генераторному газі змінюється в межах від 0,1 мг/м³ до 0,2 мг/м³ залежно від вмісту оксиду натрію у вихідному солоному вугіллі. При збільшенні вмісту оксиду натрію на кожні 2% вихід галита збільшується на 5-7%. Вміст хлориду калію в генераторному газі може варіюватися в межах від 0,2 мг/м³ до 0,9 мг/м³ залежно від вмісту оксиду натрію в солоних вугіллях. При збільшенні вмісту оксиду натрію на кожні 2% вихід хлориду калію збільшується середньому на 7-9%.

Отже, у ході роботи досліджено вплив підвищеного вмісту лужних компонентів (Na₂O, Cl), що знаходяться у складі солоного вугілля, на процес газифікації. Як показали дослідження лужні компоненти є каталізаторами процесу газифікації, що приводить до збільшення виходу відновлювальних компонентів і зменшенню виходу окислювальних компонентів у середньому на 10-15% у порівнянні зі звичайними вугіллями. Проведена екологічна оцінка процесу газифікації солоного вугілля та встановлено, що основними

шкідливими компонентами, що утворюються в результаті газифікації солоного вугілля є NaCl (вихід: 0,1-0,2 мг/м³) та KCl (0,2-0,9 мг/м³), очищення від яких не викликає технологічних ускладнень.

Бібліографічний список

1. Майстренко О. Ю., Топал О. І., Гапонич Л. С. Сучасний стан вугільної енергетики України та перспективи її оновлення і розвитку. Наукові праці НУХТ. 2010. № 32. С. 43 - 47.
2. Стогній О. В., Макаров В. М., Каплін М. І. Потенціал видобутку вугілля в Україні. Проблеми загальної енергетики. 2011. вип. 2 (25). С. 11 - 16.
3. Шендрик Т.Г. Структура, фізико-хімічні властивості та перспективи енергохімічного використання солоного вугілля : автореф. дис. ... докт. хім. наук : 02.00.13. Донецьк, 1999. 36 с.
4. Белецкий В.С., Пожидаев С.Д., Кхелуфи А., Сергеев П.В. Перспективы освоения соленых углей Украины. Донецк : ДонГТУ, УКЦентр, 1998. 96с.
5. Круть А.А., Дунаевская Н.И. Проблемы соленого угля Украины. *Вісн. НАН України*. 2015. № 6. С. 55-60.

INVESTIGATION OF THE GASIFICATION PROCESS OF SALTED COAL IN UKRAINE

*Pinchuk Valeriia, Doctor of Technical Sciences,
Chemerynskyi Mykhailo, Candidate of Engineering Sciences, Tutova Olena (Dnipro University of Technology)*

The work carried out studies of the gasification process of salted coal and investigated the effect of an increased content of alkaline components on environmental indicators. The main parameters of gasification and patterns of release of these harmful components during the gasification process, depending on the degree of salinity of coal, have been determined.

Key words: salted coal, gasification, oxidizer, generator gas, ecology

УДК 543.657.5: (083.76)

РОЗРОБКА МАЛОВІДХОДНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ БУРОГО ВУГІЛЛЯ

П.П. Карножицький¹, П.В. Карножицький², Maryna Zhylyna³

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 Карножицький Павло Володимирович, доцент кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива», e-mail: lab.vtii@gmail.com

Institute of Agricultural Resources and Economics, Stende Research Centre, „Dizstende”, Dizstende, Libagu parish, Talsu County, LV-3258, Latvia.

³ Maryna Zhylyna, researcher, e-mail: maryna.zhylyna@gmail.com

Продемонстровано можливість створення безвідходної технології переробки українського землистого бурого вугілля із застосуванням гідрокавітаційної установки. Надано коротку характеристику отриманих продуктів.

Ключові слова: буре вугілля, гідрокавітація, гумати.

Величезні запаси бурого вугілля України з 2000 року практично не використовуються [1]. Для відновлення зацікавлення до цієї сировини, на наш погляд, необхідні як пошук нових видів використання вугілля, так і створення нових ефективних технологій його переробки.

Українське буре вугілля відрізняється значною зольністю, рівень якої досягає 30-45 % на суху масу та підвищеною вологістю, що сягає 60 %. Органічна складова вугілля сильно окиснена (вміст кисню на суху масу перевищує 20 %). Це суттєво знижує цінність вугілля як енергетичного палива. В той же час, гумусові кислоти (в основному – гумінові) успішно застосовуються в сільському господарстві та багатьох галузях промисловості складають більшу частину (до 80 %) органічної маси вугілля (до 80 %).

Це дозволяє розглядати українське вугілля перспективними при використанні в якості хімічної сировини для отримання різноманітних продуктів: від стимуляторів зросту рослин – до медичних препаратів. В той же час при створенні нових технологій переробки вугілля необхідно враховувати можливість використання всіх компонентів вугілля, включаючи залишкове вугілля та мінеральну складову.

Сучасні механічні методи впливу на вугільні частинки дозволяють створювати високопродуктивні процеси переробки. Для землистого бурого вугілля України найбільший інтерес в цьому напрямку представляє, на наш погляд, гідрокавітаційний вплив на вугільні частинки в слабкому (до 1 %) лужному розчині[2]. Дія лугів забезпечує екстракт гумусових кислот у вигляді водорозчинних солей-гуматів, а кавітаційний вплив руйнує зростки вугільної речовини з мінеральною частиною, значно зменшує розміри вугільних частинок, що призводить до різкого збільшення поверхні контакту із лужним розчином. Слід відмітити, що яких-небудь механохімічних ефектів при цьому не спостерігається, та хімічна структура гумінових кислот, що виділяються, не змінюється.

Гідрокавітаційна обробка дозволяє протягом незначного часу забезпечити практично повне виділення гумінових кислот з органічної частини вугілля. Після обробки у водний розчин перейшло більш, ніж 85 % всіх гумінових кислот, що містяться у вугіллі. Окрім цього, за рахунок різниці в густині, відбувається концентрування значної частини мінеральної складової (піску) у вигляді подрібненої фракції, крупність частин якої не перебільшує 20 мкм. Залишкове вугілля, який також подрібнений до мікронного розміру, має реальну теплоту згоряння, хоч й відрізняється підвищеною зольністю (до 40 %).

Все це створює передумови для створення високопродуктивної маловідходної технології переробки українських бурого вугілля з отриманням цінних продуктів. Слід відмітити, що невеликі габарити гідрокавітаційної установки дозволяє використовувати її на місці видобутку вугілля, тим самим значно скоротив витрати на логістику.

Нами проводилися досліди з кавітаційної обробки бурого вугілля у водному розчині NaOH. Співвідношення твердих й рідких фаз складало: 1:5; 1:7.5; 1:10. Наробітки проводилися на дослідному стенді ППМаш НАН

України[3]. При кавітаційній обробці температура суміші досягала 38-40 °С. Час обробки не перебільшував 20 хв.

В результаті обробки нами були отримані водний розчин гуматів натрія з концентрацією останніх від 5.8 до 7.2 %. рНрозчину складав 9.8-10. Залишкове вугілля, елементний склад якого наведено в таблиці 1, та мінеральна частина дрібнодисперсного піску з вмістом SiO_2 84.9 %, Al_2O_3 – 2.61 %.

Таблиця 1.

Елементний склад залишкового вугілля, в % на суху бензолну масу.

H^{daf}	C^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}
7.02	71.38	0.1	4.23	17.27

Важливо відзначити, що порівняння інфрачервоних спектрів бурого вугілля до та після гідрокавітаційної обробки показало, що характер спектру суттєво не змінюється, що вказує на загальне збереження його структури.

Результати спектрометрії дозволяють зробити висновок про те, що при гідрокавітаційній обробці водовугільної пульпи відбувається механохімічна активація твердої фази з інтенсифікацією процесу екстракції гумінових кислот з бурого вугілля без зміни молекулярної структури гуматів.

Бібліографічний список

1. Собко Б.Е. Потенциальная роль бурого угля в энергетическом балансе страны / Б.Е. Собко, А.А. Шустов., А.П. Белов // Национальный горный университет, Интехпроект. – Днепр – 2018 – С. 42.
2. Suvorova, I., Kravchenko, O., Veligotskiy, D., & Goman, V. (2019). Theoretical Foundations of Optimising Processes in Energy Conversion Systems to Increase the Effectiveness and Ecological Safety of Their Functioning. *European Journal of Sustainable Development*, 8(5), 171.
3. 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. Днепропетровск: НПКВК "Триакон". 2013. № 5. С. 150–160.*

DEVELOPMENT OF A LOW-WASTE BROWN COAL PROCESSING TECHNOLOGY.

Pavlo P.Karnozhytskyi, PhD Candidate, Pavlo V.Karnozhytskyi, Assoc. Prof (NTU “KhPI”), Maryna Zhylina, Researcher (SRC „Dizzemes”)

The possibility of creating a waste-free technology for processing of Ukrainian brown coal using a hydrocavitation unit is demonstrated. A brief description of the obtained products is given.

Key words: brown coal, hydrocavitation, humates.

УДК 543.657.5: (083.76)

ПЕРСПЕКТИВИ НЕЕНЕРГЕТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ДНІПРОВСЬКОГО БАСЕЙНУ

П.П. Карножицький¹

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

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

Наведено можливі шляхи використання гумусових кислот бурого вугілля й їх солей в різних областях виробничої діяльності, від сільського господарства до медицини.

Ключові слова: буре вугілля, гумінові кислоти, фульвокислоти, сільське господарство, медицина.

Довгий час буре вугілля, світові запаси якого за даними Міжнародної Енергетичної Агенції (МЕА) на кінець 2020 року складають більше 4.9 трлн. т. [1], використався практично тільки в енергетичних цілях.

За останні роки відбувається значне розширення можливих галузей використання цієї сировини. Це викликано, насамперед, змінами в світовій енергетичній політиці, що направлені на обмеження викидів парникових газів, а також низькою калорійністю цього виду палива.

Україна має достатньо великі запаси бурого вугілля, розвідані запаси якого складають біля 2.6 млрд. т., а позабалансові запаси оцінюють в 570 млн. т [2, 3, 4]. На жаль, починаючи з 2000 року Дніпровське буровугільне родовище практично не розробляється через цілий ряд об'єктивних та суб'єктивних причин.

В той же час аналіз спеціальної літератури з питань використання бурого вугілля в якості хімічної сировини, показує, що інтерес, який проявляється в цьому напрямку, не є випадковим.

Комплексний підхід до використання цього вугілля дозволяє отримувати широкий клас хімічних продуктів, що можуть застосовуватися в найрізноманітніших галузях діяльності людини, в тому числі й медицини. Буре вугілля, перш за все, використовується сьогодні в якості сировини для отримання різноманітних органічних добрив і композицій на їх основі, а також стимуляторів росту рослин [5, 6]. Для України цей напрямок надактуальний. Окрім цього, з бурого вугілля можна виробляти структуроутворювачі ґрунтів, гірський віск, барвники, стабілізатори та розчинники бурових розчинів у нафто- й газовидобуванні, різноманітні матеріали для побутової хімії й хімічної технології, і так далі. Особливий інтерес являє собою можливість отримання різноманітних видів сорбентів, потреба в яких у світі росте з кожним роком.

Природним джерелам біологічно активних речовин для медичних цілей приділяється значна увага. Наприклад, добре відомо, що гумінові кислоти (ГК) з торфу та бурого вугілля мають значну біологічну активність (антиоксидантні, гепатопротекторні та інші властивості). При нових методах використання продуктів переробки з'являються нові можливості [7].

У той час як використання ГК у сільському господарстві є більш поширеним, фульвові кислоти (ФК) також вивчають на предмет їхнього позитивного впливу на ґрунти та сільськогосподарські культури. Гумінові речовини також мають довгу історію використання як складові інгредієнтів для косметики, пероїдних ванн, нутрицевтиків та кормових сумішей. ФК відіграють важливу роль і є потенційно протівірусними, протираковими, антиоксидантними та протизапальними, що робить їх цінною медичною

сировиною, цінними лікарськими речовинами та функціональними харчовими інгредієнтами [8]. Солі фульвокислот є особливо важливими як біологічно активні компоненти при обробці рослин гуміновими препаратами завдяки їхній рухливості [9].

Таким чином, найбільш цінним компонентом бурого вугілля при використанні його для отримання хімічних продуктів є гумінові речовини. До складу останніх входять перелічені вище гумінові та фульвові, а також гематомеланові кислоти. Гумінові речовини – це група природних поліфункціональних з'єднань, що не мають постійного хімічного складу, що утворюється з рослинних та мікробних залишків в результаті тривалого впливу живих організмів у сукупності з оточуючими факторами. На сьогоднішній день прийнято, що гумінові речовини представляють собою складні гетерогенні суміші полідисперсних матеріалів різноманітного складу, стійкі до біодеструкції. Не дивлячись на наявність різних моделей будови гумінових речовин (основного компонента гумінових речовин) загальним для більшості з них є наявність двох складових: каркасної (ароматичний вуглецевий скелет з функціональними кисневмісними групами – карбоксильними, гідроксильними та метоксильними та неупорядкованої периферійної складової, що включає в себе полісахаридні й поліпептидні та інші фрагменти).

Найбільш розповсюдженою є модель гіпотетичної молекули гумінових кислот, запропонована Кляйнхемпелем (рис. 1), що відображає складність та різноманіття складових структур [10].

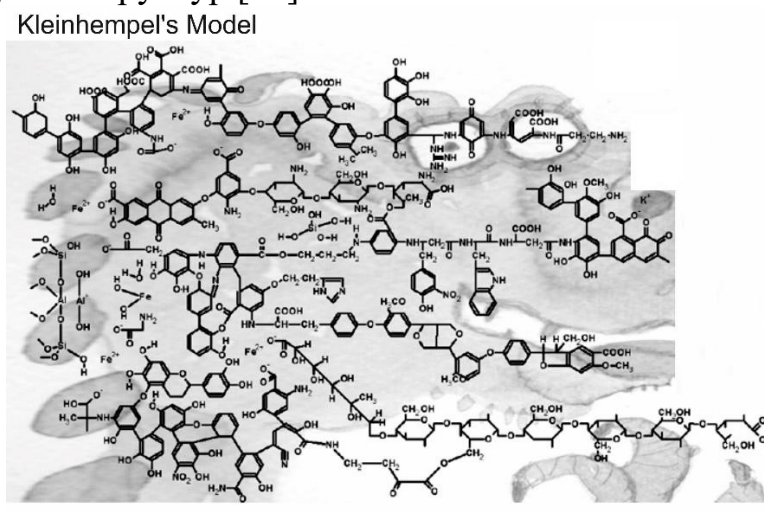


Рисунок 1. Модель Кляйнхемпеля.

Перелічені напрямки неенергетичного використання вугілля базується на здатності їх компонентів екстрагуватися різними розчинниками при низьких температурах. Відмова від застосування високих температур при екстракції забезпечує найбільшу збереженість природнього потенціалу вугілля, виключає термічне руйнування цільових продуктів – гумінових речовин, восків, смол і т.д. При цьому склад цільових органічних компонентів, що отримуються, може змінюватися в широкому діапазоні в залежності від природи вихідного вугілля, від розчинника та умов переробки.

Бібліографічний список

1. Новые перспективы нетопливного использования химического потенциала бурых и некондиционных углей / С.Д. Фазылов, Ж.Б. Сатпаева, О.А. Нуркенов и др. // Научное обозрение. Технические науки. 2016. № 4. С. 101-106.
2. Собко Б.Е. Потенциальная роль бурого угля в энергетическом балансе страны / Б.Е. Собко, А.А. Шустов., А.П. Белов // Национальный горный университет, Интехпроект. – Днепр. – 2018. – С. 42.
3. Дюжев, В., Сініцина, А., Карножицький, П., & Карножицький, П. (2022). Соціально-економічні, екологічні проблеми збільшення стандартів життєдіяльності населення із застосуванням інноваційних технологій очищення водних ресурсів на основі водорозчинних сорбентів отриманих з українського бурого вугілля. Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" (економічні науки), (4), 88–92.
4. Сініцина А. О. Олександрійське буре вугілля як джерело гумінових речовин / А. О. Сініцина, П. В. Карножицький // Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доп. 5-ї Міжнар. наук.-техн. конф., 14-15 квітня 2022 р. / Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т", Держ. п-во "Укр. держ. н.-д. вуглехім. ін-т (УХІН)" ; уклад. Д. В. Мірошниченко. – Харків: НТУ "ХПІ"; Тернопіль: Крок, 2022. – С. 39-43.
5. М. F. Fashutdinov, K. T. Arynov, A. B. Nurkeyeva, U. Berikova, M. T. Oshakbayev. New Kazakhstan brown coal-based humic fertilizers enriched with natural biactive substanes: production, properties and growth-promoting activit. № 4 (2020): Chemical Journal of Kazakhstan, pp. 113-118
6. Huculak-Mączka M. , Braun-Giwerska M. , Nieweś D. , Mulica M. , Hoffmann J. , Hoffmann K. Huculak-Mączka M. Torf i węgiel brunatny jako surowce do otrzymywania kwasów humusowych. Proceedings of ECOpole, Vol. 12, No. 2, 2018, pp. 499-505
7. Leonidovna, I. Khil'ko & Efimova, I. & Smirnova, O.. (2011). Antioxidant properties of humic acids from brown coal. Solid Fuel Chemistry. 45.
8. Huculak-Mączka, M., Hoffmann, J. & Hoffmann, K. Evaluation of the possibilities of using humic acids obtained from lignite in the production of commercial fertilizers. J Soils Sediments 18, 2868–2880 (2018).
9. Центральноукраїнський національний технічний університет. Наукові записки. – Вип.23. – Кропивницький: ЦНТУ, 2018 – 205 с.
10. Перминова И. В. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. 2008. № 1. С. 50—55.

Prospects for the non-energetic use of the Dnipro Basin's brown coal.

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

Possible ways of using lignite humic acids and their salts in various fields of production, from agriculture to medicine, are presented.

Keywords: brown coal, humic acids, fulvic acids, agriculture, medicine.

TRANSFER OF OPERATING COKE BATTERY TO LOADING WITH STAMPED CHARGE

Sergiy Kravchenko¹, Denis Miroshnichenko², Valentine Koval³, Mykhailo Soloviev¹, Artem Kogtin¹, Sergiy Abdullin¹, Olexander Grankin¹

¹State Institute for Designing Enterprises of Coke Oven and by-Product Plants, 61002, Sumska str. 60, Kharkiv, Ukraine, sa.kravchenko@giprokoks.com

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

³Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry, 61023, Vesnina str. 7, Kharkiv, Ukraine

It is known that the production of blast furnace coke using stamping technology allows the use of a large amount of cheap gas coal without reducing the quality of the blast furnace coke obtained. However, despite the fact that this coking technology has been used for a long time, the literature data as per the effect of increasing density on coke quality parameters are very scarce and outdated. Furthermore, the findings in these articles are sometimes contradictory.

Taking into account the above, the purpose of the study was to verify the appropriate cost-effectiveness and efficiency of coke production while optimizing the consumption of scarce raw materials, which would allow optimizing production in the conditions of an operating coke chemical enterprise.

The article describes the main technical solutions for transferring the operating coke battery from the technology of loading coking chambers by gravity to the technology of loading stamped coal cake and gives the results of the reconstructed coke battery. This project was developed and implemented by the companies SE GIPROKOKS and HuDe.

It is shown that during the control observation period (19 months) of the enterprise's operation, the mechanical strength of coke M_{25} increased from 85.2 to 87.4% on average; the coke strength after reaction CSR - from 48.9 to 53.9%; at the same time, the index M_{10} was decreased from 8.0 to 5.9%; and CRI - from 38.0 to 37.2%, respectively, when working with the stamping technology compared to operation with the gravity method technology. Also, coke obtained using the charge stamping method is characterized by lower values of ash content and total sulfur content.

Keywords: *Coke battery; stamping technology; gravity method; compaction; coal cake*

1. Introduction

The problem of coke quality changes the key role in the operation of blast furnaces - the main recipient and consumer of coke. That is why the key role is currently assigned to coke quality parameters evaluated by the NSC (Nippon Steel Corporation) method, i.e. CRI (coke reactivity index) and CSR (coke strength after reaction) [1,2,3].

As a result of the cooperation of SE GIPROKOKS with the leading German manufacturer of coke machines and equipment, a unique project was elaborated to retrofit an operating coke battery, initially designed for gravity charging, with technological equipment that realizes the loading of stamped coal cake.

It is known that the technology of stamping (compaction) of coal charge allows to significantly reducing the proportion of well-caking coal in the charge. For the traditional coking process (coke ovens with gravity loading), it is necessary to use at

least 65% of well-caking coal in the charge. When coking the stamped charge, this indicator is reduced by approximately half.

The purpose of the project elaboration of the coal charge stamping technology for the complex of coke batteries, which were not originally designed for loading the stamped charge, is the possibility of obtaining higher quality coke on these batteries, even when using lower quality coals.

2. Methods and materials

2.1 Raw materials

During the specified period (19 months), the production charge, which was loaded by the traditional gravity method, included 5 gas-type coal concentrates, 9 fatty-type coal concentrates, 15 coking-type coals, and 4 lean-type coals. During the same period, the stamped charge included up to 4 gas-type coal concentrates, 8 fatty-type coals, 11 coking coals, and 4 lean-type coals. The component composition is formed according to the supply contracts of the enterprise.

Gravity and stamped charges differ significantly in terms of their quality composition. Thus, the gas coal content of the gravity charge ranged from 20.17 to 32.70%; fat coals - from 14.50 to 30.00%; coking coals - from 20.10 to 49.10%; lean coals - from 3.91 to 19.20%. Instead, we can observe a significant increase in the content of gas coals in the stamped charge - from 54.0 to 63.5%; the content of lean coals was also increased from 4.82 to 24.60%; at the same time, the content of well-caking coals was decreased - fatty coals from 11.48 to 20.3% and coking coals - from 0 to 20.15%.

2.2. Methods

For the elaboration of the project, a model of a heavy-duty oven was chosen, which, on the one hand, has the best indicator in terms of the ratio of investment to productivity, but on the other hand, requires non-standard solutions or the method of stamping and loading coal cakes.

The preparation of a coal cake with a height of more than 6.5 meters and a width of 415 mm is a complex technological task. New technical solutions were adopted in the design of coking machines, which were revised during the start-up and adjustment works. The main device for preparing a stamped coal cake is a stamping trolley mechanism provided with falling rods with stamping hammers. This mechanism has special requirements. On the one hand, to ensure the stability of the coal cake, the mechanism must provide sufficient stamping energy and, accordingly, have an increased weight of stamping hammers compared to existing analogues. On the other hand, the mechanism must provide a high speed of raising the stamping rods, which allows to fit into the cyclogram of preparation and loading of the coke oven.

As a result, the task of preparing a coal cake was successfully solved during the elaboration of this project.

To solve the complex task of ensuring the loading of coal cake into the chambers, taking into account their current condition, a unique system was developed together with specialists from HuDe (Germany), which allows, without manual readjustment of the mechanisms of the loading machine, to automatically adapt the height and slope of the landing tray according to geometric characteristics of each

chamber separately. The parameters are recorded in the machine's memory and are automatically set when the next coke chamber is selected for operation.

3. Results and Discussion

Tables 1 and 2 represent technological properties, strength indicators, as well as indicators CSR and CRI of coke produced from top and stamped coal charges.

Table 1

Technological properties, strength indicators and indicators of reactivity of cokes from top coal charge

Value	Proximate analysis, %		Mechanical strength		Reactivity and strength after reaction, %	
	A ^d	S _t ^d	M ₂₅	M ₁₀	CSR	CRI
Maximum	12,4	0,7	86,5	8,4	52,2	40,0
Minimal	11,2	0,4	84,0	7,8	46,6	36,0
Average	11,6	0,5	85,2	8,0	48,9	38,0

Table 2

Technological properties, strength indicators and indicators of reactivity of cokes from stamped coal charge

Value	Proximate analysis, %		Mechanical strength		Reactivity and strength after reaction, %	
	Ad	Std	M25	M10	CSR	CRI
Maximum	12,0	0,5	89,3	6,9	58,1	39,3
Minimal	10,5	0,4	85,5	5,5	49,3	36,0
Average	11,3	0,4	87,4	5,9	53,9	37,8

Analyzing the data of Tables 1 and 2, it is evident to conclude about a significant improvement of all investigated quality indicators of coke obtained using the charge stamping method compared to the top charging one. Thus, the mechanical strength M25 was increased by an average of 2.2%, and CSR – by 5.0%, while the average indicators M10 and CRI, on the contrary, were decreased by 2.01 and 0.2%, respectively. Also, coke produced using the stamp charging method is characterized by lower values of ash content (0.3%) and total sulfur content (0.1%).

The positive effect of using stamping technology (in relation to gravity one) was observed in [4]. Tests were conducted for three types of coal blends. Coke produced from stamped coal blends was characterized by a higher value of the CSR index and a lower value of the CRI index. Other researchers [5] found that coke obtained using the stamping technology was characterized by a similar value of the CRI index and a higher CSR index.

As for the coke quality parameter M10, there is general agreement that it is improved with compaction of the coal charge [6, 7], while for M40 the authors conclude that stamping of the coal charge (i.e., increasing its density) in some cases improves the quality of coke [7], and in some it does not improve or may even worsen the quality [6].

4. Conclusions

SE GIPROKOKS and the HuDe company have elaborated and implemented the project to transfer the operating coke battery from the gravity method of coke ovens charging to the technology of stamped coal cake loading. The adopted decisions made it possible to implement the project with maximum preservation of the existing infrastructure and a minimum set of additional facilities. At the same time, the possibility of operation using coke battery top loading according to the traditional technology is preserved, in case of changes in the conditions of the raw material base for coking.

In the process of engineering and implementation, a number of new technical solutions were implemented, which allow to ensure stable and successful operation of the equipment and structures of the coke battery and the adjacent infrastructure.

The height of the coking chamber is 7 meters with an average width of 480 mm, making this project unique for modern stamping technology on a global scale.

The use of stamping technology made it possible to increase the content of low-caking highly-volatile coals (G, GZh, GZhP) from about 25% to 70% (compared with the technology of the gravity method of loading).

The stamp charging technology provides high-quality blast furnace coke with the use of up to 70% gas and low-caking coals in the coal blend. At the same time, the quality of the produced metallurgical coke is improved in comparison with the coke obtained by the traditional technology. Thus, the mechanical strength M25 was increased by an average of 2.2%, and index CSR by 5.0%, while the average parameters M10 and CRI, on the contrary, were decreased by 2.01 and 0.2% respectively. Also, coke obtained using the charge stamping method is characterized by lower values of ash content (0.3%) and total sulfur content (0.1%).

Similar projects for transfer of operating coke batteries can be implemented on existing coke batteries to improve the quality indicators of produced coke and to significantly increase the economic performance of coke enterprises.

References

1. Li K., Khanna R., Zhang J., Liu Z., Sahajwalla V., Yang T., Deven K. The evolution of structural order, microstructure and mineral matter of metallurgical coke in a blast furnace: A review. *Fuel* 2014, 133, 194.
2. Tiwari H.P., Haldar S.K., Das A., Mishra P., Kumar A., Khattri P. Potential Use of High Ash Indian Medium Coking Coal in Stamp Charged Coke Making. *International Journal of Coal Preparation and Utilization* 2017, 39, 101.
3. Nag D., Haldar S.K., Choudhary P.K., Banerjee P.K. Prediction of Coke CSR from Ash Chemistry of Coal Blend. *International Journal of Coal Preparation and Utilization* 2009, 29, 243.

4. Meng Q., Wang Q. Achievements of cokemaking industry and their supports to iron and Steel industry in China. In Proceedings of the 6th ICSTI, Rio de Janeiro, Brazil, 14–18 October 2012; p. 520.
5. Zhang, Y., Bai J., Xu J., Zhong X., Zhao Z., Liu H. Effects of stamp-charging coke making on strength and high temperature thermal properties of coke. Journal of Environmental Sciences. 2013. Vol. 25. P. 190.
6. Janta F. Experience in determining the functional dependence of coke quality indicators on the method of filling coke chambers and density. Koks Smoła Gaz. 1965. Vol.10. P.225. (In Polish)
7. Byrtus F., Foerster A. Research on the use of high compaction of coal charge for the production of metallurgical coke. Works Inst. Metall. Gliw. 1952. Vol. 4. P. 213. (In Polish)

УДК 622.79

ПІДСУШКА ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ ЗІ ЗАСТОСУВАННЯМ ДИМОВИХ ГАЗІВ АБО ВІДПРАЦЬОВАНОГО ПАРУ

С.О. Кравченко, В.М. Фоміна, С.В. Чаплянко

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «ДЕРЖАВНИЙ ІНСТИТУТ ПО ПРОЕКТУВАННЮ ПІДПРИЄМСТВ КОКСОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ» (ДП «ГИПРОКОКС»), 61002, м. Харків, вул. Сумська 60, Україна

¹ *Кравченко Сергій Олександрович, канд. техн. наук, в.о.директора, e-mail: main@giprokoks.com*

² *Фоміна Віра Михайлівна, начальник групи вугільного відділу, e-mail: uo.gpk.ua@gmail.com*

³ *Чаплянко Світлана Володимирівна, канд. техн. наук, с.н.с., учений секретар, e-mail: chaplianko_sv@ukr.net*

Розглянуто процеси та розроблено технологічні схеми (за заданими вихідними вимогами) підсушки вугільної шихти із використанням барабанних сушарок при застосуванні тепла продуктів горіння коксового газу з додаванням димових газів із борова димової труби коксової батареї та паротрубних сушарок при застосуванні тепла відпрацьованої водяної пари після турбогенераторів установок сухого гасіння коксу.

Ключові слова: *димові гази, відпрацьована пара, підсушка вугільної шихти, сушарка*

Впровадження нових техніко-технологічних рішень та інноваційних технологій є запорукою розвитку промислових підприємств. У коксохімічній галузі промисловості підвищення енергоефективності процесів має особливу важливість: скорочення споживання енергії і природних ресурсів, зменшення впливу на довкілля, підтримка боротьби зі зміною клімату. Тому лідери галузі приділяють питанням енергоефективності окрему увагу [1].

ДП «ГИПРОКОКС» розробляє, удосконалює і впроваджує новітні технології та сучасне обладнання, що забезпечують підвищення ефективності діяльності коксохімічних виробництв [2-4].

У даній роботі досліджено методи й технології зниження вологості та підвищення щільності завантаження вугільної шихти для коксування, які дозволяють підвищити якість коксу та продуктивність коксових батарей (надалі

КБ) при зниженні енергетичних витрат, зменшенні кількості стічних вод і парогазових продуктів коксування.

Метою роботи є розробка технологічних схем підсушки вугільної шихти до 5,5 % вологості із використанням барабанних сушарок при застосуванні тепла продуктів горіння коксового газу з додаванням димових газів із борова димової труби КБ та паротрубних барабанних сушарок при застосуванні тепла відпрацьованої водяної пари після турбогенераторів установок сухого гасіння коксу (надалі УСГК).

Основні вихідні вимоги:

- продуктивність КБ - 930000 т/рік сухого валового коксу;
- потреба КБ у сухій шихті - 191600 кг/год;
- потреба сушильного відділення у шихті вологістю 10,5 % - 214078 кг/год;
- крупність шихти - від 75 до 80 % класу 0-3 мм.

За основу взято широко поширений процес підсушування шихти за способом *Coal Moisture Control* [5].

У процесі виконання роботи:

- розраховано матеріальний і тепловий баланси двох процесів сушіння;
- визначено основні конструктивні розміри сушарок;
- визначено основні допоміжні пристрої технологічного процесу сушіння (для сушіння в барабанних сушарках: теплогенератори безфутерувальні, вентилятори подачі повітря, димососи газів від сушарок барабанних, пиловловлювачі першого ступеня очищення та рукавні фільтри другого ступеню очищення, дозатори безперервної дії; для сушіння в паротрубних сушарках: теплообмінники кожухотрубні для підігріву зовнішнього повітря, вентилятори подачі повітря, димососи для відпрацьованого сушильного агента, циклофільтри трьох ступенів очищення, дозатори безперервної дії);
- розроблено технологічні схеми підсушування шихти для обох варіантів;
- визначено економічну ефективність обох процесів.

Враховуючи, що економічна складова найчастіше є вирішальною при виборі впровадження процесів і технологій слід зазначити, що економічні показники використання пари як вторинного ресурсу дають підстави не сумніватися у вигідності застосування саме цього виду теплоносія: термін окупності сушильного відділення у варіанті з використанням паротрубних сушарок становить 2,9 роки. Вартість капітальних витрат на будівництво такого сушильного відділення менша, відносно барабанних сушарок при застосуванні продуктів горіння коксового газу з додаванням димових газів, оскільки:

- замість прямого коксового газу в якості теплоносія використовується дешева відпрацьована водяна пара котельної УСГК;
- не застосовуються теплогенератори безфутерувальні;
- знижується об'єм відпрацьованого сушильного агента, що відсмоктується на очищення, та, відповідно, спрощується схема очищення паропилоповітряних сумішей;
- простіше та дешевше обслуговування основних вузлів сушильного відділення.

У подальшому результати роботи враховуватимуться при виборі оптимальних технологій підсушки шихти та використовуватимуться у проектах ДП «ГИПРОКОКС» із врахуванням умов конкретних промислових об'єктів.

Бібліографічний список

- 1 МЕТІНВЕСТ ЗВІТ ЗІ СТАЛОГО РОЗВИТКУ 2020 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: Metinvest_2020_SR-Ukr-Web-Підвищення-енергоефективності.pdf
- 2 Кравченко С.О. Утилізація надлишкового газу УСГК / С.О. Кравченко, Д.В. Мірошніченко // *Вуглехімічний журнал*. – 2023. – № 2. – С. 3-8. DOI: 10.31081/1681-309X-2023-0-2-3-9
- 3 Кравченко С.О. Ефективність встановлення субекономізера у котельні УСГК / С.О. Кравченко, С.В. Чаплянко, А.О. Волошин, С.О. Ларін // *Вуглехімічний журнал*. – 2023. – № 4. – С. 3-6. DOI: 10.31081/1681-309X-2023-0-4-3-6
- 4 Кравченко С.О. Ефективність виконання сатуратора з нержавіючої сталі // С.О. Кравченко, С.В. Чаплянко, С.В. Сухорукова, А.В. Рогожин, А.А. Когтін // *Вуглехімічний журнал*. – 2023. – № 5. – С. 33-37. DOI: 10.31081/1681-309X-2023-0-5-33-37
- 5 Еремін А.Я. Особенности использования вторичных энергоресурсов коксохимического производства при реализации технологии подсушки шихты перед коксованием // А.Я. Еремін, Н.В. Загайнов, С.Г. Стахеев // *Черная металлургия*. – 2017. – № 6. – С. 17-21.

DRYING OF COAL BLEND USING WASTE GASES OR SPENT STEAM

Kravchenko Serhiy, PhD in Technical Sciences, Fomina Vera, Chaplianko Svetlana, PhD in Technical Sciences, senior researcher (STATE ENTERPRISE "STATE INSTITUTE FOR DESIGNING ENTERPRISES OF COKE OVEN AND BY-PRODUCT PLANTS" (SE "GIPROKOKS"))

Processes were considered and process diagrams were developed (according to the given initial requirements) for drying coal blend using drum dryers and the heat of coke gas combustion products with the addition of waste gases from the waste heat flue of the coke battery and steam-turbine dryers when applying the heat of spent steam after turbogenerators of coke dry cooling plants.

Keywords: waste gases, spent steam, coal blend drying, dryer.

УДК 622.648.24

УТИЛІЗАЦІЯ КОКСОВОГО ДРІБНЯКУ І ШЛАМУ БРИКЕТУВАННЯМ ІЗ ЗВ'ЯЗУЮЧОЮ РЕЧОВИНОЮ

Д.В. Сагалай¹, Д.В. Мірошніченко²

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

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

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

У статті розглянуто технології та схеми проектних рішень щодо кваліфікованої утилізації дрібних відходів коксової продукції та перетворення їх на високоліквідну товарну продукцію. Проведено огляд сучасних способів «холодного» брикетування на водорозчинних зв'язуючих – лігносульфонаті, рідкому склі, карбамідоформальдегідній смолі та ін.

Запропоновано принципову технологічну схему одержання класу 5–10 мм з коксового дрібняку та коксобрикетів для феросплавних та доменних печей. Сформовано основні технологічні вимоги до якості вуглецевих відновників.

Ключові слова: коксовий дрібняк, шихта, зв'язуюче, коксобрикет, термообробка.

Питання раціонального використання коксових шламів, пилу аспіраційних установок і коксового дрібняку особливу актуальність набувають в умовах повсюдного погіршення сировинної бази і особливо дефіциту коксівного вугілля, що призводить до погіршення показників як виходу коксу, так і його якості. Подібний стан вугільної сировинної бази має тривалу перспективу. Тому, для коксохімічних заводів проблема безвідходності, раціональної утилізації дрібної продукції виробництва доменного коксу набуває особливої актуальності. Хоча збут коксового дрібняку і не становить труднощів, проте він реалізується за низькою ціною, порівняно з горіхом і доменним коксом. Тож у ринкових умовах також є актуальною переробка коксового дрібняку на більш дорогі продукти [1-5].

Раціонально використовувати коксовий дрібняк можна двома шляхами:

– тонким подрібненням класу менше 1,0 мм та його подачею в шихту як присадкового пісного компонента;

– брикетуванням з отриманням феросплавних або доменних брикетів.

В даний час склалися наступні вихідні вимоги до якості вуглецевих відновників для феросплавів (табл. 1).

Найважливішою складовою шихти для виробництва брикетів є зв'язуюча речовина. Протягом тривалого часу в якості зв'язуючого для брикетування вугілля застосовувався кам'яновугільний пек. Основними зв'язуючими речовинами стали нафтові бітуми з температурою розм'якшення 45–70 °С. «холодним». Для зміцнення нагрівається лише брикет до невисокої температури 120–300°C [6].

Найбільший інтерес становлять зв'язуючі на основі натрієвої солі карбоксилметилцелюлози, карбамідоформальдегідних смол, а також лігносульфонату (ЛСТ) – великотоннажний відхід целюлозно-паперової промисловості та меляси. Це великотоннажні продукти, що забезпечують високі У шихті для брикетування в якості зв'язуючих речовин можуть бути використані рідкі та тверді продукти як самостійно, так і у вигляді сумішей з лігносульфонатом та мелясою: кисла смола, СТУР (смола важка для дорожнього будівництва). З неорганічних речовин представляє інтерес використання рідкого скла.

Технологічні вимоги до якості вуглецевих відновників

Показник	Допустимі межі
1. Гранулометричний склад, мм	5–20
кл +20 мм	не більше 5%
кл –5 мм	не більше 5%
2. Технічний аналіз, %	
Зольність, %	10–15
Вихід летких речовин, %	2,5–5,0
Вміст вуглецю, %	80–87,5
3. Реакційна спроможність по CO_2 , $\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{с}$	3–10
4. Питомий електроопір, $\text{Ом}\cdot\text{см}$	Нижня межа не менше 3,5 Верхня – не обмежується
Структурна міцність, %	не менше 70

У коксобрикетах для феросплавного та доменного виробництва має бути максимально можливий вміст вуглецю і найважливішим показником їх якості є питомий електроопір. Коксовий дрібняк відповідає даним критеріям і може бути використовуваним в якості сировини у виробництві коксобрикетів.

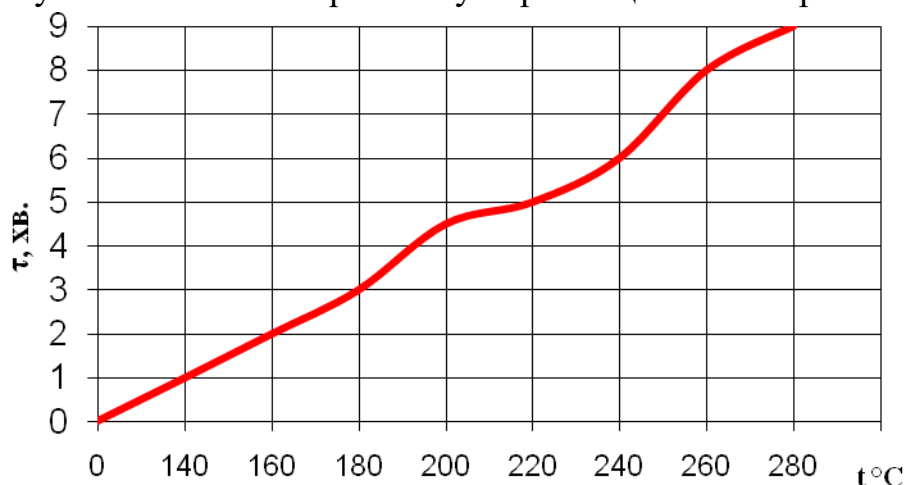


Рисунок 1 – Зростання температури на поверхні сирого брикету при термообробці газом за температури 300°C.

Для отримання міцних і вологостійких брикетів температура на поверхні при їх термообробці повинна дорівнювати 300°C, а всередині – 170°C. Для визначення часу нагріву до зазначених температур були проведені досліди з термообробки брикетів вуглекислим газом з температурою 300, 380 та 480°C. На поверхні брикетів температура зростає лінійно і дуже швидко – вже за 10 хв. вона дорівнює температурі теплоносія 300°C (рис. 1).

На рис. 2 наведено залежність підйому температури в центрі брикету від часу при температурі теплоносія 300, 380 та 480°C. При температурі теплоносія 300-380 °C на кривих є перегин і рівна ділянка, коли брикет втрачає вологу. При температурі теплоносія 480°C вже йде рівне підвищення температури в

центрі брикету. Температура 170°C у центрі брикету досягається за 12 хв. при температурі теплоносія 300-380°C.

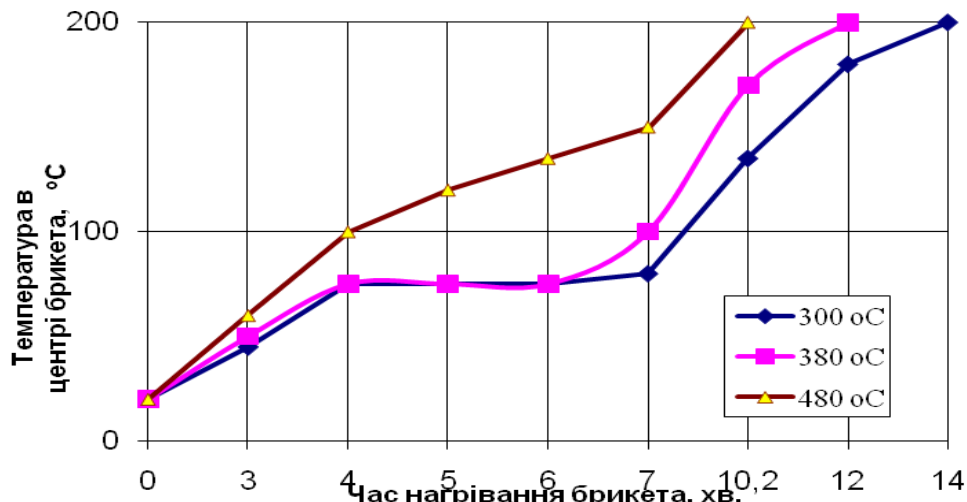


Рисунок 2 – Залежність підвищення температури в центрі брикету від часу нагрівання газоподібним теплоносієм.

Згідно [7] ТЛЗ ДП «УХІН» та розробленим ДП «ГИПРОКОКС» на рис. 3 надано принципову технологічну схему отримання коксового горішка кл 10–5 мм та брикетів з коксового дрібняку.

Технологічна схема брикетування коксового дрібняку має передбачати такі технологічні операції:

- прийом та дозування вихідного коксового дрібняку;
- сушіння вихідного коксового дрібняку до вологості 5-7%;
- розсів та виділення матеріалу, що брикетується – класу 0–5 мм;
- виділення класу 5–10 мм із підсушеного коксового дріб'язку, що є товарним продуктом (феросплавний коксик);
- ретельне змішування класу 0-5 мм зі зв'язуючим;
- брикетування суміші;
- термообробка брикетів та відсів дрібних класів;
- очищення газу – теплоносія (двостадійна – суха та мокра).

В якості вихідного матеріалу для брикетування можуть бути:

1. Заводський коксовий дрібняк класу 0-5 мм.
2. Суміш коксового дрібняку з вугіллям, вапном, або іншими матеріалами, що утилізуються. Добавка крейди, вапна служить для зв'язування сірки.

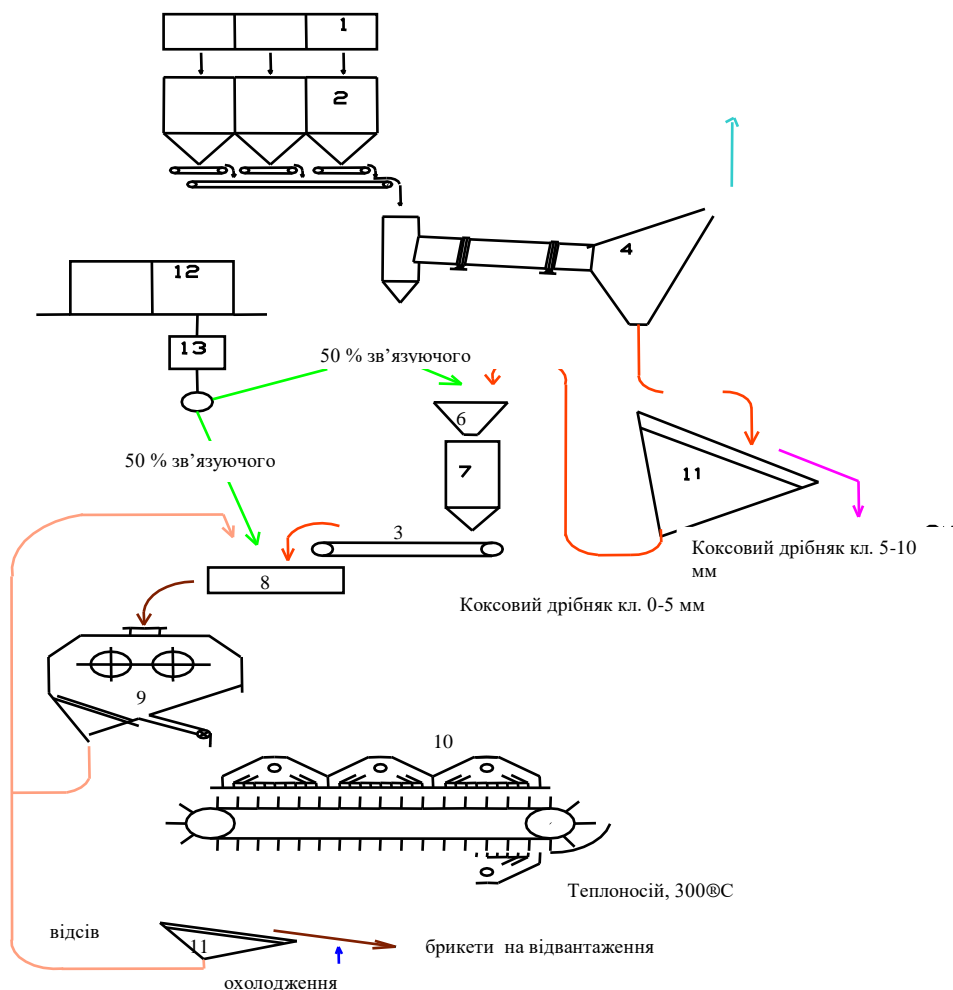


Рис.4 Принципова технологічна схема отримання коксового горішка класу 5-10 мм та брикетів: 1-конвеєр, 2-бункери, 3-конвеєр, 4-сушильний барабан, 5-розподільник зв'язуючого, 6-дробарка, 7-бункер, 8-змішувач, 9-прес, 10-апарат термообробки брикетів, 11-грохот, 12-бак, 13-витратний бак зв'язуючого.

В цілому установка брикетування коксового дрібняку є також і природозахисним заходом, який дозволяє утилізувати та не допускати розповсюдження коксовугільного пилу і шламів від різних об'єктів коксохімічного виробництва (КХВ), а також отримати при цьому товарну продукцію зі значним економічним ефектом.

Бібліографічний список

1. Білецький В. С., Олійник Т. А., Смирнов В. О., Скляр Л. В. Техніка та технологія збагачення корисних копалин. Частина III. Заклучні процеси. – Кривий Ріг: Криворізький національний університет. 2019. — 232 с.
2. Бочка, В. В. Деякі особливості брикетування в металургії / В. В. Бочка, В. М. Серветник, В. В. Кривенко // Университетская наука-2012 : в 3 т. / ред. : тез. докл. міжнар. науч.-техн. конф. (Маріуполь, 24-27 квітня 2012 р.) / ПГТУ. – Маріуполь, 2012. – Т. 1. – С. 40–41
3. Ковалёв Д.А. Теоретические основы производства кускованного сырья / [Д. А. Ковалёв, Н. Д. Ванюкова, М. М. Бойко та ін.]. – Днепропетровск: ИМА-пресс, 2011, 2011. – 476 с

4. Охотський В. Б. Теорія металургійних процесів / В. Б. Охотський, О. Л. Костюлов. – Київ: ІЗМН, 1997. – 512 с.

5. Khaidukov V. P. Production and use of ferruginous lime / V. P. Khaidukov, A. A. Antsiferov. // Steel. – 2011. – №10. – С. 834–837.

6. Федоров Н.Н., Катрушенко В.А. Комплексна оцінка властивостей вуглецевмісних протипригарних добавок для піщано-бентонітових формувальних сумішей. Литвометалургія. Матеріали V міжнародної науково-технічної конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» - Київ, НТУУ «КПІ». – 2013. - С. 110-111.

7. ТЛЗ ДП «УХІН» по брикетуванню коксового дрібняку.

DISPOSAL OF COKE SMALLS AND SLUDGE BY BRIQUETTING WITH A BINDING SUBSTANCE

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

The article discusses technologies and design solutions for the qualified utilization of small waste from coke production and their conversion into high-liquid commodity products. A review of modern methods of "cold" briquetting using water-soluble binders such as lignosulfonate, liquid glass, urea-formaldehyde resin, etc., is conducted. A fundamental technological scheme for obtaining a class of 5-10 mm from coke fines and coke briquettes for ferroalloy and blast furnaces is proposed. The main technological requirements for the quality of carbon reductants are formulated.

Keywords: coke fines, charge, binder, coke briquette, heat treatment.

УДК 669.74

ВПЛИВ СИРОВИННИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОКСУ

К.О. Шмельцер¹, М.В Кормер², Д.В. Мірошніченко³, Д.В. Сагалай⁴

Навчально-науковий технологічний інститут Державного університету економіки і технологій, 50006 м. Кривий Ріг, вул. Степана Тільги, 5, Україна

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

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

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

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

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

Вивчено вплив сировинних факторів (компонентний склад шихт, петрографічні характеристики, показники технічного, пластометричного аналізів, гранулометричний склад) та технологічних чинників (період коксування, температура процесу) на сорбційні властивості карбонізованого продукту – коксу.

На підставі результатів досліджень показано, що такі характеристики коксу як низька вологість, невисока зольність, мінімальний вихід летких речовин, розвинена система пор та невисока вартість роблять його використання в якості сорбенту перспективним та економічно обґрунтованим. Отримані залежності для прогнозування сорбційної ємності по

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

Ключові слова: вуглецеві адсорбенти, коксовий сорбент, сорбційна ємність, адсорбційна активність, активація.

В роботі використовувалися стандартизовані методи вивчення технологічних властивостей вугілля та вугільних шихт (визначення гранулометричного складу, технічного аналізу, петрографічного аналізу), а також – спеціальні методики для визначення сорбційної ємності (по лугу та кислоті) та адсорбційної активності (по йоду та метиловому блакитному). Для дослідження використовували вугільні шихти різного компонентного складу зі збільшеним вмістом вугілля газової групи (табл.1). Метою дослідження є 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 коксового дріб'язку [1,2]. На рисунках 1-6 представлені графічні залежності сорбційної ємності по лугу і кислоті від виходу летких речовин шихти, коксу та від вмісту вітриніту. На рис. 7-12 наведено графічні залежності впливу адсорбційної активності по метиленовому блакитному, по йоду від виходу летких речовин шихти, коксу та від вмісту вітриніту.

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	-	-

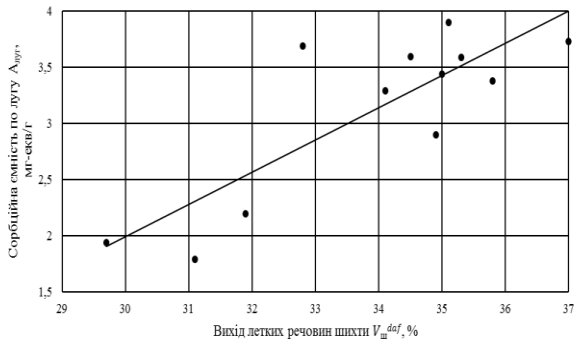


Рис. 1 – Залежність сорбційної ємності по лугу від виходу летких речовин шихти

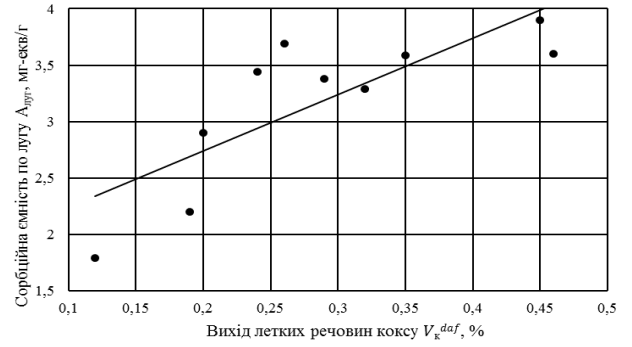


Рис. 2 – Залежність сорбційної ємності по лугу від виходу летких речовин коксу

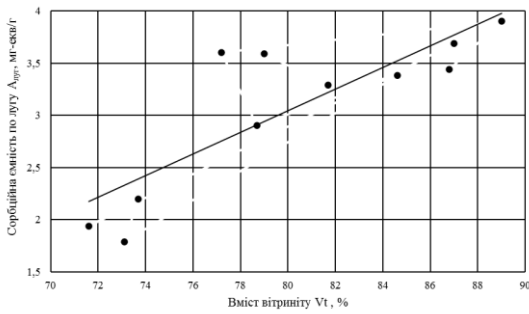


Рис. 3 – Залежність сорбційної ємності по лугу від вмісту вітриніту

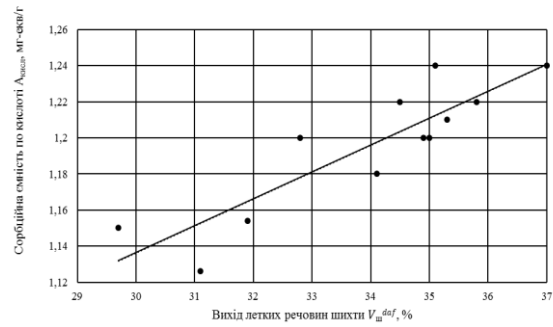


Рис. 4 – Залежність сорбційної ємності по кислоті від виходу летких речовин шихти

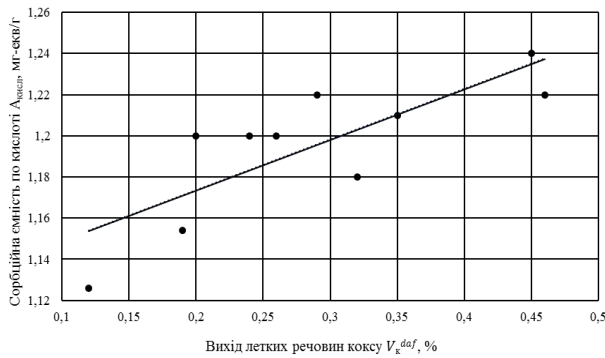


Рис. 5 – Залежність сорбційної ємності по кислоті від виходу летких речовин коксу

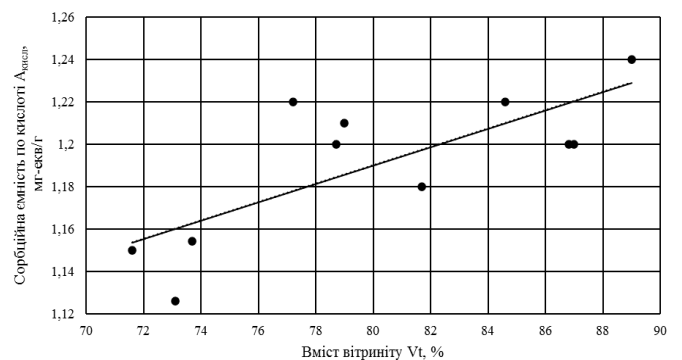


Рис. 6 – Залежність сорбційної ємності по кислоті від вмісту вітриніту

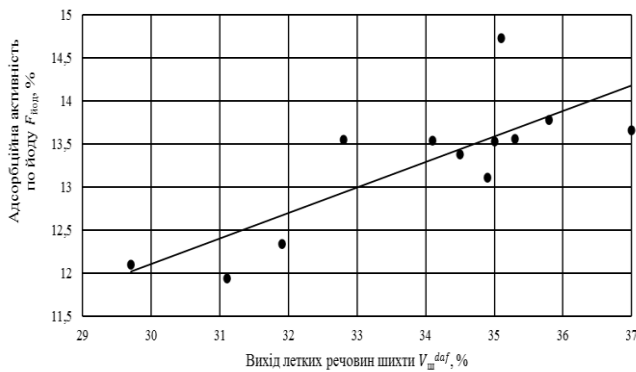


Рис. 7 – Залежність адсорбційної активності по йоду від виходу летких речовин шихти

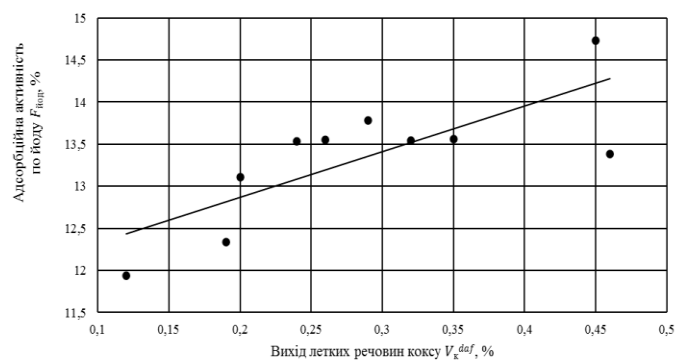


Рис. 8 – Залежність адсорбційної активності по йоду від виходу летких речовин коксу

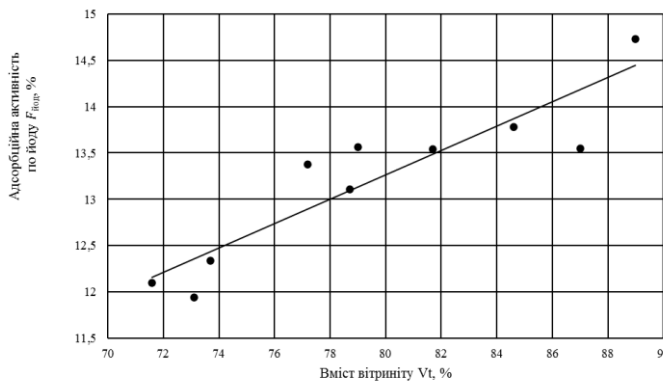


Рис. 9 – Залежність адсорбційної активності по йоду від вмісту вітриніту

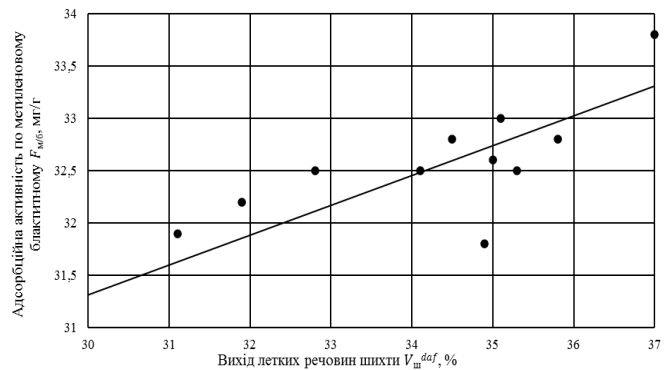


Рис. 10 – Залежність адсорбційної активності по метиленовому блакитному від виходу легких речовин шихти

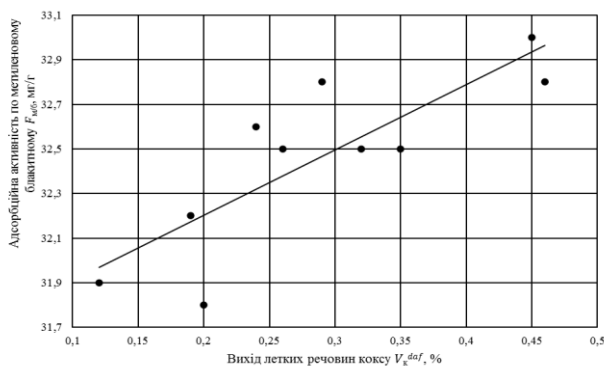


Рис. 11 – Залежність адсорбційної активності по метиленовому блакитному від виходу легких речовин коксу

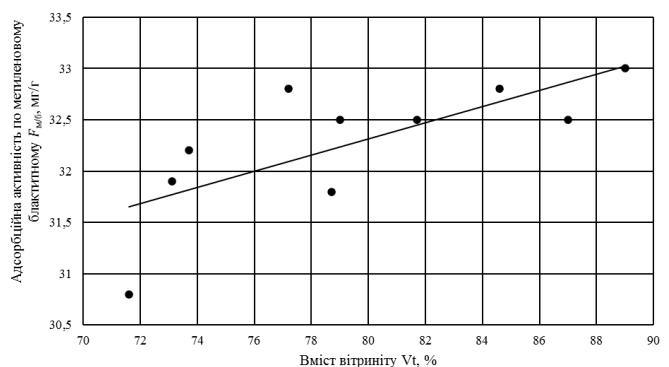


Рис. 12 – Залежність адсорбційної активності по метиленовому блакитному від вмісту вітриніту

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

На підставі обробки експериментальних даних за допомогою методів математичної статистики отримані регресійні рівняння, які представлені в таблиці 2.

Таблиця 2

Регресійні рівняння

№	Рівняння	Статистична оцінка	
		коефіцієнт кореляції r	коефіцієнт детермінації D , %
(1)		0,912	83,2
(2)		0,927	85,9
(3)		0,937	87,9
(4)	$F_M = 0,26 \cdot V_{ш}^{daf} + 0,015 \cdot Vt + 22,38$	0,835	69,7

Аналіз залежностей та їх статистична оцінка вказує на те, що досліджені взаємозв'язки характеризуються високими значеннями коефіцієнтів кореляції (0,73-0,91) і детермінації (52,86-83,44 %), що дає можливість прогнозувати сорбційну ємність на адсорбційну активність коксу. Залежності для прогнозування сорбційної ємності по луку та кислоті та адсорбційної активності по йоду з урахуванням вмісту вітриніту та виходу летких речовин шихти (рівняння 1, 2 та 3) характеризуються високими коефіцієнтами кореляції $r(0,912$ і $0,927$ та $0,937$ відповідно), тому можна їх рекомендувати для прогнозування зазначених показників. Отримані висновки щодо взаємозв'язку сорбційних характеристик коксу від виходу летких речовин та вмісту вітриніту узгоджуються з результатами робіт [2,3,4,5].

Бібліографічний список

1. Ali, I.; Asim, M.; Khan, T.A. Low-cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J. Environ. Manag.* 2012, 113, 170–183.
2. Gołub, A.; Piekutin, J. The use of sorbents in removal of selected cations from wastewater after soda ash production. *Proceedings 2019*, 16, 31.
3. Lartey-Young, G.; Ma, L. Remediation with semicoke-preparation, characterization, and adsorption application. *Materials* 2020, 13, 4334;
4. 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.
5. Kubo, S.; White, R.J.; Yoshizawa, N.; Antonietti, M.; Titirici, M.-M. Ordered carbohydrate-derived porous carbons. *Chem. Mater.* 2011, 23, 4882–4885.

INFLUENCE OF RAW MATERIALS AND TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE SORPTION PROPERTIES OF COKE

Shmeltser E.O., PhD in technical sciences, Kormer M.V., PhD in chemical sciences, D. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences, D. Sahalai, PhD student

The influence of raw material factors (component composition of batches, petrographic characteristics, indicators of proximate and plastometric analyses, granulometric composition) and technological factors (coking period, process temperature) on the sorption properties of the carbonized product (coke) was studied. Based on the research results, it is shown that such characteristics of coke as low humidity and ash, minimal yield of volatile matters, developed pore system and low cost make its use as a sorbent promising and economically justified. The obtained equations for predicting the sorption capacity by alkali and acid and adsorption activity by iodine, taking into account the content of vitrinite and the yield of volatile matters coal batch. They are characterized by high approximation coefficients r (0.912 and 0.927 and 0.937, respectively), so they can be recommended for predicting the indicated indicators.

Key words: carbon adsorbents, coke sorbent, sorption capacity, adsorption activity, activation

ВПЛИВ НЕОРГАНІЧНИХ ТА ОРГАНІЧНИХ ДОБАВОК НА ЯКІСТЬ МЕТАЛУРГІЙНОГО КОКСУ

О.І. Зеленський

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002,
м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна
Зеленський Олег Іванович, канд. тех. наук, ст. дослідник, докторант кафедри ТПНГтаТП, e-
mail: zelenskii.ukhin@gmail.com*

В даній роботі проводились дослідження з метою виявити можливості впливу різних добавок на якість металургійного коксу. В якості модифікаторів шихти були використані неорганічні порошки кремнію та карбїду кремнію (карборунду), а також органічні добавки (антраценова фракція та відпрацьоване моторне мастило).

Ключові слова: *вугільна шихта, якість доменного коксу, модифікація, добавки, карбїд кремнію.*

Більшість коксівного вугілля в Україні має підвищений вміст сірки і дозволяє виробляти кокс, для якого CRI та CSR знаходяться в межах 40% в середньому [1]. Крім того, багато вугілля, яке використовується для коксування є окисненим, що також погіршує показники CRI і CSR виробленого доменного коксу [2]. Таким чином, зростає інтерес до модифікації вугілля, коли воно перебуває в пластичному стані при коксуванні, щоб покращити якість коксу та розширити ресурсну базу для виробництва коксу в умовах поточного дефіциту коксівного вугілля. Одним із підходів є введення в коксівну шихту різноманітних модифікуючих добавок [3].

У даній роботі був вивчений вплив додавання як неорганічних (мікропорошків кремнію та карбїду кремнію (карборунду)), так і органічних добавок (антраценова фракція, відпрацьоване моторне мастило) на якість отриманого коксу.

Ці добавки вводили у виробничу шихту ПАТ «ЗАПОРІЖКОКС».

Для підвищення якості коксу використовували кристалічні (α -модифікація) порошки кремнію та карбїду кремнію з різним рівнем подрібнення. Присадки вносили до шихти у кількості 0,125-0,5 % (мас.) шляхом механічного перемішування присадки з навіскою шихти для ящичного коксування (8 кг). Нумерація проб з присадками та їх описання приведені у табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика модифікуючих добавок

№ проби	Вид присадки	Кількість присадки в пробі, (% мас.)	Рівень подрібнення присадки, мкм
1	Еталона шихта (без присадок)	–	–
2	Антраценова фракція	0,5	–
3	Антраценова фракція	1,5	–
4	Відпрацьоване	3	–

	моторне мастило		
5	Si	0,25	< 45
6	Si	0,5	< 45
7	α -SiC	0,125	< 90
8	α -SiC	0,25	< 90
9	α -SiC	0,5	< 90
10	α -SiC в/м *	0,125	< 12
11	α -SiC в/м	0,25	< 12
12	α -SiC в/м	0,5	< 12
13	α -SiC в/м + антраценова фр.	0,125 + 1,5	< 12
14	α -SiC в/м + антраценова фр.	0,25 + 1,5	< 12
15	α -SiC в/м + відпрацьоване моторне мастило	0,25 + 3	< 12

* в/м – вібрмелений

У таблиці 2 представлено вплив добавок на реакційну здатність CRI і гарячу міцність CSR коксу.

Таблиця 2

Значення CRI та CSR для виробленого коксу

№ проби	Вид присадки, кількість у пробі (% мас.)	CRI	CSR
1	Еталона шихта (без присадок)	37,4	43,8
2	Антраценова фракція 0,5 %	34,1	46,6
3	Антраценова фракція 1,5 %	33,2	48,4
4	Відпрацьоване моторне мастило 3%	36,6	44,2
5	Si 0,25%	37,9	44,0
6	Si 0,5 %	36,3	43,7
7	α -SiC 0,125 %	34,1	49,3
8	α -SiC 0,25 %	36,1	45,1
9	α -SiC 0,5 %	38,3	41,5
10	α -SiC в/м 0,125 %	37,1	44,3
11	α -SiC в/м 0,25 %	33,4	51,3
12	α -SiC в/м 0,5 %	35,6	45,1
13	α -SiC в/м 0,125 % + антраценова фр. 0,5 %	34,6	49,9
14	α -SiC в/м 0,25 % + антраценова фр. 1,5 %	32,0	52,5
15	α -SiC в/м 0,25 %+ відпрацьоване моторне мастило 3 %	33,0	50,2

Аналізуючи наведені показники, можна стверджувати про підвищення якості коксу за допомогою добавок:

- SiC (0,125 мас. %) - зниження CRI на 3,3 % та збільшення CSR на 5,5 %;
- SiC (в/м 0,25 мас. %) - зниження CRI на 4,0 % та збільшення CSR на 7,5

%;

- SiC (в/м 0,125 % + антраценова фр. 0,5 %) - зниження CRI на 2,8 % та збільшення CSR на 6,1 %;

- SiC (в/м 0,25 % + антраценова фр. 1,5 %) - зниження CRI на 5,4 % та збільшення CSR на 8,7 %;

- SiC (в/м 0,25 %+ відпрацьоване моторне мастило 3 %) - зниження CRI на 4,4 % та збільшення CSR на 6,4 %

Додавання добавки впливає на підвищення індексу гарячої міцності (CSR) і мало впливає на індекс реакційної здатності (CRI).

Таким чином, показники CRI і CSR коксу покращуються при введенні модифікуючих добавок у вугільну шихту в кількості не більше 0,25 % мас. Вплив добавок SiC на властивості коксу істотно залежить від марочного складу шихти. Запропоновані добавки особливо ефективні в шихті з поганими пластичними властивостями.

Бібліографічний список

1. Miroshnichenko D.V., Kaftan Y.S., Desna N.A. Oxidation of bituminous coal. 1. Expansion pressure // *Coke Chem.* – 2015. – Vol. 58. – P. 376–381.
2. Miroshnichenko D.V., Desna N.A., Kaftan Y.S. Oxidation of coal in industrial conditions. 2. Modification of the plastic and viscous properties on oxidation // *Coke Chem.* – 2014. – 57. – P. 375–380.
3. Зеленский О.И. Современные направления использования неспекающих добавок в производстве кокса // *Углекимический журнал.* – 2013. – 3. – С. 21–28.

INFLUENCE OF INORGANIC AND ORGANIC ADDITIVES ON THE QUALITY OF METALLURGICAL COKE

Oleg Zelenskii, PhD in technical sciences, senior researcher, NTU "KhPI

In this work, research was conducted with the purpose of identifying the possibility of the influence of various additives on the quality of metallurgical coke. Inorganic powders of silicon and silicon carbide (carborundum), as well as organic additives (anthracene fraction and spent motor oil) were used as charge modifiers.

Keywords: coal charge, blast furnace coke quality, modification, additives, silicon carbide.

УДК 66.074.382:665.004.12

ВИЗНАЧЕННЯ СХИЛЬНОСТІ ВБИРНОЇ ОЛИВИ ДО ОБВОДНЕННЯ

Банніков А.Л.¹, Карножицький П.В.²

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*

Обводнення вбирної оливи в процесі абсорбції/дистиляції є серйозним відхиленням від нормальної роботи установки з уловлювання бензолних вуглеводнів з коксового газу. У роботі зроблено оцінку схильності до емульгування залежно від контактуючих середовищ за допомогою вимірювання міжфазного поверхневого натягу.

Ключові слова: вбирна олива, обводнення, міжфазний поверхневий натяг.

Вбирна олива в процесі експлуатації іноді піддається обводненню, внаслідок чого розлаштовується звичайний технологічний режим і підвищується корозійна агресивність поглинача. Для запобігання цим небажаним явищам необхідно виконати аналіз окремих показників режиму роботи установки і дослідження схильності окремих зразків оливи до утворення емульсій[1].

Збільшена різниця температури живлення і низу дистиляційної колони вказує на надходження обводненого масла, при цьому зростає гідравлічний опір колони. Якщо вміст води в парах, що залишають колону, вищий за точку роси за встановленого тиску і температури, то обводнення відбувається в дистиляційній колоні. Недостатнє перевищення температури оливи над температурою коксового газу, що надходить у бензольний скруббер, є індикатором обводнення оливи в процесі абсорбції бензольних вуглеводнів.

Присутність забруднень і незадовільна якість оборотної оливи супроводжують його обводнення. Завданням цього дослідження було встановити кількісні критерії цього процесу емульгування. Для цього було обрано методи випробування емульсій (пляшковий тест) і визначення міжфазного поверхневого натягу оливи на межі з технологічними водами.

Схильність поглинальної оливи до емульгування визначали шляхом ручного струшування її з сепараторною водою бензольного відділення з однаковою тривалістю та інтенсивністю. У "пет-пляшку" поміщали вимірний об'єм оливи і технологічної води, і проводили суворо однакову кількість інтенсивних струшувань з однаковою амплітудою. Кількість утвореної емульсії оцінювали візуально або встановлювали вимірюванням об'єму емульсії. Результати визначення схильності оливи до утворення стійких емульсій наведено в табл. 1 та рис. 1.

Таблиця 1

Схильність оливи до утворення емульсій

Рідина		Об'ємне співвідношення		Наявність емульсії	Примітки
олива	вода	олива	вода		
робоча	сепараторна	1	2	так	
		1	3	так	
		1	4.6	так	через 24 години немає розшарування
робоча	стічна, після амм. колони	1	4.6	так	через 24 години з окремими краплями води
свіжа №1		1	4.6	нестійка	через 5 хв розшарування
свіжа №2	сепараторна	1	4.6	ні	Швидке розшарування з утворенням забарвленої води та згустків олії
свіжа №3		1	4.6	так	динаміка відстоювання наведена на рис. 1

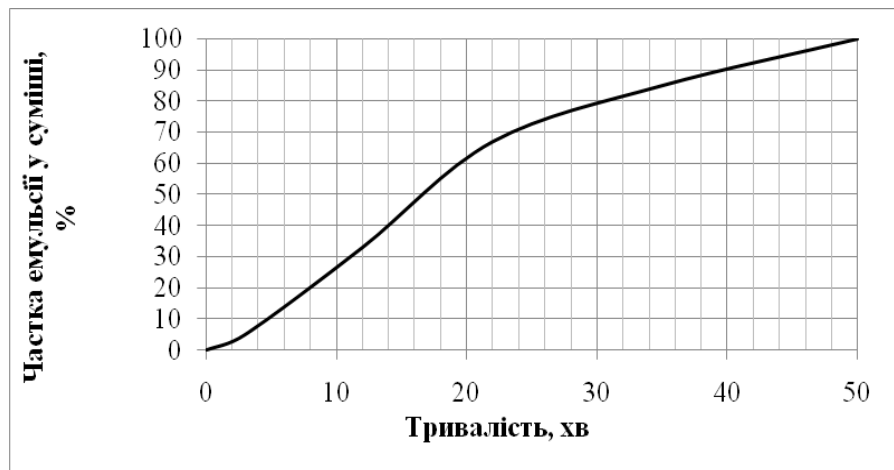


Рис. 1. Динаміка руйнування емульсії "свіже масло №3 - сепараторна вода"

Результати виконаних тестів засвідчили, що оборотна олива в широкому діапазоні співвідношень «олива/вода» показала високу здатність до утворення емульсій зворотного типу («вода в оливі»), які за консистенцією наближаються до пасти.

Свіжа олива №3, що має найменшу серед зразків густину (1035 кг/м^3 , 20°C), емульгується з утворенням нестійкої емульсії. Густіші свіжі вбирні оливи №1 і №2 емульсій не утворюють, відмічається утворення грубодисперсної суміші, розшаровування якої відбувається одразу після припинення струшувань.

Визначення схильності до емульгування олив також можна встановити за величиною поверхневого натягу краплини оливи на межі з водою або водної витяжки оливи.

Вимірювання міжфазного поверхневого натягу на межі розділу середовищ "вбирна олива - водний розчин" проводили оптичним методом "краплі, що висить", формування краплі проводили на сталагмометрі СТ-3. Олива надходила зі шприца в калібровану голку, на кінці якої відбувалося формування і відрив краплі в середовищі водного розчину, що перебуває в кюветі з оптичного скла. Радіус кривизни краплі визначає тиск, що діє на краплю, що дає можливість визначити величину поверхневого натягу [2].

Результати обчислень міжфазного поверхневого натягу олив у різних середовищах представлені в табл. 2 та рис. 2.

Таблиця 2

Результати вимірювання поверхневого натягу олив

Зразки оливи	Поверхневий натяг, дін/см			
	на межі «олива-воздух»	на межі «олива-дистильова навода»	на межі «олива-сепаратор на вода»	на межі «олива-розчин сіркоочищенн я*
Свіже №3	53	24	20	27
Робоче	52	22	16	26
Свіже № 2	46	21	18	24

* - для зниження густини розчину його розбавляли вдвічі дистильованою водою.

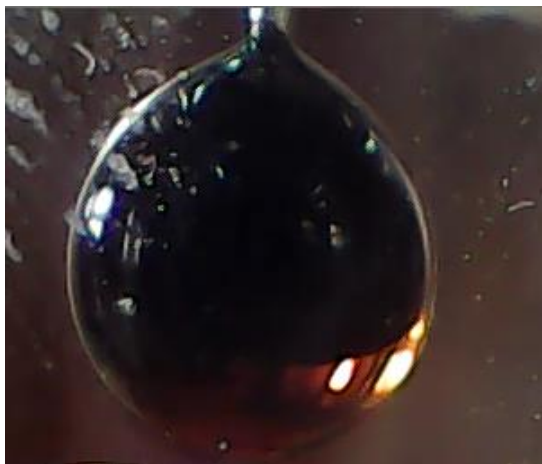


Рис. 2. Знімок краплі оборотної оливи у сепараторній воді для розрахунку параметрів краплі та визначення величини поверхневого натягу

Робоча олива (незалежно від постачальника свіжої оливи) в процесі експлуатації знижує поверхневий натяг на межі розділу краплі оливи з водними середовищами, що полегшує утворення емульсій. Найбільшу здатність до утворення емульсій має система "оборотнолива-сепараторна вода", поверхневий натяг якої мінімальний (16 дін/см).

Отримані дані про зниження міжафазного поверхневого натягу на межі «вода/олива» підтверджують раніше зроблені спостереження, що забрудненість оборотної оливи впливає на емульгування оливи, порівнюючи зі свіжою.

Виконана оцінка показує, що водне середовище також впливає на обводнення оливи. Перехід у сепараторну воду водорозчинних компонентів коксового газу, що можуть окиснюватися з утворенням розчинів сильних електролітів, мікроемульгування сепараторної води бензолом і компонентами флегми, певним чином надають воді деяку здатність до утворення емульсій з досліджуваними зразками олив.

Бібліографічний список

1. Vecer M. Lifecycle of benzene absorption from coke oven gas // M. Vecer, I. Koutnik, K. Wichterle // Chem. Eng. Technol. – 2019. – №42(00) – P.1-8.
2. Пастернак А.А. Определение поверхностной активности аммиачных экстрактов, полученных из смол газосборникового и холодильникового циклов // А.А. Пастернак, Л.П. Банников, Н.П. Скрипченко, К.А. Бутко // Углекислотный журнал. – 2016. – № 5. – С. 22-28.

DETERMINATION OF SUSPENSION OF ABSORPTED OIL TO WATERING

Bannikov A.L., Karnozhytskyi P.V.

Watering of the wash oil during the absorption/distillation process is a serious deviation from the normal operation of a benzene hydrocarbon recovery unit from coke oven gas. In this work, the tendency to emulsification is estimated depending on the contacting media by measuring the interfacial surface tension.

Keywords: wash oil, watering, interfacial surface tension.

КЛАСИФІКАЦІЯ ВІДКЛАДЕНЬ У ГАЗОПРОВОДАХ КОКСОХІМІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ

О.Л. Борисенко¹, Л.П. Банніков²

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

1. Борисенко Олександр Людвикович, директор, e-mail: zd@ukhin.org.ua.

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

На коксохімічних підприємствах України інститутом ДП "УХІН" проводився моніторинг складу відкладень газопроводів коксового газу. Різноманітна природа і неоднаковий склад відкладень показують безліч можливих шляхів їх утворення. Виконані дослідження дають змогу їх класифікувати на умовні групи, причому присутність пилу, що виноситься, а також мінеральних компонентів і продуктів корозії значною мірою ускладнюють класифікацію відкладень газопроводів коксового газу.

Ключові слова: коксовий газ, смолисті, сірка, тверді відкладення, газопідвідна арматура коксових батарей.

Під час транспортування неочищеного та очищеного коксового газу відбуваються різноманітні трансформації: конденсація та сублімація парів під час охолодження, контакт із кислотами та лужними розчинами, промивання водою та поглинаючою оливою, стиснення, нагрівання, охолодження. За постійної наявності різних забруднень коксового газу відбувається виділення та утворення твердих і рідких забруднень, які залежно від різних умов перетворюються на тверді відкладення.

Характерною ознакою для різних відкладень є присутність загальної сірки (у межах 4,0-70%). Моніторинг стану газопідвідного обладнання коксових батарей показує, що спочатку на внутрішній поверхні газової системи, в якій чергуються наявність газу і повітря (кантовки), утворюються безбарвні кристали, які протягом 4-х днів набувають білого кольору, а потім жовтіють. Через 10 днів колір кристалів мало змінюється, але твердість відкладень збільшується. Спочатку кристали добре розчиняються водою, далі розчинність знижується, а через 20 днів розчинність відкладень у воді становить не більше 30% і спостерігається присутність елементарної сірки. При додаванні до відкладень соляної кислоти виділяється сірководень. Причина утворення таких відкладень "кристалів", імовірно, полягає в утворенні солі гідросульфід амонію (NH_4HS) за наявності на стінках арматури водної плівки, а також наявності в коксовому газі аміаку і сірководню. Завдяки періодичному контакту з повітрям безбарвна сіль гідросульфід амонію окислюється, переходячи в полісульфіди і, можливо, в елементарну сірку. У газопроводах, де немає кисню, полісульфіди не утворюються, а кристали гідросульфід легко розчиняються водою і відкладень не утворюється.

Другим джерелом утворення елементарної сірки є неповне окислення сірководню на холодних поверхнях у присутності водяної плівки за реакціями:



Ця реакція відбувається в середовищі, що містить гідроксид заліза (іржу), сірководень, вологу і кисень, а сірка, що утворилася, призводить як до поліконденсаційних/полімеризаційних процесів за участю органічних речовин, так і до корозійних процесів на металевих поверхнях з утворенням сульфідів заліза, як зазначено нижче.

Ще одна частина неорганічної складової відкладень представлена сполуками заліза та сульфатною сіркою, що утворюються внаслідок сульфідної корозії стінок трубопроводів та окиснення утвореного сульфідів заліза до сульфату за присутності кисню та конденсату водяної пари на металевих поверхнях.

Накопичений досвід обстеження складу і характеру відкладень коксохімічних підприємств та аналіз наявної інформації за складом відкладень коксового газу привів нас до таких узагальнень, які дають змогу згрупувати різні відкладення на умовні класи з відповідними причинами утворення відкладень.

Перша група відкладень пов'язана з корозією матеріалу газопроводів. Як ілюстрацію наведемо склад відкладення деяких із підприємств, табл. 1-2.

Таблиця 1

Склад відкладень газопроводів коксового газу

Інгредієнт	Вміст, %
Сірка	40-55
Залізо	5-15
Амоній	1-5
Ціаніди	0,1-4
Кремній	0-1
Вуглеводні	0,0-0,5

Таблиця 2

Склад золи проби з газопідвідної арматури коксового цеху, %

Точка відбору	SiO ₂	Na+K	SO ₃	Fe
Цех №1	28,28	0,38	3,91	63,84
Цех №1	59,64	1,54	-	23,44

Слід зазначити неоднозначний характер відкладень, крім продуктів корозії, міститься сірка, азот аміаку і ціаністого водню і легкі вуглеводні. Можна також припустити, що перераховані вище сполуки утворюються від конденсації з коксового газу. Типовий склад конденсату газопроводу коксового газу наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Склад конденсату газопроводу коксового газу

Інгредієнт	Вміст, %
Сірка (сульфати)	0,02-2
Смола	0-1
Аміак	0,06-1,48
Залізо	0,0002-1
Фенол	0,016

Друга група відкладень не пов'язана з конденсацією водяної пари, внаслідок чого зольність таких проб невисока і відсутні сполуки заліза. Характерний склад таких відкладень наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Склад відкладень газопроводів коксового газу

Інгредієнт	Вміст, %
Сірка	0,1-50
Вуглець	0,1-60
Нафталін	0,1-60
Амоній у комплексі зі сполуками	1-4
Вуглеводні	<0,1

У складі відкладень відсутнє залізо, але присутній нафталін і смолоутворювальні компоненти сирого бензолу. Таким чином, цей конденсат є вуглеводневим. Можна припустити, що при цьому насичення газу водяною парою було невелике, дотримувалася перегрів коксового газу перед газорозподілом по опалювальній системі. Тому наставала конденсація легких вуглеводнів і сублімація нафталіну.

Якщо взяти критерієм ступінь очищення коксового газу від сірководню, то за низької ефективності роботи цеху сіркоочищення у відкладеннях накопичується сірка та її сполуки. Якщо газ містить багато нафталіну з домішками легких вуглеводнів і відносно низькі концентрації смоли та сірки - відкладення утворюються білого кольору, якщо вміст сірки підвищується - відкладення забарвлюються в жовтий і зеленуватий колір. Під час пропарювання газопроводів утворюються відкладення з низьким вмістом нафталіну та високим вмістом смол і сірки, такі відкладення мають колір смоли та бувають схожими на кокс.

Таким чином, можна вважати встановленим, що під час руху коксового газу та його охолодження утворюються конденсати води та менш летких органічних речовин. Вони утворюють смолоподібні відкладення всередині газопроводів.

Крім конденсації, може мати місце осадження важковиділяємих і смолистих продуктів під час розподілу очищеного коксового газу в газових мережах споживачів. Походження цих відкладень можна приписати ненасиченим сполукам: кумарону, індену, стиrolу та іншим вуглеводням, які є можливими джерелами гумоподібних речовин, а сполуки сірки, ймовірно, каталізують реакції їх утворення, при цьому деякі смоли також містять азот. Під час дистиляції гумоподібних відкладень відгоном отримують фракції оливи, в яких ідентифіковано ці сполуки.

За агрегатним станом відкладення, спричинені легкими вуглеводнями, бувають від твердого порошку до сироподібної маси, що визначається вмістом олій у речовині за однієї і тієї ж природи. За хімічним складом гумоподібні відкладення ненасичених вуглеводнів можна розділити на два класи:

- "рідкофазні відкладення": нейтральні або слабокислотні речовини, нерозчинні в лугах з низьким вмістом азоту. Під час нагрівання вони розкладаються з виділенням досить великої кількості олій, що містять вуглеводні, які спричинили утворення гумоподібних відкладень. Їх утворення відбувається виключно в рідкій фазі за рахунок полімеризації або окислення ненасичених вуглеводнів. Швидкість їх утворення каталізується певним типом каталізаторів. Кількість таких відкладень може забивати навіть 2-х дюймові труби, вони утворюються також у компресорах і виконавчих механізмах.

- "газофазні відкладення": розчинні в лугах, з вираженою кислотою реакцією, з вмістом азоту від 5% і вище (нітросмоли). Ці відкладення інтенсивно розкладаються під час нагрівання з утворенням CO, CO₂, NO і невеликою кількістю олій. Утворюються відкладення практично тільки в газовій фазі, під час взаємодії оксидів азоту з наявними ненасиченими вуглеводнями. Відомо, що концентрація оксидів азоту в коксовому газі може досягати 18 мг/м³. Утворюються відкладення газофазного типу частіше в невеликих кількостях, але можуть блокувати виконавчі механізми, клапани компресорів. Газофазні відкладення менш розчинні в розчинниках вуглеводневого типу. Свіжовідібрана проба практично повністю розчинна в їдких лугах. Кислоти осаджують смоли з лужних розчинів відкладень, що нагадують свіжоосаджений тривалентний гідроксид заліза за кольором і зовнішнім виглядом. Тестом на "газофазні" відкладення є їхнє легке розкладання з утворенням CO₂ і амінів з піридино-подібним запахом.

Значну частину відкладень газопроводів також становлять мінеральні речовини, які можуть містити продукти корозії, винесення дрібних класів шихти, пил торкрет-маси.

Висновки

Неповне уловлювання сірководню і сірковмісних компонентів коксового газу (тіофену, меркаптанів, сірковуглецю, сірчаного окису вуглецю) може сприяти збільшенню утворення відкладень, оскільки в окремих пробах вміст сірки сягає 30-70 %.

В опалювальній системі коксових батарей під час переохолодження газу протікають процеси корозії, а також осадження дисперсних домішок на поверхні плівки і під час конденсації водяної пари в об'ємі трубопроводів. Підвищений вологовміст газу після всіх ступенів очищення в цехах уловлювання сприяє утворенню при охолодженні водяної плівки.

Високий вміст нафталіну і смолистих речовин у газі сприяє утворенню відкладень, особливо в колекторах і хрестовинах внаслідок "обмашування" металевих поверхонь, а також унаслідок механічного поглинання продуктами корозії агресивних компонентів коксового газу.

Бібліографічний список

1. Ermolova N.Yu. Disposal of Pipeline Residues from Coke-Oven Gas Transportation / N. Yu. Ermolova, L. B. Pavlovich, and V. M. Strakhov // Coke and Chemistry, 2018, Vol. 61, No. 3, p. 98–103.

2. Pavlovich L. B. Composition of Condensates and Deposits in the Transportation of Metallurgical Gases /L. B. Pavlovich, D. V. Bal'tser, V. G. Lupenko, T. A. Bulis, N. M. Alekseeva, N. V. Zhuravleva // Coke and Chemistry, 2010, Vol. 53, No. 12, p. 462–467.

CLASSIFICATION OF DEPOSITS IN GAS PIPES OF COKE CHEMICAL ENTERPRISES

O.L. Borysenko, L.P. Bannikov

At coke plants in Ukraine, the Institute of SE "UKHIN" monitored the composition of coke oven gas pipeline deposits. The diverse nature and unequal composition of the deposits show a variety of possible ways of their formation. The performed studies allow them to be classified into conventional groups, and the presence of fugitive dust, as well as mineral components and corrosion products, significantly complicate the classification of coke oven gas pipeline deposits.

Keywords: coke oven gas, resinous, sulphur, solid deposits, gas supply valves of coke oven batteries

УДК 628.387

АНАЛІЗ ПРИЧИН ЗНИЖЕННЯ ВОДНЕВОГО ПОКАЗНИКА НА БІОХІМІЧНИХ УСТАНОВКАХ КОКСОХІМІЧНОГО ПІДПРИЄМСТВА

Борисенко Олександра Олександрівна

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

¹ *Борисенко Олександра Олександрівна, студентка кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива (КТПНГТТ), e-mail: alexdorisenko@gmail.com*

Біохімічне окиснення забруднювачів стічних вод коксохімічного підприємства протікає зі зниження рН розчину як і обробка неорганічними коагулянтами стічних вод з метою зниження смолистих речовин. Існуюча у стічних водах буферна система $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ може знижувати свою буферну ємність завдяки глибокому очищенні від аміаку на аміачних відпарних колонах. Проведено відповідні розрахунки для встановлення оптимального очищення стічних вод від аміаку.

Ключові слова: стічні води, біохімічне очищення, водневий показник, буферна система.

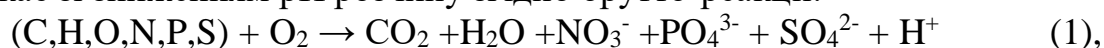
На установках біохімічного очищення стічних вод коксохімпідприємств трапляються випадки щодо зниження величини водневого показника (рН). У табл.1 показано типові результати моніторингу цього показника у теплу пору року.

Таблиця 1

Водневий показник (рН) середовища в середньому по аеротенках

Період	Значення рН		
	мінімальне	середнє	максимальне
Установа №1	6,0	6,8	7,4
Установа №2	5,7	5,8	6,0

Треба зазначити, що біохімічний процес окиснення органічних сполук протікає зі зниженням рН розчину згідно брутто-реакції:



де (C,H,O,N,P,S) умовна формула органічної сполуки, що окислюється у аеротенку.

У табл. 2 наведено основні реакції окиснення сполук коксохімічних забруднювачів.

Отже при протіканні біохімічних процесів, відбувається виділення кислотних груп і CO₂, який розчинюється і також дає кислу реакцію, за рахунок комплексу реакцій рН середовища знижується.

Таблиця 2

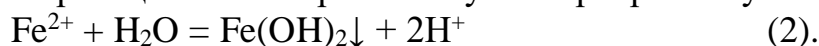
Реакції біохімічного окиснення сполук стічних вод коксохімічних підприємств

Речовина + кисень	Сімейство мікроорганізмів	Продукти реакції
C ₆ H ₅ OH + 7O ₂	pseudomonas	6CO ₂ + 3H ₂ O + Q
NH ₄ ⁺ + 3/2O ₂	nitrosomonas	NO ₂ + H ₂ + 2H ⁺ + Q
S ₂ O ₃ ²⁻ + 2O ₂ + H ₂ O	thiobacillus	2SO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ + Q
NO ₂ ⁻ + 1/2O ₂	nitrobacter	NO ₃ ⁻ + Q

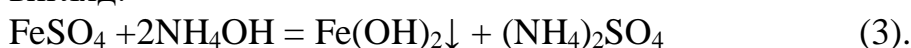
Глибоке протікання біохімічних процесів спричиняє подальше зниження рН. За надлишку кисню в стічній воді, недостатньої кількості фенолів та інших джерел органічного вуглецю, за ОВП потенціалу приблизно +250÷+350 мВ, за надлишку амонійного азоту (NH₄⁺), температури вище 30 °С створюються умови для процесу нітрифікації. Глибока нітрифікація призводить до зниження рН стічної води. Під час нітрифікації в аеробних камерах по літературним даним відбувається зниження рН середовища до величини 5,5-6,0.

Якщо стічні води, що надходять в аеротенк, уже мають низький рівень лужності, це може позначитися на рН у процесі біологічної обробки. Зниження лужності відбувається при обробці води фосфорною кислотою та сульфатом заліза (коагулянтном смолистих речовин).

З додаванням сульфату заліза протікають реакції гідролізу, в результаті хімічної реакції закономірно знижується рН розчину.



Якщо не нейтралізувати розчин, то система приходить у рівновагу і реакція повністю не протікає. Для забезпечення повноти протікання гідролізу розчини для коагуляції підлужнюють. У стічних водах коксохімічних підприємств міститься вільний і зв'язаний аміак і реакція гідролізу має такий вигляд:



Існує оптимальний діапазон рН розчину, що забезпечує оптимальну коагуляцію: для сульфатів заліза він становить 5÷11. З метою зменшення витрат реагентів процес коагуляції слід здійснювати в оптимальному діапазоні рН: для Fe(OH)₂ - від 8,5 до 10,5, а для Fe(OH)₃ - від 4 до 6 і від 8 до 10 [13].

Як було встановлено на іншому підприємстві, збільшення дозування сірчаноокислого заліза не викликає зниження рН, до подачі FeSO₄ рН води у аеротенку була 7,48, а зразу після подачі 7,46 одиниць.

У стічних водах складний сольовий склад викликає безліч побічних реакцій сульфату заліза з компонентами стоку і буферність системи.

Буферна суміш - це сольова система, яка здатна підтримувати рН води у вузьких межах. Для стічних коксохімічних вод такою системою може бути система, утворена слабкою основою та її сіллю, найімовірнішою системою є $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$. При зниженні рН розчину іони H^+ зв'язуються молекулами аміаку, і рН розчину залишається постійним.

Буферна дія припиняється, щойно одна зі складових частин буферного розчину (у нашому випадку аміак) повністю витратиться. Для кількісної характеристики здатності буферного розчину протистояти впливу сильних кислот і основ використовується величина, яка називається буферною ємністю. Зі збільшенням концентрації буферного розчину зростає його здатність чинити опір зміні рН у разі закислення або залуження.

Можливою причиною зниження рН розчину під час коагуляції є недостатня кількість вільного по відношенню до зв'язаного аміаку в стічній воді.

рН даної буферної системи може бути обчислено за формулою:

$$\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{осн}} + \log \frac{\text{C}_{\text{осн}}}{\text{C}_{\text{солі}}} \quad (4),$$

де:

$\text{C}_{\text{осн}}$ - концентрація вільного аміаку, моль/л;

$\text{C}_{\text{солі}}$ - концентрація зв'язаного аміаку, моль/л;

для гідроксиду амонію $\text{pK}_{\text{осн}} = 4,75$.

Розрахунок показує, що для того, щоб система мала буферні властивості, необхідний деякий надлишок вільного аміаку. Тому, якщо в стічній воді відсутній вільний аміак, то рН розчину ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{NH}_4\text{Cl} = 1:1$) дорівнює 4,63. Якщо дефіцит аміаку для зв'язування хлоридів, то рН становить 1,0 за співвідношення $\text{NH}_3 : \text{HCl} = 1:0,9$.

Підвищення вмісту вільного аміаку в усереднювачі, або залуження води содою в аеротенку призводить до збільшення вмісту вільного аміаку. Нижче у таблиці 3 показано співвідношення вмісту амонію (NH_4^+) і вільного аміаку (NH_3) залежно від рН води.

Таблиця 3

Співвідношення вмісту амонію (NH_4^+) і вільного аміаку (NH_3) залежно від рН води

рН	Вміст NH_3 , у воді %	Вміст NH_4^+ , %
6	0	100
7	1	99
8	4	96
9	25	75

Отже, надмірне зниження вільного аміаку у стічній воді може приводити до втрати буферної ємності розчину $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$, що сприятиме зниженню показника рН у аеротенках при протіканні звичайної біохімічної реакції очищення фенолів та роданідів. Раніше на деяких підприємствах експериментальним шляхом встановлювали, що при зниженні вільного аміаку

нижче 50 мг/л у усереднювачі створюються умови для зниження рН в аеротенках.

Висновки:

- падіння рН стічної води у аеротенках пов'язане зі зниженням вмісту летючого аміаку у усереднювачі;
- ефективність очищення стічної води від фенолів і роданідів у період падіння рН стічної води на всіх підприємствах підвищується;
- вміст кисню у період зниження рН падає, а температура росте, що вказує на інтенсивне протікання біохімічних процесів;
- ефективність очищення від аміаку зростає за рахунок можливої нітрифікації процесу.

Бібліографічний список

1. Кауфман А.А. Технология коксохимического производства / А.А. Кауфман, Г.Д. Харлампович. // Екатеринбург : ВУХИН-НКА, 2005, 288 с.

ANALYSIS OF THE CAUSES OF THE DECREASE OF THE HYDROGEN INDEX AT THE BIOCHEMICAL INSTALLATIONS OF THE COX-CHEMICAL ENTERPRISE

Borysenko Oleksandra Oleksandrivna

The biochemical oxidation of coke plant wastewater pollutants is based on lowering the pH of the solution, as well as the treatment of wastewater with inorganic coagulants to reduce resinous substances. The existing buffer system $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ in wastewater can reduce its buffering capacity due to deep ammonia purification using ammonia stripping columns. The corresponding calculations were carried out to determine the optimal wastewater treatment from ammonia.

Keywords: wastewater, biochemical treatment, hydrogen index, buffer system.

УДК 665.6-404

ЕКСПРЕС МЕТОД РОЗРАХУНКУ МЕХАНІЧНОЇ МІЦНОСТІ КОКСУ ЗА ПОКАЗНИКАМИ M_{25} , M_{40} ТА M_{10} .

Ситник Олексій Володимирович

к.т.н., ст. досл., провідний науковий співробітник коксового відділу ДП «УХІН», e-mail: aleksejsytnik48@gmail.com

Виведено рівняння розрахунку механічної міцності коксу за показниками M_{25} , M_{40} та M_{10} .

Ключові слова: кокс доменний, показник механічної міцності коксу.

Показник механічної міцності коксу відноситься до фізико-механічних властивостей коксу та характеризує його як тверде температуростійке тіло. На коксохімічних підприємствах України визначення механічної міцності доменного коксу за показниками M_{25} , M_{40} та M_{10} здійснюють згідно з ДСТУ 2206-93 та ДСТУ 7602:2014 [1,2].

Найбільш поширеним методом являється ДСТУ 2206-93 згідно якого обробка усередненої проби коксу з розміром кусків 25 мм і більше масою 50 кг виконується в обертовому барабані і за результатами розсіву коксу, після обробки, за формулою 1 та 2 визначається маса залишку виходу коксу розміром

> 25 мм та < 10 мм в % від вихідної маси. Показник міцності M_{25} характеризує опір коксу подрібнюючим зусиллям, а M_{10} тираючим зусиллям. За даним методом розсів виконується на ситах з квадратними вічками.

$$M_{25} = \frac{m_{25}}{50} \times 100 \%, \quad (1)$$

де m_{25} – маса коксу кл. > 25 мм після випробовування в барабані, кг;
50 – маса коксу кл. > 25 мм до випробовування в барабані, кг.

$$M_{10} = \frac{m_{10}}{50} \times 100 \%, \quad (2)$$

де m_{10} – маса коксу кл. < 10 мм після випробовування в барабані, кг;
50 – маса коксу > 25 мм до випробовування в барабані, кг.

Визначення згідно з ДСТУ 7602:2014 передбачає додаткові вимоги щодо розсіву проби коксу класу крупності > 40 мм на ситах з круглими отворами. Сутність методу полягає в обробці усередненої проби коксу з розміром кусків більше 40 мм масою 50, в обертовому барабані, визначені його гранулометричного складу за класами крупності і подальшому обчисленні за формулою 3-4 показників міцності M_{40} та M_{10} . За даним методом визначення класів 40 та 10 мм виконується на ситах з круглими отворами.

$$M_{40} = \frac{m_{40}}{50} \times 100 \%, \quad (3)$$

де m_{40} – маса коксу кл. > 40 мм, після випробовування в барабані кг;
50 – маса коксу > 40 мм до випробовування в барабані, кг.

$$M_{10} = \frac{m_{10}}{50} \times 100 \%, \quad (4)$$

де m_{10} – маса коксу кл. < 10 мм, після випробовування в барабані, кг;
50 – маса коксу > 40 мм до випробовування в барабані, кг.

Так як, обладнання коксопробних підприємств технічно налаштоване на визначення показників механічної міцності доменного коксу згідно з ДСТУ 2206-93, при потребі виконати аналіз згідно з вимогами ДСТУ 7602:2014 виникають складнощі щодо пере налаштування обладнання для визначення вхідного та вихідного гранулометричного складу коксу на ситах з круглими отворами, тобто потрібно виконувати розсів коксу на ручних ситах.

В промислових умовах виконані досліді визначення механічної міцності коксу за двома методами, аналіз отриманих експериментальних результатів визначення залежності між показниками механічної міцності M_{25} і M_{40} дозволив вивести рівняння 5-6 розрахунку показників M_{40} і M_{10} за фактичними показниками M_{25} і M_{10} :

$$M_{40} = 340,53 - 3,131 \times M_{25}, \quad \% \quad (5)$$

$$M_{10} = 100,83 - 1,070 \times M_{25}, \quad \% \quad (6)$$

Також виведено формулу прогнозу механічної міцності коксу за показником M_{25} по якісним характеристикам шихти, а саме виходу летких речовин, вологості, товщині пластичного шару шихти, а також періоду коксування (7):

$$M_{25} = [(0,69 \times W^r + 80,32) \times (\frac{V^{daf}}{0,0029 \times V^{daf} + 0,25}) \times (98,77 - 0,73 \times Y) \times (0,42 \times T + 78,41)]^{0,25} \% \quad (7)$$

де W^r – робоча вологість шихти, %;

V^{daf} – вихід летких речовин шихти, % ;

Y – товщина пластичного шару шихти, мм;

T – період коксування, ч.

Таким чином, отримані рівняння дають можливість прогнозувати механічну міцність коксу за показниками M_{25} , M_{40} та M_{10} при фактичній сировинній базі та режиму коксування.

Бібліографічний список

1. ДСТУ 2206-93 Кокс з розміромкусків 20 мм і більше. Визначення механічної міцності
2. ДСТУ 7602:2014 Кокс класу крупності 20 мм і більше

EXPRESS METHOD OF CALCULATING THE MECHANICAL STRENGTH OF COKE ACCORDING TO INDICATORS M_{25} , M_{40} AND M_{10}

Alexey Sytnik, Ph.D. in technical sciences, senior researcher, leading researcher Ukrainian State Coal-Chemistry Institute, 61023, Kharkov, 7 Vesnina Str., Ukraine, e-mail: aleksejsytnik48@gmail.com
The equation for calculating the mechanical strength of coke based on indicators is derived M_{25} , M_{40} and M_{10}

Keywords: blast furnace coke, indicator of mechanical strength of coke.

УДК 338.3:620.9:662.74

АНАЛІЗ ТЕХНІЧНИХ РІШЕНЬ В КОНСТРУКЦІЇ УСТАНОВОК СУХОГО ГАСІННЯ КОКСУ СПРЯМОВАНИХ НА ІНТЕНСИФІКАЦІЮ ПРОЦЕСУ СУХОГО ГАСІННЯ КОКСУ

А.А. Когтін¹, Д.В. Мирошніченко²

¹Когтін 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

²Мирошніченко 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 перелік та представлено аналіз технічних рішень в конструкції установок сухого гасіння спрямованих на підвищення продуктивності.

Ключові слова: сухе гасіння коксу, інтенсифікація, суб-економайзер, завантажувальний пристрій, розвантажувальний пристрій, дутьовий пристрій, котел-утилізатор, подача повітря на доспалювання, вогнетривка кладка камери гасіння/

Сухе гасіння коксу є яскравим прикладом ефективного використання вторинних енергетичних ресурсів (ВЕР) на коксохімічних виробництвах (КХВ).

Ця технологія окрім, такого важливого фактора як покращення якості коксу та виробництва пари енергетичних параметрів також суттєво зменшує викиди шкідливих речовин у довкілля (у порівнянні з мокрим гасінням) [1].

Подальший розвиток цієї технології відкриває нові можливості в підвищенні якості коксу сухого гасіння, енергетичної ефективності та зменшенні шкідливого впливу на довкілля. Процес сухого гасіння, як правило, реалізується використанням установок сухого гасіння коксу (УСГК).

Технологія сухого гасіння коксу рекомендована [1], як одна з найкращих доступних технологій для мінімізації викидів забруднюючих речовин при виробництві коксу, до застосування при будівництві нових та модернізації існуючих коксових батарей.

З урахуванням постійного підвищення вимог до якості металургійного коксу, подорожчання енергоносіїв та введення жорстких вимог по охороні довкілля вдосконалення конструкції та режиму роботи УСГК набуває все більшого значення.

У наші часи найбільше нових блоків УСГК будується та впроваджується в експлуатацію в країнах Азії (Китай, Індія, Японія та інші) [2, 3]. Так до березня 2008 року кількість установок УСГК, що знаходилися в експлуатації, становила: 104 в країнах Південно-Східної Азії, 12 у країнах Центральної Азії.

Незважаючи на те що технологія сухого гасіння коксу не є новою багато інженерів та дослідників продовжують пошук нових рішень, проводять роботи по аналізу та модернізації вже існуючих рішень.

Тенденція розвитку технології сухого гасіння коксу у світі на даний час спрямована на підвищення одиничної потужності блоків УСГК по гасінню коксу [2,3].

Оптимізація процесу сухого гасіння коксу з метою підвищення одиничної потужності блоку УСГК є однією з пріоритетних задач провідних світових компаній, які займаються УСГК (Nippon Steel (Японія), Paul Wurth (Італія), ACRE (Китай)).

Великомасштабні УСГК мають такі переваги, як зниження вартості будівництва та поточних витрат, що доводить його високий внесок в інвестиційний ефект для клієнтів.

Для підвищення продуктивності (інтенсифікації процесу) згідно з матеріалів [4,5] використовуються технологічні вдосконалення конструкції обладнання, матеріалів та процесів. Основні конструктивні вдосконалення наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Конструктивні вдосконалення в конструкції УСГК

Пристрій	Призначення
Додатковий охолоджувач циркуляційних газів (суб-економайзер)	Використовується для додаткового охолодження циркуляційних газів після котла-утилізатора. Додаткове охолодження газів сприяє інтенсифікації теплообміну в камері гасіння.
Завантажувальний пристрій з використанням розсічника	Використовується для отримання відповідного розподілу (вирівнювання гранулометричного розподілу) коксу за розмірами у радіальному напрямку.

Коксовозний вагон, що обертається	Використовується для забезпечення рівномірного розподілу коксу за розмірами в окружному напрямку.
Розвантажувальний пристрій	Забезпечує рівномірне розвантаження коксу та запобігає втраті циркулюючого газу (забезпечує газову щільність).
Дутьовий пристрій спеціальної форми	Забезпечує рівномірний розподіл циркулюючого газу по камері гасіння та забезпечує рівномірну швидкість спуску коксу в окружному напрямку.
Двойний канал косоного ходу	Використовується для виключення виносу коксу (ефект псевдозрідження коксу) в кільцевий канал камери гасіння та далі по тракту блоку УСГК. Зменшення абразивного зносу вогнетривкої кладки камери.
Спеціальна конструкція пилоосаджувача та пиловловлюючих пристроїв	Дозволяє знизити абразивний знос поверхонь нагрівання котла-утилізатора.

Використання завантажувального пристрою з розсічником та вагону, що обертається, направлено на рішення проблеми сегрегації коксу [4,5].

За допомогою завантажувального пристрою з розсічником, коксовозного вагону (що обертається) та суб-економайзера вдається добитися показника використання витрати циркулюючого газу менше 1400 нм³/год (на рівні 1250 нм³/год) [4,5]. Для порівняння в УСГК без цих елементів цей показник становить 1500 нм³/год. Відсутність цих пристроїв, в свою чергу, потребує встановлення більш потужного димососу, та збільшує експлуатаційні та капітальні витрати на 1 т погашеного коксу.

Поверхні нагрівання суб-економайзеру працюють в умовах максимального абразивного впливу коксового пилу, що міститься у газах. Для подовження міжремонтного терміну експлуатації одна з закордонних компаній пропонує суб-економайзер виготовлений з використанням теплових труб (термосифонів). Основною перевагою цього рішення є те, що немає необхідності виводити блок УСГК на ремонт при абразивному пошкодженні труб поверхонь нагрівання суб-економайзера (згідно досвіду експлуатації ця проблема дуже є поширеною). При застосуванні такої конструкції повністю виключається проблема потрапляння води в газовий тракт блоку при абразивному пошкодженні труб.

Конструкція розвантажувального пристрою складається з вібраційного розвантажувача та барабана. Основними вимогами до конструкції є забезпечення рівномірного сходу коксу, плавне регулювання навантаження та газова щільність.

Велика увага приділяється якості вогнетривів. Тут рішення мають на меті продовжити термін служби обладнання та конструкцій, покращити його експлуатаційні характеристики тощо, а також спрямовані на зменшення собівартості будівництва [6, 7]. Наразі провідні компанії декларують гарантійний строк експлуатації вогнетривкої кладки камери гасіння не менше 10 років при дотриманні низки вимог на етапах монтажу, пуску, експлуатації та щорічного обслуговування.

Також сучасні тенденції спрямовані на використання котлів-утилізаторів з природною циркуляцією [8, 9]. При цьому відсутня необхідність

застосовувати циркуляційні насоси, що дозволяє зменшити капітальні вкладення та експлуатаційні витрати.

Для нових УСГК побудованих в Азії одним з показників ефективності є виробництво електроенергії. Цей показник є одним з головних при визначенні терміну окупності інвестицій. Окупність інвестицій досить чутлива до цін на електроенергію та може коливатися в межах від 3 до 8 років [1].

Тому одним з основним факторів при будівництві УСГК є питома вироблення перегрітої пари на гасіння однієї тони коксу. Саме тому світова тенденція у розвитку технології сухого гасіння спрямована на максимальний видобуток пари енергетичних параметрів [4], яка у подальшому використовується на вироблення електроенергії. Видобуток пари енергетичних параметрів становить більше 0,55÷0,6 т на 1 т погашеного коксу. При цьому температура циркуляційного газу перед котлом-утилізатором становить 850÷950 °С. Для досягнення цієї мети використовується максимальне спалювання горючих компонентів циркулюючого газу перед котлом-утилізатором. При цьому декларується наступний склад циркулюючого газу: CO=0,3%, CO₂=15%, H₂=0,1%, CH₄=0%, O₂=0%, H₂O=10,3%, N₂=74,2%. Для цього в конструкції УСГК зазвичай передбачається окремий вентилятор для організованої подачі атмосферного повітря у кільцевий канал камери гасіння (подача повітря на доспалювання). Саме він використовується для підтримання заданого складу циркулюючого газу.

Як зазначається, важливу роль для ефективності процесу гасіння відіграє реакція

; (1)

Ця реакція береться до уваги при визначенні габаритів камери гасіння.

Слід відмітити, що в свою чергу такий шлях збільшення видобутку пари підвищує втрати коксу від його спалювання (угару). Розрахункові сумарні втрати коксу (угар та втрати від виносу коксового пилу) можуть сягати більше 3,7 %.

Як відомо, значення втрати коксу (угар) є важливим показником, що характеризує конструкцію установки, рівень експлуатації та техніко-економічні показники роботи УСГК. Тому пошук компромісу між видобутком пари та втратами коксу (угаром) сьогодні набуває все більшого значення.

Наведений аналіз конструктивних рішень використовується ДП«ГИПРОКОКС» при розробці проектів нових установок гасіння коксу.

Бібліографічний список

1. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production, 2013.
2. Zheng Wen-hue etc. Technical Progress in China's Coke Making Industry // Доповідь на 5-му міжнародному конгресі по коксу. Пекін, лютий 2010.

3. XU Lie etc. Coke dry quenching technical installation. Доповідь на 5-му міжнародному конгресі з науки та технології виробництва чавуна. Шанхай (Китай), 19 – 23 жовтня, 2009.
4. Nippon Steel Engineering Co., «Comments on Coke Dry Quenching» [Коментарі щодо сухого гасіння коксу], особисте спілкування, 2016.
5. ACRE Coking and Refractory Engineering Consulting Corporation (DALIAN), MCC, «Comments on Coke Dry Quenching» [Коментарі щодо сухого гасіння коксу], Особисте спілкування, 2016.
6. Meijie Zhang, Cangjuan Han, Kangxiang Nia, Huazhi Gu, Ao Huang, Zhijun Shao Improving mullite-silicon carbide refractory in coke dry quenching using aluminum nitride whiskers formed in situ.. Ceramics International (43), 2017.
7. Meijie Zhang, Cangjuan Han, Kangxiang Ni, Huazhi Gu, Ao Huang, Chang Yu. In situ synthesis of AlN whiskers in mullite-silicon carbide refractory under simulated coke dry quenching conditions. Ceramics International (44), 2018.
8. Hongling YU, Zhujing CHENG, Guojun LI, Jianming HUI, Weidong GE, Ruiyang LI. Research on thermal characteristics in natural circulation coke drying quenching boiler. Challenges of Power Engineering and Environment. International Conference on Power Engineering-2007, October 23-27, 2007, Hangzhou, China.
9. Ruiyang Li, Haisu Huang, Hongling Yu, Runge Wang, Jianming Hui, Qihong Geng. Application of horizontal natural-circulation evaporator in high pressure CDQ waste-heat boiler. Challenges of Power Engineering and Environment. International Conference on Power Engineering-2007, October 23-27, 2007, Hangzhou, China.

Analysis of technical solutions in the design of dry coke quenching installations aimed at intensifying the process of dry coke quenching

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 list and analysis of technical solutions in the design of CDQ installations aimed at increasing productivity is presented.

Key words: dry coke quenching, intensification, sub-economizer, charging device, discharging device, blasting device, waste-heat boiler, air supply for afterburning, cooling chamber refractory brickwork.

УДК 665.1.09

ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ОЛІЄЖИРОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ У ЯКОСТІ КОТЕЛЬНОГО ПАЛИВА

Ю.Ю. Пархомов¹, Д.В. Мірошніченко², В.В. Тертичний

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул.

Кирпичова 2, Харків 61002, Україна

¹Пархомов Юрій Юрійович, аспірант кафедри Технології переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: Yurii.Parkhomov@iht.khpi.edu.ua

²Денис Вікторович Мірошниченко доктор технічних наук, професор, Завідувач кафедри Технології переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: denys.miroshnychenko@khpi.edu.ua

Вивчено склад відходів олієжирової промисловості, розглянута технологія отримання котельного палива на основі відходів олієжирової промисловості, запропоноване використання такого палива для парогенераторів дезодораційних колон олієжирових комбінатів.

Ключові слова: відходи олієжирової промисловості, альтернативне котельне паливо.

Під час переробки олій та жирів на рафінаційних лініях олієжирових виробництв отримуються відходи, які можуть бути використані після спеціальної обробки у якості палива для парогенераторів дезодораційних установок [2,3].

Нами досліджено середній склад соапстоку, утвореного на лінії нейтралізації олій на ПАТ «Запорізький Олієжиркомбінат». Данна лінія спроектована та поставлена Бельгійською компанією «DeSmet» у 2003-му році. Виконана по каскадній схемі змішувачів та відстійників з повною автоматизацією технологічного процесу. Склад соапстоку наведений в табл. 1.

Таблиця 1.

Середній склад соапстоку

склад	кг на 1т олії	%	кг на 1т соапстоку
ВЖК (Вільні Жирні Кислоти)	29,5	29,65	296,5
Фосфатиди	2,4	2,4	24
Тригліцериди	15,7	15,78	157,8
Нежирові домішки	1	1	10
Солі	7,62	7,67	76,7
Вода	43,28	43,5	435
Всього:	99,50	100	1000

Встановлено, що після додаткової обробки можливе отримання палива достатньої якості для спалювання у парогенераторах дезодораційних колон.

Запропонована технологія обробки соапстоків технічною сірчаною кислотою та двустадійна промивка водою з відстоюванням та відділенням промивних вод. Виконані матеріальні розрахунки та матеріальний баланс.

Розглянуті технологічні умови, надлишки реагенту, та кількості промивної води. Результати представлені у Таблиці 2.

Таблиця 2

Результати дослідження залежності якості розкисленого соапстоку від надлишку сірчаної кислоти та від кількості промивної води.

Найменування	Перша стадія (обробка соапстока сірч. кислотою, перше розділення фаз)			Перша промивка		Друга промивка	
	+5% надлишок	+10% надлишок	+15% надлишок	10% води	20% води	10% води	20% води
Вміст жирових речовин, %	97,7%	98,1%	98,5%	97,97%	97,485%	98,985%	98,9925%
Вміст вологи, %	2%	1,5%	1%	2%	2,5%	1%	1%
Вміст H ₂ SO ₄ , %	0,3%	0,4%	0,5%	0,03%	0,015%	0,015%	0,0075%

Також, результати експерименту представлені на рисунках 1, 2, 3.

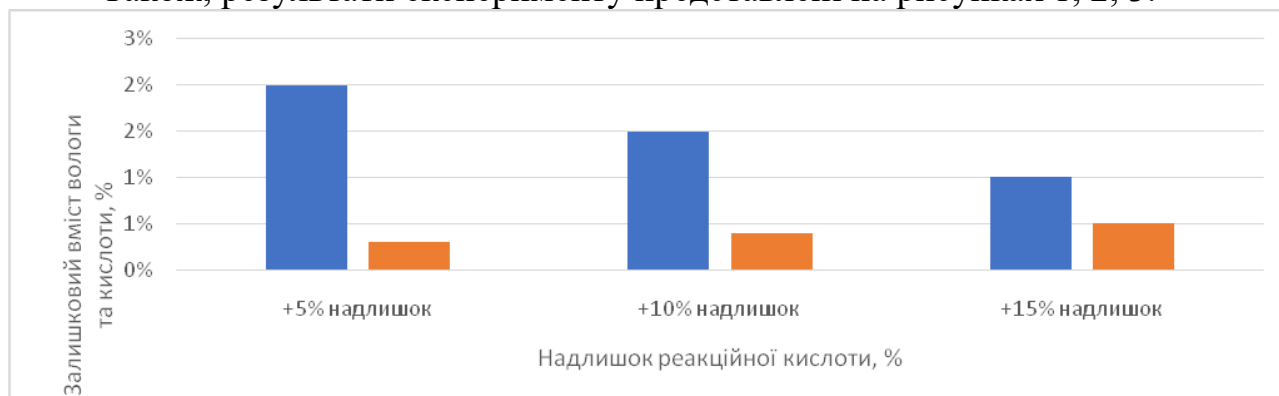


Рис. 1. Залежність остаточної вологи та кислоти від надлишку кислоти до реакції.

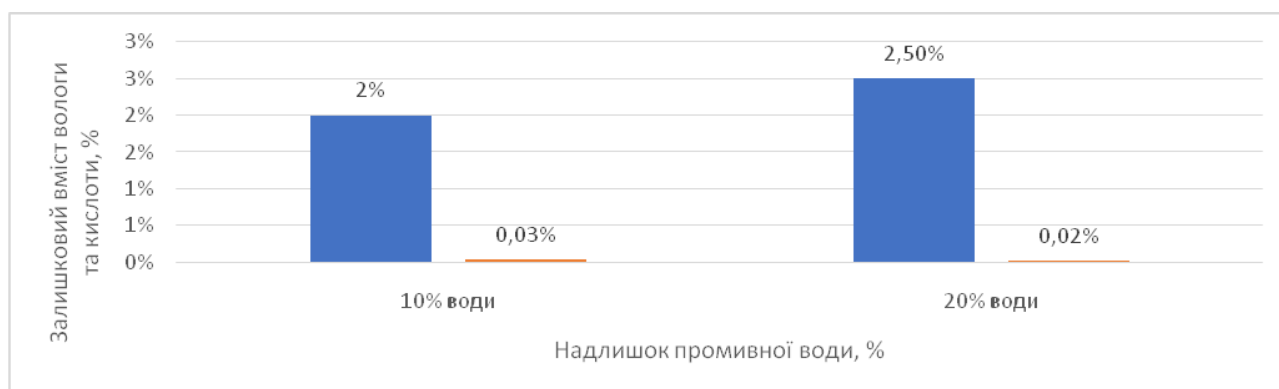


Рис. 2. Залежність остаточної вологи, та залишку сірчаної кислоти та кислоти від кількості промивної води при першій промивці



Рис.3. Залежність остаточної вологи, та залишку сірчаної кислоти та кислоти від кількості промивної води при другій промивці

Встановлено, щодля отримання палива достатньої якості, буде запропонована технологія обробки сірчаною кислотою з надлишком від теоретично необхідного в 5% мас. та двукратна промивка водою по 10% від початкової реакційної маси. Така технологія дозволить отримати паливо з вологістю не більше 1% та залишком сірчаної кислоти не більше 0,02%.

В подальшому буде вивчено склад та властивості отриманого палива з метою відпрацювання практичного використання для спалювання у парогенераторах дезодораційних колон.

Бібліографічний список

1. Хімія жирів [Текст] / Б.Н. Тютюнников, З.І. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий та ін. // М.: Колос, 1992. – 448 с. – ISBN 5-10-001446-6
2. Арутюнян Н.С., Коренева Е.П., Аришева Е.А. Рафінація оліїта жирів: Теоретичні основи, технологія та обладнання. – С-Пб: ГІОРД, 2004. – 228с.
3. Технологія переробки жирів [Текст] / Н.С. Арутюнян, Е.А. Аришева, Л.І. Янова др. // М.: Агропромиздат, 1985. – 368 с

Use of oil and fat industry waste as boiler fuel

Department of Oil, Gas and Solid Fuel Refining Technologies, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 2 Kyrpycheva St., 61002 Kharkiv, Ukraine;
Parkhomov Yuriy¹, yurii.parkhomov@iht.khpi.edu.ua (Y.P.)

Denis Miroshnichenko², denys.miroshnychenko@khpi.edu.ua (D.M.)

The composition of oil and fat industry waste was studied, the technology of obtaining boiler fuel based on oil and fat industry waste was considered, the use of such fuel for steam generators of deodorization columns of oil and fat plants was proposed.

Keywords: oil and fat industry waste, alternative boiler fuel.

КОМПОЗИЦІЙНА СИРОВИНА ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ТЕХНІЧНОГО ВУГЛЕЦЮ

Д.І. Шеремета¹, В.В. Богун², К.В. Роєнко³, О.О. Тертишний⁴,
О.В.Тертишна³

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» 49005 м. Дніпро, просп. Науки, 8, Україна

¹*Шеремета Дмитро Іванович, аспірант кафедри хімічної технології палива та полімерних матеріалів, e-mail: dsheremeta75@gmail.com*

²*Богун Василь Володимирович, аспірант кафедри хімічної технології палива та полімерних матеріалів, e-mail: bogun@ukrtatnafta.com*

³*Роєнко Катерина Володимирівна, канд. техн. наук, доцент кафедри хімічної технології палива та полімерних матеріалів, e-mail: Katia_i@i.ua*

Тертишний Олег Олександрович, канд. техн. наук, доцент кафедри харчових технологій Дніпровського державного аграрно-економічного університету, olegtertyshniy109@gmail.com

³*Тертишна Олена Вікторівна, док. техн. наук, проф. кафедри хімічної технології палива та полімерних матеріалів, e-mail: elenateert@gmail.com*

Запропоновано рецептури п'яти типів альтернативних сировинних сумішей для виробництва технічного вуглецю, які порівнювали з виходом та якістю продукту на традиційній сировині. Досліджено результат розрахунку прогнозованого виходу технічного вуглецю за двома методиками з урахуванням вмісту вуглецю та водню у сировинних матеріалах.

Ключові слова: технічний вуглець, композиційна сировина, індекс кореляції, вихід

Останнім часом спостерігається зростання сфер застосування технічного вуглецю. Крім традиційного його використання в шинній промисловості (майже 70% виробленого технічного вуглецю направлено на збільшення міцності гуми та підвищення супротиву її стиранню), він активно знаходить застосування у виробництві сплавів, в якості чорного пігменту у лакофарбовій, полімерній і електрохімічній промисловостях, спеціальних копіювальних видів паперу та в процесах виробництва стрічок для принтерів (рис.1).

В якості сировини для виробництва технічного вуглецю здебільшого використовують рідкі побічні продукти нафтохімічної чи коксохімічної промисловості. Перелік компонентів, можливих до використання, включає велике різноманіття ароматизованих продуктів – термогазойль, термосмола, термоолива, газойлі каталітичного крекінгу та коксування, екстракти селективного очищення олив, вторинні газойлі, піролізні дистиляти та смоли, низькотемпературні вугільні смоли, антраценова фракція, пековий дистилят та ін.

Але до всіх видів сировини для виробництва технічного вуглецю або її сумішам висуваються загальні вимоги, які пов'язані або з фізико-хімічними характеристиками сировини (індекс кореляції, в'язкість, густина, коксівність), або з чистотою сировини (відсутність або обмеження сторонніх домішок, іонів лужних металів, сірки, води та ін.).

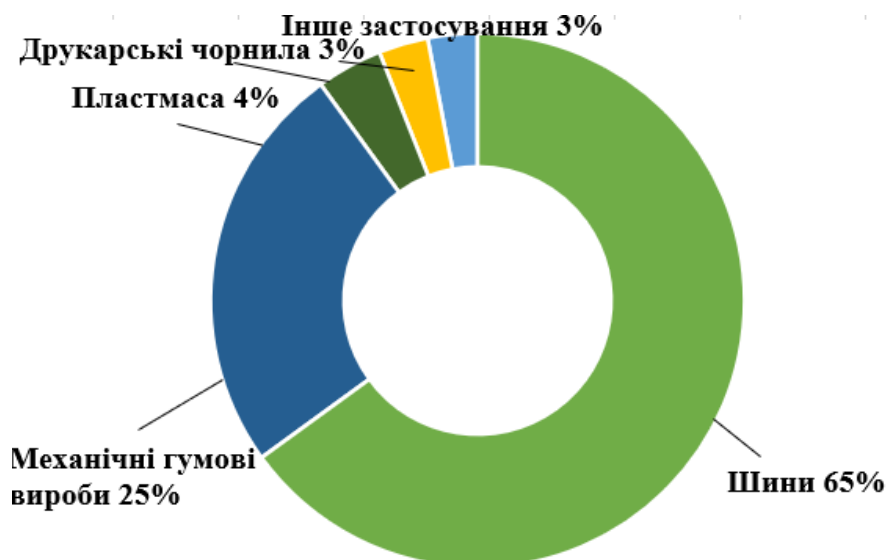


Рисунок 1 – Застосування технічного вуглецю (дані 2012 р. Європейська комісія 2017 р.)

Основні вимоги до якості сировини формуються на основі відомостей про вплив її властивостей на якість і кількість отриманого продукту. Достатню якість сировини обумовлює високий вміст ароматичних вуглеводнів, мінімальний вміст сірковмісних сполук, асфальтенів, смол, механічних домішок.

Для оцінювання ступені ароматизованості сировини використовують емпіричний показник – індекс кореляції (ІК):

$$ІК = 437 \cdot \rho_{20} - 456,8 + 48940/T_{\text{кип}}$$

де ρ_{20} – густина сировини за температури 20 °С, г/см³;

$T_{\text{кип}}$ – температура середнього об'єму кипіння вуглеводнів, К.

Під час виробництва технічного вуглецю доцільно використовувати високоароматичну сировину з підвищеним вмістом конденсованих поліциклічних сполук і індексом кореляції не менше 120. Для виробництва малоактивних марок технічного вуглецю можливе використання нафтової сировини з індексом кореляції 90. Сировиною, як правило, служать фракції з молекулярною масою 150 – 400 од. та температурою кипіння 170 – 500°С. Густина різних видів сировини та їх сумішей коливається у межах 0,84 – 1,14 г/см³.

Склад сировини не є стабільним за хімічними компонентами і може коливатись навіть у одного постачальника. Крім того, обмеженість традиційної, відпрацьованої з точки зору технології, сировинної бази, особливо у наслідок воєнних дій та зупинку ряду коксохімічних підприємств призводить до необхідності її розширення із залучення нових складових. Через це постає питання щодо створення універсального інструменту для визначення оптимальної рецептури сировини для кожної партії, маючи можливість варіювати вуглеводневий склад під час використання побічних продуктів нафтового та коксохімічного виробництва.

Зроблено спробу дослідити властивості та вплив створених вуглеводневих композицій на кількість і якість готового продукту, яка б надала

змогу покращити та розширити сировинну базу країни в складних сучасних умовах. На меті стояло завдання підібрати прийнятні оптимальні склади, які змогли б замінити відсутню традиційну сировину у виробництві якісного вітчизняного технічного вуглецю.

Для дослідження було створено п'ять типів альтернативних сировинних сумішей, які порівнювали з традиційною сировиною – антраценовою фракцією, отриманою ректифікацією кам'яновугільної смоли. Склад сировинних сумішей та їх властивості наведено в таблиці 1.

Методика експерименту Для оцінювання ефективності рецептур створених сумішей проведено випробування в умовах виробництва з перевіркою відповідності якості отриманого технічного вуглецю.

Для можливості прогнозування кількісного виходу цільового продукту залежно від вмісту вуглецю та водню у сировині, подальшого їх корегування опрацьовано та створено програмний продукт за двома методами розрахунку.

Перший метод заснований на рівнянні матеріального балансу отримання вуглецю та включав визначення маси вуглецю у сировині, азоту та кисню у відхідних газах.

Другий метод розрахунку базувався на залежності виходу технічного вуглецю від витрати палива і повітря та включав термохімічні розрахунки процесу неповного горіння.

Останній метод включав два варіанти палива: перший – використання природнього газу, другий варіант – продукти згоряння піролізної оливи (важкого, смолистого продукту переробки шин).

Результат теоретичних досліджень розрахунку та його порівняння з практичними виходом технічного вуглецю представлено на рис.2.

Очевидно, що варіант створення сировинних сумішей із залученням в процес виробництва технічного вуглецю побічних продуктів нафтопереробки та коксохімії є прийнятним як основний для вирішення проблеми розширення та заміни сировинної бази. Відхилення (в межах 1,5 – 3 %) розрахункових значень за розробленим алгоритмом від практичного виходу технічного вуглецю зі збереженням показників якості в межах нормативів за представленими рецептурами, підтвердило перспективність використання розроблених методик. Виявили можливість створення ефективних рецептур сировини з одночасною утилізацією важких побічних продуктів процесів переробки нафти, вугілля та відпрацьованих шин. Напрямок з використанням відходів шин розглядається як перспективний варіант з декарбонізації для промислового виробництва технічного вуглецю.

Таблиця 1

Характеристика традиційної та альтернативної сировини для виробництва
технічного вуглецю

Сировина	Показники							
	Густина, г/см ³	В'язкість для 50°C, мм ² /с	Вміст вуглецю С, % мас.	Вміст водню Н, % мас.	Показник С/Н	Показник ароматичності	Індекс кореляції	
<i>Нафтові види сировини</i>								
Мазут М100	1,05	108	84,56	11,44	7,39	2,89	72,2	
Гудрон	0,99	370	88,54	10,13	8,74	4,64	102	
Важкий каталітичний газойль (ВГК)	1,02	15	88,92	9,05	9,83	5,86	114	
Піролізна смола	1,085		90,95	5,83	15	7,32	143,9	
Піролізна олива	0,938	25,63	-	-	-		67,5	
Затемнена фракція (70% ВГК+30% Гудрон)	1,011	10,8	88,81	9,374	9,47	5,49	110,4	
<i>Коксохімічні види сировини</i>								
Антраценова фракція	1,12	10	91	5,2	16,84	9,35	160	
Кам'яновугільна смола (КВ)	1,19	110	89,2	5,6	15,92	8	184	
<i>Сумішева сировина</i>								
Традиційна сировина								
Антраценова фракція	100%	1,120	10	91	5,2	16,84	9,35	160
Сировина №1								
ВГК	25%	0,997	281,2 5	88,63 5	9,86	9,01	4,95	105
Гудрон	75%							
Сировина №2								
Антрацен	25%	1,172	85	89,65	5,5	16,15	8,34	178
КВ смола	75%							
Сировина №3								
антрацен	31%	1,129	57,15	89,69	6,27	14,80	7,93	160,46
КВ смола	46%							
ВГК	23%							
Сировина №4								
ВГК	32%	1,040	256,4	85,96	10,68	8,05	3,84	85,58
Мазут М100	68%							
Сировина №5								
Смола пір.	85%	1,073		90,63	6,36	14,25	7,05	138,88
Затемнена фракція	15%							

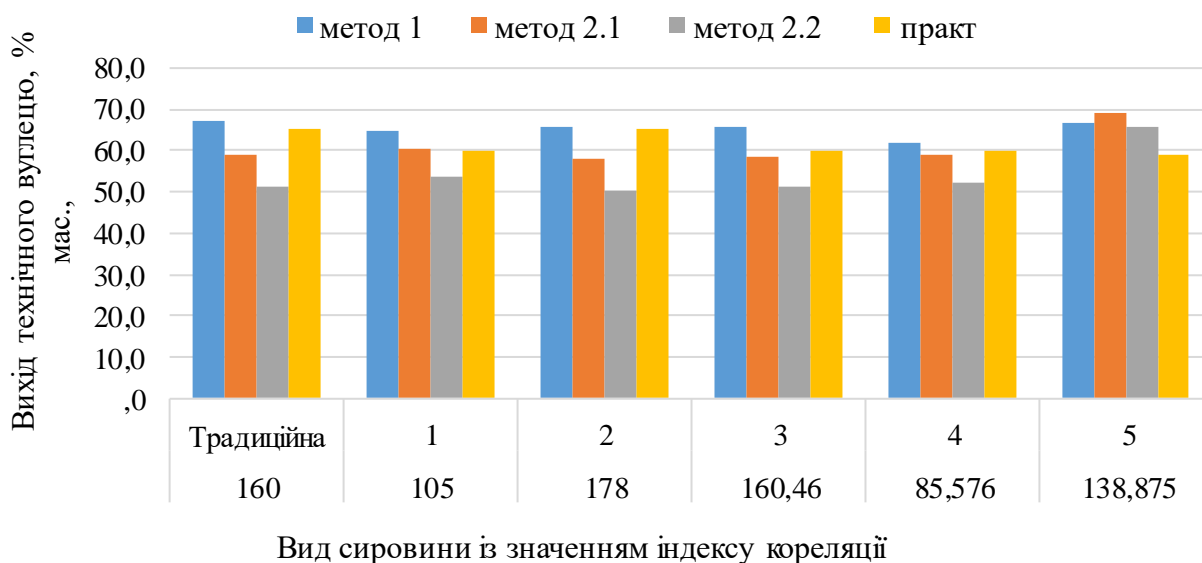


Рисунок 2 – Вихід технічного вуглецю залежно від виду сировини процесу

Бібліографічний список

1. Ярошук Л.Д. Метод вимірювання та дотримання показників якості технічного вуглецю / Конончук О.В. // Наукоємні технології Національного авіаційного університету, 2020. – № 4 (48). – С. 534 – 544.
2. Гавриш Б.А. Синтез алгоритмів оптимального керування рецептурою сировини для виробництва технічного вуглецю / Гавриш Б.А., коржик М.В. // Вісник НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського». Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження, 2019. – №1. – с.114 – 119.
3. ДСТУ 8363:2015 Сировина коксохімічна для виробництва технічного вуглецю. Технічні умови. – Надано чинності: наказ ДП «УкрНДНЦ» від 21.08.15 № 101. Чинний від 01.07.17. – Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2017. – 29 с.

COMPOSITE RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF TECHNICAL CARBON

D.I. Sheremeta, postgraduate student, V.V. Bogun, postgraduate student, K.V. Roienko, degree Candidate of Engineering Science, O.O. Tertyshnyi, degree Candidate of Engineering Science, O.V. Tertyshna, Doctor of Technical Sciences.

Formulations of five types of alternative raw material mixtures for the production of technical carbon were proposed, which were compared with the yield and quality of the product on traditional raw materials. The result of calculating the predicted yield of technical carbon according to two methods, taking into account the content of carbon and hydrogen in raw materials, was studied.

Key words: *technical carbon, composite raw material, correlation index, yield*

МОДИФІКАЦІЯ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЇХ СОРБЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ

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: ivsaam@gmail.com*

Розглянуто особливості сорбції іонів важких металів гуміновими речовинами, отриманими екстраційними методами різних природних об'єктів. Описано можливі механізми процесів сорбції та комплексоутворення гумінових речовин. Наведено залежність процесу сорбції та комплексоутворення від різних факторів, таких як рН середовища, природа іона металу, особливості функціонального складу гумінових речовин. Показано можливості хімічної модифікації нативних гумінових речовин з метою збільшення їх екопротекторної функції.

Ключові слова: гіматомеланові кислоти; гумінові речовини; гумінові кислоти; детоксикувальна здатність; комплексоутворюючі властивості; сполучна здатність; сорбційна активність; сорбція; важкі метали; екопротекторна роль.

Гумінові речовини (ГВ) являють собою складні гетерогенні суміші полідисперсних матеріалів, що утворюються в результаті біохімічних і хімічних реакцій в процесі розкладання і трансформації залишків рослин і мікроорганізмів ГВ витягують з різних природних утворень, основні з яких морські, річкові і болотні води; ґрунти; торф та буре вугілля. В якості основного джерела ГВ можна розглядати буре вугілля. В залежності від місця зародження зміст ГВ може становити до 85%. У зв'язку з тим, що структура вуглецю являє собою складну сукупність різних по діаметру пор, що утворюються в процесі вуглефікації, викопані вугілля можна отримати унікальну сировину для отримання адсорбентів. Велика кількість різноманітних функціональних груп ГВ обумовлює їх здатність до зв'язку іонів різних металів (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} та ін.). Найбільший інтерес з точки зору екології викликає взаємодія ГВ з важкими металами (ТМ) – небезпечним класом забруднюючих речовин. Зниження токсичності ТМ відбувається в результаті утворення комплексів з макромолекулами ГВ. Заключені в такі комплексні з'єднання ТМ стають низькотоксичними і малорухливими.

Розрізняють три основні типи взаємодії ГВ з металами в залежності від характеру утворюючої зв'язку:

- з'єднання з іонним зв'язком між аніоном ГВ і катіоном металу (гумати і фульвати щілинних і лужноземельних металів);
- з'єднання з ковалентним зв'язком (з'єднання ГВ з полівалентними катіонами глинистих частинок (Al, Fe, Si));

- комплексні з'єднання з координаційною зв'язком (з'єднання ГВ з перехідними металами).

Однак встановлено, що в більшості сполук зв'язок носить змішаний характер з переважною кількістю того або іншого типу в залежності від природи катіону. У процесі комплексоутворення ГВ з катіонами ТМ виділяють три стадії:

- 1) утворення розчинних гуматів металів;
- 2) утворення нерозчинних гуматів металів;
- 3) вторинна сорбція іонів металів на отриманих осадках.

Кількість металозв'язуючих центрів в ГВ різняться в залежності від сорбуючого іона:

Pb^{2+} – 18–20 %, Zn^{2+} – 20–24 %, Mn^{2+} – 16–19 %.

Друга сорбція протікає в рівній мірі незалежно від природи іону металу (60%). Встановлено, що протікання реакцій комплексоутворення можливо завдяки наявності в структурі гумінових кислот і гіматомеланових кислот (ГМК) функціональних груп кислотного характеру (карбокисильні групи, фенольні гідроксили). Більшу сорбційну здатність ГМК порівняно з ГК пояснюють підвищеним вмістом кисневмісних функціональних груп у структурі ГМК. ГМК добре сорбують катіони Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} і слабо – катіони Zn^{2+} і Cu^{2+} , на поверхні ГК сорбція цих же металів відбувається в меншій мірі. Причому, насичення кислотою відбувається вже в першу п'ятнадцять хвилин реакції протікання. Ступень зв'язку катіонів металів з ГМК відповідає ряду: $Pb^{2+} > Co^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$.

У зв'язку зі складністю якісної та кількісної інтерпретації експериментальних даних, отриманих в результаті дослідження комплексів ГВ з ТМ, в даний час не існує єдиного відгуку про природу комплексоутворюючих центрів ГВ.

Наряду з комплексоутворенням, детоксикуючу дію ГВ по відношенню до ТМ обумовлено і сорбцією іонів металів на твердих ГВ. Дослідження показали, що при однакових інших умовах ГВ поглинають більше ТМ із мінеральних ґрунтів, ніж із ґрунтів, багатих органічними речовинами. ГВ надають вплив на токсичність ТМ в ґрунтового розчині, переводячи їх у низькотоксичну ускладнену форму. Близько 90% міді і 70% кадмію дезактивуються в присутності природних концентрацій ГВ. При цьому основний вклад в детоксикуючу здатність ГВ вносять фульвокислоти (ФК), що володіють великою кількістю функціональних груп.

Сорбуваність катіонів ТМ гуміновими речовинами знаходиться у зворотній залежності від творів розчинності відповідних гідроксидів. На підставі цього катіони металів за їх здатністю сорбуватися на ГВ можна розмістити в ряд: $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$.

Істотний вплив на здатність ГВ зв'язувати ТМ має рН середовища. Зміна кислотності середовища призводить до конформаційних змін макромолекул ГВ, що спричиняє, внаслідок утворення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, інактивацію функціональних груп, відповідальних за утворення зв'язків з іонами ТМ. Максимальне зв'язування катіонів металів ГВ спостерігається при

pH 4-7, з Pb^{2+} відбувається у фазі осаду через випадання в осад нерозчинних гуматів свинцю, а з іонами Zn^{2+} – переважно у фазі розчину з утворенням розчинних гуматів.

Додаткове депротонування фенольних груп, що входять до складу гіматомеланових кислот (ГМК), зі зростанням pH збільшує їх зв'язувальну здатність у фазі розчину по відношенню до іонів Zn^{2+} .

Було визначено параметри, за яких досягається найбільший ступінь вилучення іонів міді (час сорбції – 1 год, концентрація гуматів натрію – 1.4 г/л, pH = 6, ступінь вилучення іонів міді – 64.5%). Також встановлено, що температура та час сорбції при заданій температурі не впливають на ступінь вилучення Cu^{2+} .

При цьому поглинання катіонів металів (Pb^{2+} , Zn^{2+}) зростає із зростанням pH. У присутності катіонів металів сорбція ГВ на формі монтморилоніту збільшується на 6-9% і на 27-33% на Al-інтеркалованій формі монтморилоніту. Сорбційна здатність ГВ у системі, що містить катіони Zn^{2+} , трохи вище, ніж у системі, що містить катіони Pb^{2+} , імовірно, через утворення хелатних комплексів гумінових речовин з катіоном Zn^{2+} .

Здатність зв'язувати ТМ визначається джерелом отримання ГВ. Препарати більшості ГК мають рівний ступінь сформованості ароматичної та аліфатичної частин та високий ступінь окиснення. Максимальні ступені бензоїдності характерні для ГК та ГМК лігніну та ФК природного ґрунту.

Використання гумінових препаратів у тестах з металами показало достовірне зниження токсичного впливу ТМ, так, у присутності окремих зразків ГК у концентрації 50 мг/л вихід сухої маси, який під впливом Cd^{2+} знижувався до 44.4% контролю, підвищується від 71 до 82%. Пом'якшуючий ефект ГК чітко проявляється також у дослідах з Pb^{2+} , Cu^{2+} . Однак повної детоксикації досягти не вдається, оскільки зв'язування іонів металів з ГК є оборотним, і в системі завжди є токсикант у вільній формі, що запобігає можливості повної детоксикації. Встановлено ступінь десорбції іонів ТМ, пов'язаних із ГВ. Ступінчаста десорбція іонів металів дозволяє регенерувати ГВ на 33-80%. На першому етапі десорбції іони металів екстрагували розчином хлориду калію, при цьому ГВ десорбуються катіонообмінні форми ТМ (сольова витяжка), вміст яких становив 4–12 %. Частка рухомих форм іонів металів у складі ГВ становила 2-7%. Найбільш високий відсоток (22-44%) десорбції іонів металів спостерігалася на 4 етапі (окислювальний етап), при якому відбувається деструкція фрагментів ГВ та руйнування їх комплексів з іонами металів. Найбільш стійкі комплекси ГВ з іонами свинцю, що, можливо, пов'язано з механізмом зв'язування іонів свинцю з металзв'язуючими центрами гумінових речовин. силікатом натрію, желуючими полімерами (желатином, полівініловим спиртом та ін.). Досліджено кислотні та сорбційні властивості полімерних комплексів гумату натрію та його аміно- та нітропохідних з казеїнатом натрію, поліакриламідом, сечовино- та триазиноформальдегідними смолами по відношенню до іонів міді, нікелю та свинцю. Полімерні комплекси екстракційних гумінових сполук набувають у порівнянні з вихідними компонентами нерозчинність у воді, стійкість до лужних і кислотних розчинів,

здатність до водопоглинання та утримування води в масі, вогнестійкість, вищі сорбційні властивості по відношенню до іонів перехідних металів (від 70 до 90).

Таким чином, ГВ являють собою великий і реакційний клас природних сполук, що входять до складу органічної речовини ґрунтів, природних вод і твердих горючих копалин. Наявність у молекулах ГВ широкого спектру функціональних груп, таких як карбоксильні, гідроксильні та ін. у поєднанні з присутністю ароматичних фрагментів зумовлює їх здатність вступати у взаємодії з різними типами екотоксикантів, такими як метали, радіонукліди та органічні сполуки, тим самим знижуючи їх токсичну дію на живі організми та екосистеми. Внаслідок цих властивостей ГВ відіграють важливу роль у процесах міграції важких металів, радіонуклідів та органічних екотоксикантів, контролюючи їх геохімічні потоки у навколишньому середовищі.

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.

MODIFICATION OF HUMIC ACIDS TO INCREASE THEIR SORPTION ACTIVITY

K.E. Rudneva, I.V. Sinkevich

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

Features of sorption of heavy metal ions by humic substances obtained by extraction methods of various natural objects are considered. Possible mechanisms of processes of sorption and complex formation of humic substances are described. The dependence of the process of sorption and complex formation on various factors, such as the pH of the medium, the nature of the metal ion, and the peculiarities of the functional composition of humic substances is shown. The possibilities of chemical modification of native humic substances in order to increase their ecoprotective function are shown.

Key words: humatomelanic acids; humic substances; humic acids; detoxification ability; complexing properties; binding ability; sorption activity; sorption; heavy metals; ecoprotective role.

СЕКЦІЯ II. НАФТОПЕРЕРОБКА І НАФТОХІМІЯ, ХІМОТОЛОГІЯ ПАЛЬНО- МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 665.6

THE SOLID OIL DEPOSITS AND THEIR USING

¹Yurij Khlibyshyn, ²Iryna Pochapska, ³Oleh Hrynyshyn

Lviv Polytechnic National University, 79013, 12 Bandera street, Lviv, Ukraine

¹*Yurij Khlibyshyn, PhD, Associate Professor, Department of Organic Products Technology, e-mail: yurii.y.khlibyshyn@lpnu.ua*

²*Iryna Pochapska, PhD, Associate Professor, Department of Civil Safety, e-mail: iryna.y.pochapska@lpnu.ua*

³*Oleh Hrynyshyn, DSc(Tech.), Prof., Head of Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing, e-mail: oleh.b.hrynyshyn@lpnu.ua*

The composition of solid oil deposits, which are formed during the extraction, transportation and storage of oil, was studied. For samples of solid oil deposits and ozokerite, an analysis of the fractional composition was carried out and the group hydrocarbon composition of the selected fractions was investigated. The similarity of the hydrocarbon composition of solid oil deposits and ozokerite is shown

Keywords: *ozokerite, solid oil deposits, paraffin.*

Remediation of the solid organic deposits in the course of petroleum production has been a costly process and it has hampered the production activities in many parts of the world. [1]

The solid oil deposits (SOD) are accumulated, when crude production, transportation of oil and her storage. It SOD containing high-molecular firm hydrocarbon and also the tars, asphaltenes etc. are burn off or store in pit well what result in environmental contamination. The SOD hasn't the qualified application by now despite of its lot quantity, which one accumulated during clearing of tanks, petroleum storage and pipelines. Technologies of processing SOD designed on the middle of 20 century have appeared unprofitable of because of complexity of hardware design and many stages (multi-staging).

The main effects by intensity of formation SOD in petroleum storage have also physique-chemical properties and its formation structure of oil. The important role in the given process is played by diurnal and annual temperature variations, order of filling, unloading of oil etc. [2]

At the same time SOD behind the elemental composition comes nearer to ozokerite, and consequently they can widely be used for obtaining unique stuffs, which one received only from ozokerite and natural waxes.

With the purpose of their salvaging the fraction, formation hydrocarbon and structural-formation structure is studied, and also is studied physico-chemical indexes. The obtained outcomes compared to analogical indexes of ozokerite (Borislav, Ukraine).

By vacuum distillation SOD and ozokerite is obtained from distillates of close cut fractions and the content of different groups of hydrocarbon is determined as it is shown by Table 1.

With ascending of a boiling temperature of fractions, the contents alkane of frames is augmented, and cyclic alkanes accordingly decreases. The distribution of aromatic frames in fractions has extreme relation. The SOD in distillate of a part with ascending of a boiling temperature of fractions the contents n-cyclic alkanes of hydrocarbon increases, and the fractions from 350 up to 500°C accordingly contain a significant amount of paraffin with melting point from 40 up to 60°C.

Table 1

Formation hydrocarbon structure distillate of fractions SOD and ozokerite*

Indexes	Borders of boiling of fraction, °C				
	200-300	300-350	350-400	400-450	450-500
Yield of fraction, %	8,5/2,5	5,0/4,3	4,87,1	5,1/10,4	6,8/14,2
Alkanes - cycloalkanes, %	85/68	80/74	78/79	82/83	87/88
Arenes of I group, %	8/17	10/15	9/10	8/9	7/8
Arenes of II and III groups, %	7/15	8/8	9/9	7/7	6/4
Arenes of IV group and resin, %	0/0	2/3	4/2	3/1	0/0

* numerator – value for SOD, denominator – value for ozokerite

In residual fractions of SOD are contained > 500°C and ozokerite (yields 69,8 and 61,5% accordingly) such groups of hydrocarbon (%): alkanic-cycloalkanes – 70/64, cycloalkane-arene – 18/21, resin – 12 /15*.

The main ozokerite application is obtaining ceresine, which one has too application, as ceresine obtained from oil – by effecting of plastic boiler oils of miscellaneous assigning, component of miscellaneous waxen alloys, as dielectric that by effecting packing materials. An especial field of application of ozokerite usage it in medicine, as by the way applicants, and in a miscellaneous-looking bathes and as a medicinal preparation ozokerite known since past century. Large thermal capacity and rather low heat conduction characterize it, and heat-retaining capacity in 3 times is higher, than for muds, and in 1.5 times is higher, than for paraffine. The heat-retaining capacity of ozokerite is specially characteristic at the moment of its transition from a liquid state in firm. At the moment of a phase transformation the plenty of heat due to endothermic process of crystallization is step-by-step excreted. The ozokerite besides thermal operating has a complex valuable biological and physico-chemical features in medicine and also possesses analgesic features. It influences a vegetative nervous system and invokes a vasodilatation. The ozokeritic physiotherapy can be used as the treatment of various sicknesses. However, today ozokerite as medical operating is not studied. The chemical and physical particularities of SOD, which one influence treatment of various sicknesses are not established.

We researched the resemblance SOD`s hydrocarbon structure to ozokerite and established its similarity. These and other experimental data [3] confirm possibility of

using SOD as a substitute of ozokerite after definite processing. Other relevant conclusion made on the basis of findings of investigation SOD and ozokerite and their confrontation is endorsement that ozokerite have petroleum base. Thus, during travel of oil in pores of rock there was a deposit SOD, which one and are by ozokerite.

The resemblance of an elemental composition SOD and ozokerite is established, the structure and features of firm hydrocarbon distillate and residual parts SOD is studied. The obtained products can use as substitute of ceresine and also is by effecting cable compounds and protective waxes.

References

1. Khlibyshyn Y., Pochapska I., Gladkyi O. *Możliwości utylizacji kwaśnej smoły // Сталий розвиток – стан та перспективи : матеріали II Міжнародного наукового симпозіуму SDEV'2020, 12–15 лютого 2020 року, Львів-Славське, Україна. – 2020. – С. 154–157.*
2. Хлібишин Ю.Я., Почапська І.Я. *Дослідження фізико-хімічних властивостей ТНВ та нафт Прикарпатських родовищ // Вісник НУ «Львівська політехніка»: Хімія, технологія речовин та їх застосування. –№ 529. – Львів: 2005. – с. 148-151.*
3. Хлібишин Ю., Почапська І., Гринишин О. *Використання кислих гудронів та нафтових залишків для одержання бітуму // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : матеріали XI Міжнародна науково-технічної конференції (Львів, 16–20 травня 2022 р.). – 2022. – С. 138–141.*

THE SOLID OIL DEPOSITS AND THEIR USING

I.Ya.Pochapska, PhD, Yu.Ya. Khlibyshyn, PhD, O.B.Hrynyshyn, DSc(Tech.) (LPNU)

We studied the composition of solid oil deposits formed during oil extraction, transportation and storage. The analysis of fractional composition and the group hydrocarbon composition of the allocated fractions for samples of solid oil deposits and ozokerite was investigated. Our research has shown the similarity between the hydrocarbon composition of solid oil deposits and ozokerite.

Key words: *ozokerite, solid oil deposits, paraffin.*

УДК 665.63.048

ПЕРЕВАГИ ЗАСТОСУВАННЯ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ З ВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ РЕСУРСІВ

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

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

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

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

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

Проведено огляд літературних джерел стосовно переваг застосування інгібіторів з відновлювальної сировини.

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

Корозія – це природний процес, який виникає, коли метали вступають у контакт із навколишнім середовищем. Процес корозії призводить до поступового псування та втрати металу внаслідок хімічної реакції між металом та навколишнім середовищем. Корозія є основною проблемою, яка впливає на різні галузі промисловості, включаючи транспорт, переробку нафти та газу, будівництво та авіакосмічну промисловість. Корозія може призвести до деградації матеріалу, структурних збоїв і загрози безпеці, а це в свою чергу – до значних економічних та екологічних наслідків. Традиційні заходи боротьби з корозією часто ґрунтуються на використанні інгібіторів. Суть інгібіторного захисту полягає у створенні захисної плівки на внутрішній поверхні обладнання внаслідок адсорбційної здатності інгібітора корозії. Метод інгібування, як правило, відрізняється високою економічністю, легкістю виробничого впровадження без зміни раніше прийнятого технологічного режиму, та не передбачає спеціального додаткового обладнання. Проте, традиційні інгібітори корозії – це зазвичай токсичні і небезпечні хімічні речовини, які становлять значний ризик для здоров'я людини та навколишнього середовища. Тому існує потреба в розробці безпечних інгібіторів корозії, які є ефективними, рентабельними та екологічними. Розробка таких інгібіторів корозії є відносно новою та швидко зростаючою сферою досліджень, яка спрямована на забезпечення альтернативних та безпечніших методів боротьби з корозією. Ці інгібітори отримують з природних і відновлюваних ресурсів і розроблені таким чином, щоб мати мінімальний вплив на здоров'я людини та навколишнє середовище.

Нафтогазова промисловість є одним з основних споживачів інгібіторів корозії, оскільки обладнання та трубопроводи, які використовуються в цій галузі, часто піддаються впливу жорстких корозійних середовищ. Традиційні інгібітори корозії, які використовуються в цій промисловості, мають суттєві недоліки. Так, що хромати, визнані своєю високою ефективністю в запобіганні корозії, водночас визнаються канцерогенними. Навпаки, фосфати сприяють евтрофікації, сприяючи росту водоростей і призводячи до забруднення води. Так звані «зелені» інгібітори корозії пропонують безпечнішу та екологічнішу альтернативу традиційним інгібіторам. Дослідження біологічних сполук і природних екстрактів набули популярності як потенційні альтернативи традиційним інгібіторам. Крім того, прогрес у нанотехнологіях проклав шлях до інноваційних підходів до інгібування корозії. Інгібітори на основі наноматеріалів, такі як нанокомпозити та наночастинки, продемонстрували чудові властивості захисту від корозії зі зниженим впливом на навколишнє середовище. Зелені інгібітори корозії, отримані з природних і відновлюваних ресурсів, таких як рослинні екстракти, ефірні олії та природні полімери, представляють перспективний шлях для контролю корозії. Ці інгібітори мають

цілу низку переваг, оскільки вони нетоксичні, біологічно розкладаються та завдають мінімальної шкоди навколишньому середовищу. Відомо, що антикорозійну дію мають речовини: альдегіди, кетони, аміни, фосфати, нітрати, алкалоїди, глюкозиди, дубильні речовини та ін. Їх механізм полягає в адсорбції на металевих поверхнях, створюючи захисні шари, які ефективно перешкоджають корозії. Результати досліджень підкреслюють їхню ефективність у різноманітних галузях, починаючи від нафтової та газової промисловості та закінчуючи транспортом і будівництвом. Дубильні речовини діють, утворюючи міцний захисний шар на металевих поверхнях, перешкоджаючи дифузії корозійних агентів. Недавні дослідницькі публікації розширили галузі використання інгібіторів зеленої корозії, представивши нові сполуки, методи екстракції та методи застосування. Також з'явилися дослідження синергічного ефекту поєднання різних природних інгібіторів, що дає посилення їхніх захисних властивостей. Врахування цих результатів зміцнює всебічне розуміння ефективності та універсальності інгібіторів зеленої корозії в різноманітних промислових умовах. Крім того, прогрес у аналітичних методах, таких як спектроскопія та мікроскопія, дозволив більш глибоко охарактеризувати взаємодію між зеленими інгібіторами та металевими поверхнями. Ці дослідження дають цінну інформацію про молекулярні механізми, що керують інгібіторною дією, допомагаючи в оптимізації композицій інгібіторів для підвищення ефективності.

ADVANTAGES OF USING CORROSION INHIBITORS FROM RENEWABLE RESOURCES

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

A review of literary sources regarding the advantages of using inhibitors from renewable raw materials was carried out.

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

УДК 665.637.8

ДОСЛІДЖЕННЯ АДГЕЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДОРОЖНЬОГО БІТУМУ, МОДИФІКОВАНОГО ПАР НА ОСНОВІ ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ

О.Є. Поляк¹, В.М. Гунька², Ю.М. Гринчук³, М.І. Донченко⁴, Ю.В. Сідун⁵

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

³Гринчук Юрій Миколайович, кандидат технічних наук, доцент кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії, e-mail: yurii.m.hrynchuk@lpnu.ua

⁴Донченко Мирослава Ігорівна, доктор філософії, асистент кафедри хімічної

технології переробки нафти та газу, e-mail: myroslava.i.donchenko@lpnu.ua

⁴Сідун Юрій Володимирович, кандидат технічних наук, доцент кафедри автомобільних доріг та мостів, e-mail: yurii.v.sidun@lpnu.ua

Вивчено, як модифікатор дорожніх бітумів, поверхнево-активні речовини, одержані з відновлюваної сировини. Досліджено адгезійні властивості бітуму, модифікованого ПАР.

Ключові слова: ріпакова олія, аміни, дорожній бітум, ПАР, ріпакова олія, адгезійні властивості.

Зчеплюваність між мінеральними заповнювачами та бітумом є важливим критерієм, який характеризує експлуатаційні властивості асфальтобетонного покриття та стійкість до руйнувань. Адгезійні властивості бітуму – ключовий показник при проектуванні та будівництві автомобільних доріг. Тоді як відсутність зчеплюваності може призвести до значного пошкодження асфальтобетону. Оскільки більшість дистиляційних та окиснених бітумів володіють низькими адгезійними властивостями, то необхідним є введення до них адгезійних добавок [1-2].

Для досліджень використовували окиснений дорожній нафтовий бітум марки БНД 70/100 виробництва ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук), а також добавку типу ПАР (поверхнево активну речовину), яку одержано на кафедрі методом амідування «сирої» ріпакової олії.

Модифікування бітуму ПАР проводили за 150 °С, впродовж 30 хв. Після завершення модифікування визначали зчеплюваність із поверхнею скла згідно ДСТУ 9169:2021 [3-4]. Результати досліджень подано на рис. 1-2.

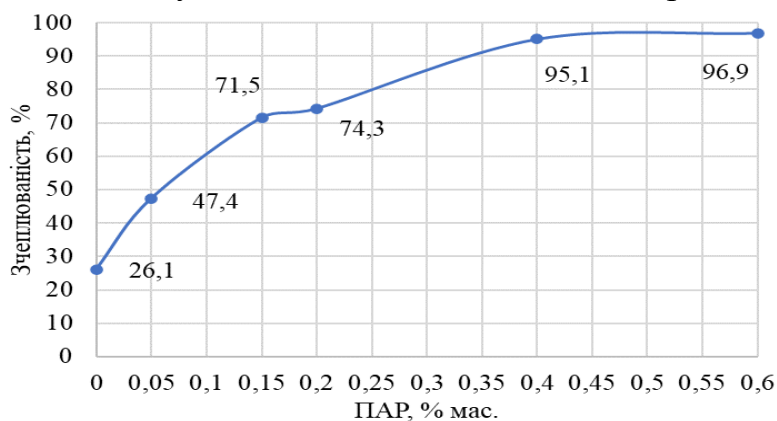


Рисунок 1. Зчеплюваність з поверхнею скла в залежності від вмісту ПАР

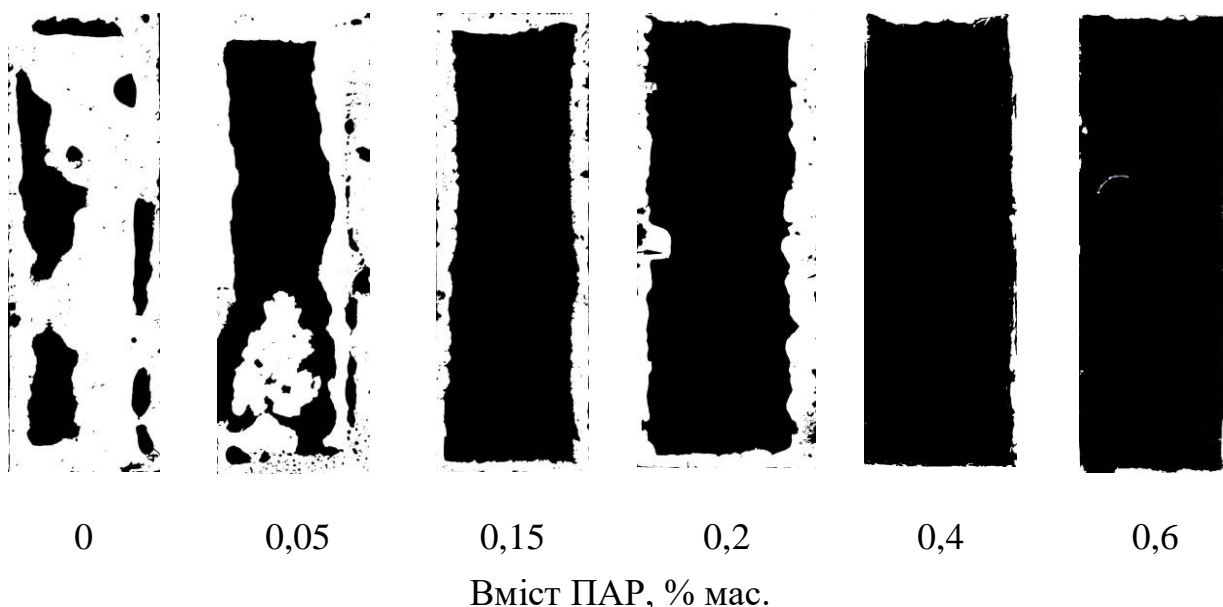


Рисунок 2. Скляні пластини після випробувань

Провівши аналіз одержаних результатів, наведених на рис. 1 і 2 можна зробити висновок, що найбільш оптимальний вміст ПАР одержаної на основі біосировини – 0,4 % мас. Середнє значення зчеплюваності до скла за такої кількості ПАР становить 95,1 %. Адгезія бітуму без добавок становить 26,1 %. При додаванні до в'язучого лише 0,05 % мас. ПАР зчеплюваність зростає до 47,4 %, що свідчить про високу ефективність одержаної ПАР.

Бібліографічний список

1. Старчевський, В.Л. Адгезійні властивості бітуму, модифікованого епоксидом рослинного походження у присутності ініціаторів / Старчевський, В.Л., Гринчук, Ю.М., Маціпура, П.А. // Науковий вісник НЛТУ України, 2021, 31(3) – с. 85-88.
2. 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.
3. Starchevskyy, V. INFLUENCE OF INITIATORS ON THE ADHESION PROPERTIES OF BITUMEN MODIFIED BY NATURAL ORIGIN EPOXIDE / Starchevskyy, V., Hrynychuk, Y., Matcipura, P., & Reutsky, V. V. // Chem. Chem. Technol. 2021, – Vol. 15 (1). P. 142–147
4. ДСТУ 9169:2021 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення зчеплюваності з мінеральним матеріалом.

STUDY OF ADHESIVE PROPERTIES OF ROAD BITUMEN MODIFIED WITH SURFACTANTS BASED ON RENEWABLE RAW MATERIALS

Olha Poliak, postgraduate student (Lviv Polytechnic National University)
Volodymyr Gunka, associate professor (Lviv Polytechnic National University)
Yurii Hrynychuk, associate professor (Lviv Polytechnic National University)
Myroslava Donchenko, assistant (Lviv Polytechnic National University)

Iurii Sidun, associate professor (Lviv Polytechnic National University)

Surfactants derived from renewable raw materials are studied as a modifier of road bitumen. The adhesive properties of bitumen modified with surfactants were investigated.

Keywords: rapeseed oil, amines, road bitumen, surfactants, rapeseed oil, adhesive properties.

УДК 665.662.4+665.614

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ ДЛЯ ВАЖКИХ НАФТ

М.М. Шищак¹, П.І. Топільницький², В.В. Романчук³

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, професор кафедри хімічної технології переробки нафти і газу, e-mail: petro.i.topilnytskyi@lpnu.ua*

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

Проведено аналіз потенційних джерел забруднення в процесах деемульгування важких нафт і вказані основні альтернативи управління ними.

Ключові слова: екологічно чисті деемульгатори, важка нафта, зневоднення.

Поширені деемульгатори, що використовуються під час деемульгування та зневоднення в нафтопромисловості, часто містять хімічні речовини, які вважаються екологічно неприйнятними. Для більш раціонального використання ресурсів та зменшення забруднення навколишнього середовища існує нагальна потреба у зменшенні споживання енергії та потоків стічних вод, а також у розробці більш екологічно чистих рецептур деемульгаторів для нафтопромислового застосування, які не поступаються за ефективністю існуючим хімічним речовинам.

Утворення стабільної емульсії з дуже низьким міжфазним натягом робить розділення води і сирової нафти дуже складним процесом. Хімічна деемульгація є найбільш поширеним методом розділення. Амфифільні молекули деемульгаторів зменшують поверхневий і міжфазний натяг шляхом накопичення на поверхні розділу між нафтою та водною фазою. В більшості своїй деемульгатори це тугоплавкі органічні полімери і вода після деемульгування повинна бути обов'язково очищена перед тим, як її скидають в навколишнє середовище. Скидання неочищеної деемульгової води в інші водні об'єкти може мати серйозні екологічні наслідки, що характеризуються високим біохімічним споживанням кисню (БСК), хімічним споживанням кисню (ХСК) завданням шкоди водним організмам. Тому очищення вилученої води є життєво важливим для зменшення її впливу на навколишнє середовище та всі види в їхньому природному середовищі існування. Окрім того, вилучення нафти і води з відпрацьованої суміші шляхом очищення може принести і

економічну вигоду. Вода після очищення може бути використана в багатьох операціях нафтопереробки та інших процесах.

Хімічні речовини на основі поверхнево-активних речовин, що додаються під час виробництва для боротьби з корозією та забезпечення потоку, також створюють проблеми з переробкою стічних вод, оскільки вони мають тенденцію до подальшої стабілізації емульсій на очисних спорудах та збільшення необхідної дози деемульгаторів.

Отже, створення "зелених" брендів деемульгаторів є виправданим не тільки з екологічних міркувань, а й з економічної точки зору, оскільки речовини, які біологічно розкладаються, не потребують або принаймні зменшують витрати на очищення та утилізацію відходів, що їх містять.

В останні роки було розроблено цілу низку екологічно чистих деемульгаторів, серед яких деемульгатори неіонного типу, іонні рідини, деемульгатори на основі вуглецю, кремнезему та матеріалів з природної біомаси. Вони не тільки не поступаються у своїй ефективності традиційним хімічним деемульгаторам, але й мають ряд переваг, таких як висока здатність до біологічного розкладання, низька токсичність можливість виготовлення з відновлюваних і дешевих матеріалів.

Під час видобутку, транспортування та переробки важкої нафти утворюються великі обсяги деемульгованих вод, а для видобутку, часто потрібні великі обсяги поверхневих вод. Найважливішими альтернативами управління промисловими та технологічними водами є мінімізація обсягів, підземне закачування, скидання у поверхневі води та корисне повторне використання.

ENVIRONMENTAL ASPECTS OF USING DEMULSIFIERS FOR HEAVY OIL

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

Potential sources of pollution in the processes of heavy oil demulsification are analyzed and the main alternatives for their management are indicated.

Keywords: environmental friendly demulsifiers, heavy oil, dehydration.

УДК 665.753.4

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ПОКРАЩУВАЧІВ ПОТОКУ ДЛЯ ВИСОКОПАРАФІНИСТИХ НАФТ

О.М. Шишак¹, П.І. Топільницький², В.В. Ткачук

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

Луцький Національний технічний університет, Україна, 43000, м. Луцьк, вул. Львівська, 75

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

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

³*Ткачук Валентина Віталіївна, декан факультету митної справи, матеріалів та технологій, д.т.н., професор*

Проведено комплексне літературне дослідження впливу покращувачів потоку на реологічні властивості високопарафіністих нафт і виявлено особливості їх застосування.

Ключові слова: трубопровід, високопарафініста нафта, текучість.

Транспортування високопарафіністих нафт при температурах нижчих за їх температуру застигання може призвести до проблем з перезапуском у разі зупинки трубопроводу і статистичного охолодження нафти через утворення блокуючої кристалічної ґратки парафіну. Одним із способів вирішення такої проблеми є застосування покращувачів потоку нафти (flow improvers).

Довший час прийнятність парафіністої нафти для трубопровідного транспортування ґрунтувалася на критеріях температури застигання. Проте, зниження температури застигання сирової нафти не завжди є показником одночасного покращення більш важливих реологічних характеристик, наприклад, в'язкості.

В'язкість високопарафіністої нафти, від якої залежить падіння тиску в трубопроводах, а значить і їх пропускна здатність, збільшується через охолодження при транспортуванні, інколи в 1000 разів. Оскільки в'язкість залежить від швидкості зсуву (тобто пропускної здатності), комбіновані впливи можуть призвести до того, що за певних умов збільшення пропускної здатності зменшує перепад тиску в трубопроводі (оскільки температура на виході вища).

Навіть якщо величини температури застигання і динамічної в'язкості високопарафіністої нафти забезпечують її нормальну текучість, завжди існує ризик переривання потоку, наприклад через відмову насоса, пошкодження лінії, дефіцит нафти або обмеження її зберігання, стихійні лиха. Під час позапланової зупинки нафта продовжує охолоджуватися в умовах застою, утворюючи блокуючу кристалічну ґратку. Утворений гель спричиняє значну неньютонівську поведінку нафти та збільшує в'язкість. Серед всіх потенційних проблем із забезпеченням потоку, повторний запуск є найбільш серйозною, оскільки це може призвести до повного унеможливлення транспортування.

Важливою особливістю є також температура застосування покращувача потоку, оскільки вона в більшості випадків впливає на його активність. Перед застосуванням покращувача може знадобитися підготовка сирової нафти, а саме нагрівання її вище точки інверсії температури застигання.

Отже, ефективний покращувач потоку високопарафіністих нафт повинен:

- покращувати текучість за рахунок зниження температури застигання і динамічної в'язкості;
- забезпечувати повторний запуск у випадку у разі відключення лінії та статичного охолодження;
- забезпечувати постачання нафти на великі відстані неопалюваними трубопроводами;
- знижувати відкладення парафіну в трубопроводах і системах виробництва;
- сприяти обробці та зберіганні нафтопродуктів на нафтобазах.

PECULIARITIES OF USING FLOW IMPROVERS FOR HIGH WAXY OIL

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

A comprehensive literature search regarding the influence of flow improvers on the rheological properties of high waxy oil has been carried out and special aspects of their application have been revealed.

Keywords: pipeline, high waxy oil, flowability.

УДК 665.61

ОЦІНЮВАННЯ РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦІАЛУ НАФТ НАФТОГАЗОНОСНОГО РАЙОНУ ПІВНІЧНОГО БОРТУ СХІДНОГО РЕГІОНУ УКРАЇНИ

А.С. Терновська, Ю.А. Роговий, О.В. Богоявленська, С.Г. Дерібо

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

Терновська Анастасія Сергіївна, магістр кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: anastasia27ternovskaya@gmail.com

Роговий Юрій Анатолійович, аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: Yurii.Rohovyi@iht.khpi.edu.ua

Богоявленська Олена Володимирівна, канд. техн. наук, доцент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: evbsob@gmail.com

Дерібо Світлана Германівна, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри технічної електротехніки, e-mail: sgd2408@gmail.com

Проведено розгляд ресурсного потенціалу трьох нафтогазоконденсатних родовищ нафтогазоносного району північного борту ДДЗ: Дружлюбівського, Скворцівського, Юліївського, які розташовані в Харківській області. Нафти родовищ класифіковані за типом в залежності від індексу горизонту. Вибрано варіант переробки розглянутих нафт.

Ключові слова: вуглеводні, нафтогазоносний регіон, ресурсний потенціал, родовище.

На території України виділяють три нафтогазоносні регіони: Східний, Західний і Південний. Східний нафтогазоносний регіон України є наймолодшим за часом відкриття промислових родовищ вуглеводнів і найбільшим за обсягом розвіданих запасів і прогнозних ресурсів [1, 2]. Його представляє Дніпровсько-Донецька нафтогазоносна область (ДДНО).

З відкритих нафтових родовищ, в яких відомі лише нафтові поклади, основні з них згруповані в двох районах: крайній північно-західній частині Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ) та в межах Охтирського структурного виступу та його периферії, де знаходиться найбільше нафтове родовище – Бугруватівське з запасами понад 20 млн.т, тоді як запаси решти родовищ не перевищує 1,0-1,5 млн.т).

Найбільші видобувні запаси нафти серед газонафтових родовищ встановлені в межах Леляківської (майже 60 млн.т) і Гнідинцівської (понад 48 млн.т) структур. Найглибший поклад виявлено на Сухівській площі (5050 м). На глибинах понад 4000 м скупчення нафти визначені в 25 родовищах, зокрема Західно-Харківцівському (4900 м), Тростянецькому (4900 м), Анастасівському

(4800 м). Найбільші до поверхні поклади залягають у південній прибортовій зоні, наприклад, в Решетниківському та деяких інших родовищах (500 м) [1, 2].

Фізико-хімічні властивості, компонентний склад вуглеводнів ДДНО надзвичайно різноманітні і залежать від термобаричних умов в надрах і розподілу органічної речовини на глибинах. При низьких температурах рідини системи мають підвищений вміст нафтоєвих, а при високих – ароматичних сполук [1, 2]. За фізико-хімічними властивостями, груповим, вуглеводневим та фракційним складом нафти ДДНО досить різноманітні. Кількість розчиненого газу змінюється від 20 до 350 м³/м³ і більше, тиск насичення коливається від 2,3 до 48,5 МПа, об'ємний коефіцієнт – 1,055-3,726, в'язкість 0,20-2,56 МПа·с. Густина нафт становить 650-990 кг/м³, температура застигання 197-309 °К, сірчистість – 0,02-0,63 % (зрідка до 1,13 %), молекулярна маса 150-400. У фракційному складі домінують високо киплячі вуглеводні: вихід фракції від початку кипіння до 423 °К 10-34 %, від 423 до 573 °К 25-45 %. Вміст парафінів 1-4 % (максимально до 7 %). Спостерігається закономірне збільшення насичення нафти парафіном з глибиною. Вміст асфальто-смолистих компонентів коливається від 1 до 48 %. За груповим складом нафти регіону відносяться до метано-нафтоєвого, нафтоєво-ароматичного, ароматичного або, найчастіше нафтоєво-метанового типу.

Проведено розгляд ресурсного потенціалу трьох нафтогазоконденсатних родовищ нафтогазоносного району північного борту ДДЗ: Дружелюбівського, Скворцівського, Юліївського, які розташовані в Харківській області.

Для нафт північного борту ДДЗ визначено такі загальні фізико-хімічні характеристики [3]: густина 608,3-899,5 кг/м³; вміст, мас. % смоли – 5,8-13,3, парафіну – 5,8-12,8, сірки 0,08-0,8; груповий склад, % метанові – 18,5-49, нафтоєві – 21,0-61,8, ароматичні – 9,75-30,0. За комплексом досліджень і порівняльним аналізом визначено, що із глибиною густина нафт зменшується, вони збагачуються метановими вуглеводнями, зокрема, для південного борту ДДЗ від 28 до 46 % (відповідно глибини 3081 та 4346 м). Отже, в межах регіону виокремлено три групи нафт: дуже легкі, легкі та важкі [3].

За типом нафти в залежності від індексу горизонту нафти родовищ класифіковані як [1]: Дружелюбівське ІТІПІ за вмістом загальної сірки – малосірчиста, виходом фракцій, що википають до 350 °С – не менше 45 %, вмістом парафіну – не більше 1,5 % та як ІП2 – малосірчиста, з вмістом парафіну 1,51-6,0 %. Скворцівське ТІПЗ: за виходом фракцій, що википають до 350 °С – не менше 45 %, вмістом парафіну – понад 6 %. Юліївське ІТІПЗ – мало сірчиста, за виходом фракцій, що википають до 350 °С – не менше 45 %, вмістом парафіну – понад 6 % та ІТІ – мало сірчиста, за виходом фракцій, що википають до 350 °С – не менше 45 %.

Отже, нафту Дружелюбівського родовища можна переробляти за паливним варіантом. Високий вміст парафіну нафт Скворцівського та Юліївського родовищ визначає нафтохімічний варіант їх переробки.

Список використаних джерел

1. Атлас родовищ нафти і газу України : у 6 т. / заг. ред. М. М. Іванюти, В. О. Федина, Б. І. Денегі та ін.; Українська нафтогазова академія. Львів, 1998. Т. 1-3 : Східний нафтогазоносний регіон.
2. Гірничий енциклопедичний словник : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. Донецьк : Східний видавничий дім, 2004. Т. 3. 752 с.
3. Савчак О. Геохімічні аспекти процесів міграції та акумуляції вуглеводнів Східного газонасного регіону України. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2017. № 3–4. С.9-28.

УДК 665.6; 665.7

ОЧИЩЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ У ПРИСУТНОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН

П.І. Казимирів¹, Т.І. Червінський², О.Б. Гринишин³

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

¹*Казимирів Петро Іванович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: petro.i.kazymyryv@lpnu.ua*

²*Червінський Тарас Ігорович, канд. хім. наук, доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: chervinskijt@gmail.com*

³*Гринишин Олег Богданович, док. техн. наук, проф., завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: ogrundyshyn@ukr.net*

У роботі описано результати з вивчення процесу очищення відпрацьованих моторних олив у присутності поверхнево-активних речовин (ПАР). Вивчено вплив основних чинників керування процесом (кількості основного реагента, тривалості й температури) на зміну експлуатаційних властивостей очищених моторних олив. За встановлених оптимальних умов очищено відпрацьовані моторні оливи для бензинових та дизельних двигунів.

Ключові слова: *поверхнево-активні речовини, моторна олива, відпрацьована олива, старіння оливи, рентгенофлуоресцентний аналіз, ІЧ-спектри.*

На сьогоднішній день одним із актуальних питань екологічної безпеки держави є поведінка з відходами від експлуатації автотранспорту: автомобільні шини, кузови автомобілів, обшивка салону (пластмаси), відпрацьований електроліт та свинцевий шлам акумуляторів, відпрацьовані нафтопродукти та фільтри, охолоджувальні рідини тощо. Нафтовмісні відходи займають значну частину у загальній їх кількості. Слід зазначити, що відходи нафтопродуктів утворюються не лише на автотранспорті, а й на інших видах транспорту та у промисловості [1].

Після експлуатації відпрацьовані моторні оливи (ВМО) зазнають істотних змін у фізико-хімічних властивостях: забруднення механічними домішками, водою та залишками незгорілого палива, продуктами термічної деструкції, окиснення, конденсації, полімеризації тощо, а отже, згодом, до 80 % з цих об'ємів нафтових олив перетворюються на небезпечні для довкілля нафтові відходи. Після експлуатації олив в двигунах внутрішнього згорання у ВМО ідентифіковано більше як 140 видів концентрованих поліциклічних вуглеводнів,

які утворюються в результаті згоряння оливи та потрапляють в неї з палива, також можуть утворюватися речовини високого ступеня канцерогенності: бенз(а)пірен, фенантрен тощо [2].

Сучасна технологія регенерації ВМО складається з комбінації фізичних, хімічних, фізико-хімічних процесів, які в сукупності дозволяють отримувати очищену нафтову оливу, яка може слугувати компонентом базових олив, або бути використаною в інших галузях промисловості. Однак, першочерговим процесом очищення ВМО є вилучення з неї механічних домішок, зокрема води. Відомо, що присутність води в оливі створює негативний вплив на її властивості, сприяє окисним процесам та утворює стабільну оливну емульсію. Саме присутність води у ВМО перешкоджає процесу фільтрації оливи, осадженню металевих відходів зношення механізмів ДВЗ та застосуванню вище зазначених процесів.

Для вилучення емульгованої води з ВМО використовують процес зневоднення, що вимагає значних капітальних та енергетичних затрат. Однак, застосування процесу коагуляції дозволяє знизити ці затрати, вилучити присутню у ВМО воду та осадити дрібнодисперсні механічні забруднення, що не затримуються фільтрувальними елементами. Водночас, використання широковідомих коагулянтів не дозволяє в повній мірі вилучати з ВМО вище перелічені забруднення. Тому основним завданням даної роботи є підбір оптимального коагулянта по вартості та властивостях для вилучення води і механічних домішок з ВМО для можливості їх повторного використання.

Нами вивчено основні закономірності процесу коагуляції відпрацьованих моторних моторних олив у присутності ПАР, які широко використовуються для одержання побутових й промислових миючих засобів. Встановлено вплив основних чинників керування процесом (кількості ПАР, тривалості й температури) на зміну експлуатаційних властивостей очищеної моторної оливи. За встановлених оптимальних умов очищено відпрацьовану мінеральну моторну оливу для дизельних двигунів властивості яких подано у табл. 1.

Таблиця 1

Порівняння експлуатаційних властивостей товарної, відпрацьованої та очищеної у присутності ПАР мінеральної моторної оливи М-10ДМ

Показники	Мінеральна моторна олива		
	Товарна	Відпрацьована	Після коагуляції з ПАР
Кінематична в'язкість, мм ² /с за			
50°С	60,13	51,65	56,7
100°С	11,40	10,22	10,8
Індекс в'язкості	120	88	110
Вміст води, %	сліди	1,5	сліди
Кислотне число, мг КОН/г	1,30	2,71	0,55
Вміст мех. домішок, %	0,023	0,062	0,041

За допомогою рентгенофлуорисцентного аналізу вивчено неорганічну частину очищеної оливи. Встановлено, що після проходження процесу очищення ВМО вибраною ПАР відбувається зменшення вмісту металів в очищеній оливі. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено зменшення кількості кисневмісних продуктів «старіння» в очищеній мінеральній моторній оливі. Процес очищення відпрацьованих моторних олив у присутності ПАР доцільно використовувати як проміжну стадію комбінованого технологічного циклу регенерації відпрацьованих моторних олив.

Бібліографічний список

1. Hrynyshyn O., Korchak B., Chervinsky T., Kochubei V. Change in properties of M-10DM mineral motor oil after its using in the diesel engine. *Chem. Chem. Technol.* 2017, № 3, P. 387-391. <https://doi.org/10.23939/chcht11.03.387>
2. Червінський Т.І., Гринишин О.Б., Корчак Б.О. Регенерація відпрацьованих моторних олив в присутності карбаміду. *Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування»*. 2015, № 812, С. 158-162.

CLEANING OF USED MOTOR OILS IN THE PRESENCE OF SURFACTANTS

Petro Kazymyryv, postgraduate student, Chervynskiy Taras, PhD in chemical sciences, Grynyshyn Oleg, Doctor of Technical Sciences (Lviv Polytechnic National University)

The paper describes the results of the study of the process of cleaning used motor oils in the presence of surface-active substances (surfactants). The influence of the main process control factors (the amount of the main reagent, duration and temperature) on the change in the operational properties of refined motor oils was studied. Used motor oils for gasoline and diesel engines are purified under the established optimal conditions.

Key words: *surfactants, motor oil, used oil, oil aging, X-ray fluorescence analysis, IR spectra*

УДК 665.6

НОВІ ЦЕОЛІТНІ КАТАЛІЗАТОРИ ГІДРОКРЕКІНГУ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ

Д.О. Гордієнко¹, А.Б. Григоров²

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

¹*Гордієнко Денис Олександрович, студент кафедри ТПНГтаТП, e-mail: gordienkod222@gmail.com*

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

Розглянуто перспективу використання цеолітних каталізаторів при гідрокрекінгу вуглеводневої сировини. Використання цеолітів дозволить збільшити вихід дистилятних продуктів підвищеної якості, збільшити термін використання власне каталізатору.

Ключові слова: *вуглеводнева сировина, гідрокрекінг, каталізатори, цеоліти, стабільність, селективність.*

Процес гідрокрекінгу відноситься до числа основних вторинних термо-каталітичних процесів переробки вуглеводневої сировини (нафтових дистилятів

і залишків) в вуглеводневій газі C_3-C_4 , бензин, реактивне та дизельне паливо, компоненти змащувальних олів. Цей процес в останні десятиріччя переживає свій бурний розвиток та реалізується в середовище водню при 330-450 °С та тисках 5-30 МПа у присутності поліфункціональних каталізаторів, які складаються з: кислотного компонента; металу або поєднання металів у відновленій, оксидній або сульфідній формі; сполучного компоненту.

Поліфункціональність каталізаторів гідрокрекінгу зумовлюється наявністю двох типів активних центрів: кислотні центри (алюмосилікати та Al_2O_3); центри гідрування-дегідрування; сполучний компонент (кислотний компонент – оксид алюмінію, алюмосилікати; оксиди кремнію, титану, цирконію та ін.).

На сьогоднішній день, основними каталізаторами гідрокрекінгу виступають каталізатори на базі сульфідів Ni, Co, Mo, W, які виробляються такими фірмами як Grace, BASF, Albemarle, Axens.

Незважаючи на це, одним з основних напрямків удосконалення гідрокрекінгу є створення вискоєфективних стабільних каталізаторів, що легко регенеруються. Нині поруч із модернізованими аморфними каталізаторами широко застосовуються цеолітні каталізатори. Використання цеолітних каталізаторів у процесах гідрокрекінгу, спрямоване на максимальне виробництво бензину, дозволяє перейти від двоступінчастої схеми до квазіодноступінчастої, тобто виключити стадію фракціонування після першого ступеня. Цеолітвмісні каталізатори забезпечують максимальний вихід середніх дистилатів, високу гнучкість і можливість проведення процесів у більш м'якому режимі.

Важливою характеристикою цеолітів є характеристика пір, яка, в свою чергу, визначається топологією каркасу. Від розміру пор залежить здатність певних молекул проникати всередину цеолітного каталізатора. По діаметру пор цеоліти поділяються на вузькопористі (мікропористі) з діаметром пір менше 2 нм, середньопористі (мезопористі) з розміром пір від 2 до 50 нм і широкопористі (макропористі) з діаметром понад 50 нм. Об'єм мезопор комерційних γ - і β -цеолітів нерозвинений, що призводить до небажаних вторинних реакцій крекінгу, тому, останнім часом, вчені намагаються модифікувати цеоліти. Типові методи модифікації пористої структури цеоліту включають: гідротермальний метод, хімічний метод (використовують такі сполуки, як $SiCl_4$, $(NH_4)_2SiF_6$, $(NH_4)F$, EDTA при високих температурах) та комбіновані методи.

В якості компонентів каталізатору сьогодні використовують: β -цеоліт та γ -цеоліт. Відношення по масі γ -цеоліту до β -цеоліту в сухому стані склало від 4 до 6. Процес проводили при температурах 230-450 °С та надмірному тиску 5-24 МПа. Результат показує, що цей каталізатор має підвищену активність, селективність та стабільність, що позитивно впливає на вихід продуктів гідрокрекінгу [1].

Таким чином, використання нових цеолітних каталізаторів в процесі гідрокрекінгу вуглеводневої сировини є дуже перспективним напрямком розвитку процесу, що дозволяє збільшити вихід дистилатних продуктів

підвищеної якості, збільшити термін використання каталізатору, що в сукупності сприятиме зниженню собівартості отриманих продуктів та підвищенню їх конкурентоспроможності.

Бібліографічний список

1. Erfan Aghaei, Ramin Karimzadeh, Hamid Reza Godini, Aleksander Gurlo, Oliver Gorke. Improving the physicochemical properties of Y zeolite for catalytic cracking of heavy oil via sequential steam-alkali-acid treatments. *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – Volume 294. – 109854.

NEW ZEOLITE CATALYSTS FOR HYDROCRACKING OF HYDROCARBON RAW MATERIALS

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

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

The prospect of using zeolite catalysts in the hydrocracking of hydrocarbon raw materials is considered. The use of zeolites will allow to increase the yield of high-quality distillate products, to increase the useful life of the catalyst itself.

Key words: *hydrocarbon raw materials, hydrocracking, catalysts, zeolites, stability, selectivity.*

УДК 665.73

ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ ВИРОБНИЦТВА КОМПАУНДОВАНИХ БЕНЗИНІВ В УКРАЇНІ

К.В. Шевченко¹, А.Б. Григоров²

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

¹*Шевченко Кирило Володимирович, доктор Ph.D, e-mail: drekstar2007@gmail.com*

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

Розглянуто основні принципи виробництва компаундованих бензинів в Україні. Представлені рецептури товарних автомобільних бензинів, що сьогодні зустрічаються на ринку моторного палива в Україні.

Ключові слова: *автомобільні бензини, компаундування, рецептура, фракції, високооктанові компоненти, присадки.*

Сучасні товарні автомобільні бензини (ТАБ), як правило, готують змішуванням кількох компонентів. Безпосереднє отримання їх у окремих технологічних установках пов'язані з труднощами економічного характеру і у наш час практично не зустрічається. Змішування (компаундування) компонентів дозволяє отримувати товарний продукт з необхідною якістю, раціонально використовуючи властивості кожного компонента. Компаундування дозволяє, наприклад, при виготовленні ТАБ залучати бензинові фракції з недостатньо високою стійкістю до детонації, яка потім поліпшується додаванням певних компонентів. Крім того, отримання товарних бензинів шляхом компаундування дозволяє найповніше використовувати всі ресурси бензинових фракцій, що є на нафтопереробному заводі (НПЗ).

Компаундування є завершальним процесом виготовлення бензинів, тому підготовка та проведення його зумовлює якість товарної продукції відповідно вимогам діючих стандартів Євро 4 та Євро 5. Перш ніж розпочати компаундування, розробляють рецептуру товарного бензину та технологію його приготування.

В загальному вигляді рецептури ТАБ, що сьогодні зустрічаються на ринку моторного палива в Україні, можна представити у наступному вигляді

$$ТАБ = ББФ + \Sigma ВОК + П \quad (1)$$

$$ТАБ = \Sigma ВОК + П \quad (2)$$

$$ТАБ = ББФ + П \quad (3)$$

де ББФ – базова бензинова фракція (прямогонна бензинова фракція, отримана на установках первинної переробки нафти або газового конденсату та зазвичай википає в межах 30-160(180) °С); Σ ВОК – сумарна кількість високооктанових компонентів (бензинів каталітичного крекінгу і риформінгу, алкілату, ізомерізату); П – присадки (антидетонаційні, антиокиснювальні, антинагарні, мийні, барвники та маркери).

Причому, ТАБ, що виробляються на НПЗ в Україні, відповідають формулі (1). В них вміст в ББФ коливається в межах 30-50 % мас., Σ ВОК – 40-65 % мас., П – до 10 % мас.

Формула (2) відповідає ТАБ, що виробляється в країнах ЄС. Такі бензини містять до 90-95 % мас. Σ ВОК та до 5,0-7,0 % мас. П [1].

Формула (3) відповідає фальсифікованим ТАБ, що виробляються поза межами офіційних виробництв. Такі бензини можуть містити до 85-90 % мас. ББФ та до 10-15 % мас. П. В них зазвичай використовують П, які на сьогоднішній день заборонені до використання в Україні та країнах ЄС. Наприклад, монометиланілін (C_7H_9N), тетраетилсвинець ($Pb(CH_3CH_2)_4$) тощо.

В остаточному підсумку можна зауважити, що в ТАБ, які сьогодні виробляються в Україні, поступово зменшується доля ББФ та П на користь збільшення долі ВОК, що зумовлено стрімким розвитком вторинних процесів переробки вуглеводневої сировини.

Бібліографічний список

1. Fuel quality monitoring in the EU in 2020. Fuel quality monitoring under the Fuel Quality Directive / Giorgos Mellios (EMISIA S.A.), Evi Gouliarou (EMISIA S.A.). – ETC/CME Eionet Report, 2021. – 93 p.

BASIC PRINCIPLES OF COMPOUNDED GASOLINE PRODUCTION IN UKRAINE

K.V. Shevchenko, doctor Ph.D

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

The main principles of the production of compound gasoline in Ukraine are considered. Formulations of commercial automobile gasolines found today on the motor fuel market in Ukraine are presented.

Key words: automobile gasolines, compounding, formulation, fractions, high-octane components, additives.

УДК 665.637.8

ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ ГУДРОНУ З ВАЖКИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ЗАЛИШКІВ

М.О. Сіробаба¹, П.В. Карножицький², ВМ. Рейві

Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут» вул. Кирпичова, 2, Харків, 61002

¹*Сіробаба Мирон Олександрович, студент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: myron.serobaba2506@gmail.com*

²*Карножицький Павло Володимирович, к. т. н., доц., e-mail: labvtii@gmail.com*

Вивчено склад нафтового залишку, одержаного під час переробки нафти під зниженим тиском. Досліджено проби свіжих гудронів. Ключові слова: гудрон, бітум.

Бітуми були одними з перших нафтопродуктів в історії людства, що знайшли практичне застосування. Це підтверджують археологічні знахідки – кам'яні знаряддя зі слідами бітумів, якими користувалися ще в кінці палеоліту.

Найдавніші письмові згадки використання бітумів походять з Межиріччя: шумерський «Епос про Гільгамеша» і «Епос про Атрахасиса» (III–II тис. до Р. Х.). Згадки про бітум є також і у Біблії. У Давньому світі застосовувалися в медицині, у будівництві (скріплюючи розчини), для гідроізоляції, а також як енергетична сировина. Рідкі бітуми (тобто нафтопродукти) Мертвого моря були добре відомі.

Однак будівельний бітум, який зараз людство використовує у багатьох сферах життя, можна отримати і з важких залишків, залишків нафтопереробки.

Стратегічним напрямом у розвитку сучасної нафтопереробної промисловості є неперервне збільшення глибини переробки нафти, що досягається переробкою нафтових залишків. Одним із важливих завдань переробки таких залишків є одержання з них різноманітних нафтових бітумів. Основну частину бітуму використовують як в'язучий матеріал під час будівництва доріг. Крім цього, бітуми знаходять своє застосування і як ізоляційний та покрівельний матеріал. Основною проблемою бітумного виробництва є низька якість сировини, зокрема її далекий від оптимального груповий склад та високий вміст парафінових структур. Особливо важливою є ця проблема для українських виробників бітуму, оскільки нафти, які видобувають і переробляють на території України, містять велику кількість парафінів.

Проте на сьогодні системний підхід до цієї проблеми відсутній, а тому виникає необхідність всебічного дослідження процесу одержання бітумів на основі саме парафіністої сировини, що дало б змогу одержувати з неї високоякісні бітуми для дорожнього будівництва.

Гудрон — залишок, що утворюється в результаті перегонки із нафти при атмосферному тиску і під вакуумом фракцій, які википають в діапазоні 450—600 °С (залежно від природи нафти).

Перш ніж запускати процес отримання гудрону з подальшими цілями виробляти бітум, маємо провести аналіз вхідної сировини.

Перевірку щодо відсотку гудрону від об'єму нафти проводили згідно казахському нормативному документу СТ РК АСТМ Д 1160, який має у своїй основі ASTM D 1160 "Standart test method for distillation of petroleum products at reduced pressure". Перегонку кубових залишків кожного зразку у достатній кількості проведено на апараті, відповідного стандарту.

Пробу переганяють під дією контрольованого тиску в діапазоні від 0,13 кПа до 6,7 кПа (1 мм рт. ст. - 50 мм рт. ст.) в умовах, що забезпечують фракціонування на одній теоретичній тарілці. Отримують дані, з яких за допомогою початкової точки кипіння і кінцевої точки кипіння можна побудувати криву дистиляції, що зв'язує відсоток відгону за обсягом та температуру, еквівалентну точці кипіння при атмосферному тиску.

Для досліджування процесу отримання гудрону з важких вуглеводневих залишків були відібрані три зразки нафти. Було проведено вхідні аналізи сировини, що включають: густину згідно ГОСТ 3900-85, фракційний склад згідно ГОСТ 2177-99, механічні домішки згідно ДСТУ ГОСТ 6370:2021, хлориди згідно ГОСТ 21534-76 (аналізи проведено у 2021 році, згідно діючих стандартів).

Таким чином у ході експериментальної частини роботи було визначено точки кінця кипіння, та вихід гудрону на декількох температурах.

Слід зазначити, що вивчення питання покриття доріг постає у сьогоденні реалії досить серйозно. Наразі багато доріг зруйновано або ушкоджено, то ми бачимо перспективу, якщо не необхідність, у подальшому вивченні питання переробки гудрону до бітуму. Вивчення питання отримання бутіму це той намір, який ми формулюємо в продовження нашого дослідження.

Бібліографічний список

1. Дорожні одяги : навч. посіб. / С. Й. Солодкий; Нац. ун-т "Львів. політехніка". - Львів : Вид-во Львів. політехніки, 2015. - 162 с.
2. Будівельне матеріалознавство / За ред. П.В.Кривенко. — К. : Ліра-К, 2012. — 624 с. — ISBN 978-966-2609-04-2.
3. Бітуми // Термінологічний словник-довідник з будівництва та архітектури / Р. А. Шмиг, В. М. Боярчук, І. М. Добрянський, В. М. Барабаш ; за заг. ред. Р. А. Шмига. — Львів, 2010. — С. 35-36. — ISBN 978-966-7407-83-4.
4. Фридер І.В. Одержання бітумів на основі залишків переробки парафіністих нафт: дис. кандидата техн. наук: 05.17.07; – Захищена 25.04.2014; Затв. 26.06.2014. – Л., 2014. – 164 с.

The process of obtaining tar from heavy hydrocarbon residues

M.O. Sirobaba, P.V. Karnozhytskyi

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

The composition of the oil residue obtained during the processing of oil under reduced pressure was studied. Samples of fresh ones were investigated.

Key words: tar, bitumen.

ГУМІНОВІ КИСЛОТИ ЯК ІНГІБІТОР ТЕХНОЛОГІЧНОГО СТАРІННЯ ДОРОЖНІХ НАФТОВИХ БІТУМІВ

Т.А. Чіпко¹, Ю.В. Присяжний², М.І. Донченко³

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

¹Чіпко Тарас Андрійович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: taras.a.chipko@lpnu.ua

²Присяжний Юрій Володимирович, кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: yurii.v.prysiazhnyi@lpnu.ua

³Донченко Мирослава Ігорівна, доктор філософії, асистент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: myroslava.i.donchenko@lpnu.ua

Описано можливість використання гумінових кислот як модифікатора дорожніх бітумів, зокрема, як інгібітора його технологічного старіння. Проаналізовано вплив гумінових кислот на якісні характеристики дорожнього бітуму марки БНД-70/100, у тому числі на його опір до твердіння.

Ключові слова: вуглецеві матеріали, гумінові кислоти, дорожній бітум, технологічне старіння.

Одним із цінних продуктів перероблення бурого вугілля є гумінові кислоти (ГК). Даний тип речовин належить до природних органічних сполук, що утворюються в процесі гуміфікації – мікробіологічного перетворення продуктів рослинного, тваринного і мікробного походження, яке відбувається у вологому середовищі ґрунту за недостатнього доступу кисню. Основна їх частина стійка до біохімічного розщеплення, тому накопичується в ґрунті, біогумусі, сапро-пелях, торфі та бурому вугіллі. З останніх гумінові кислоти можуть бути вилучені розчинами лугів у вигляді солей – гуматів [1, 2]. Даний спосіб відноситься до промислових методів одержання гумінових кислот, водночас згідно досліджень, гумінові кислоти можна також виробляти шляхом бродіння із використанням відходів пальмових волокон у якості субстрату [3] і методом хімічного синтезу за допомогою реакцій конденсації та полімеризації [4, 5].

Гумінові кислоти, що вилучаються із різних джерел сировини відрізняються за складом та співвідношенням основних груп речовин, які проте залишаються незмінними, зокрема це:

- фульвокислоти, розчинні у воді;
- гематомеланові кислоти, нерозчинні у воді, проте розчинні у спирті;
- гумусові кислоти, нерозчинні ані у воді, ані у спирті.

Різноманітність джерел сировини зумовлює також і різну концентрацію гумінових кислот у готовому продукті, яка може складати від 10 до 96 % мас [6]. ГК містять різні функціональні групи, кількість яких залежить від походження, віку, клімату та екологічних умов видобутку/виробництва кислот [7]. Проте здебільшого властивості гумінових кислот напряду пов'язані з наявністю в їх складі кисневмісних груп, першочергово, фенольних і карбоксильних [8].

Вище сказане зумовлює широкий спектр використання гумінових кислот та солей на їх основі. Зокрема, на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» вивчається можливість використання гумінових кислот як модифікатора дорожніх бітумів, зокрема, як інгібітора його технологічного старіння.

Для досліджень було використано гумінові кислоти, вилучені із усередненої проби бурого вугілля українського походження (Черкаська область). Як вихідний в'язучий матеріал використовували дорожній бітум марки БНД 70/100 (ПАТ «Укртатнафта», м. Кременчук, Україна) згідно [9]. Характеристики гумінових кислот і бітуму наведені в табл. 1 і 2 відповідно.

Таблиця 1

Характеристики гумінових кислот

№ з/п	Показник	Розмірність	Значення
1	Вміст вологи (W^a)	% мас.	9,6
2	Зольність (A^d)	% мас.	7,9
3	Вихід летких речовин (V^{daf})	% мас.	52,3
4	Вміст загальної сірки (S_t^d)	% мас.	3,9
5	Вміст вуглецю (C^{daf})	% мас.	62,34
6	Вміст гідрогену (H^{daf})	% мас.	4,63
7	Вміст нітрогену (N^{daf})	% мас.	0,77
8	Вміст кисню (O_d^{daf})	% мас.	28,36

Таблиця 2

Характеристики дорожнього бітуму

№ з/п	Показник	Розмірність	Значення
1	Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С	0,1 мм	78
2	Температура розм'якшення за методом «Кільця і кулі» (КіК)	°С	52,8
3	Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С	см	58
4	Еластичність за температури 25 °С	%	17,5
5	Зчеплюваність із поверхнею скла	%	65
6	Зчеплюваність із поверхнею щебеню	бали	3,5
7	Зміна властивостей після прогрівання (метод RTFOT): - зміна маси (Δm) - зміна температури розм'якшення - залишкова пенетрація за температури 25 °С	% мас. °С %	0,086 6,8 50

Модифікування дорожнього бітуму гуміновими кислотами здійснювали за таких умов:

- кількість модифікатора (гумінових кислот) – 2,0 % мас.;
- температура процесу – 120 °С;
- тривалість модифікування – 60 хв.;
- інтенсивність перемішування – 1000 об/хв..

Результати модифікування дорожнього бітуму гуміновими кислотами наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Характеристики дорожнього бітуму, модифікованого гуміновими кислотами

№ з/п	Показник	Розмірність	Значення
1	Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С	0,1 мм	72
2	Температура розм'якшення за методом «Кільця і кулі» (КіК)	°С	54
3	Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С	см	15
4	Еластичність за температури 25 °С	%	28,7
5	Зчеплюваність із поверхнею скла	%	60
6	Зчеплюваність із поверхнею щебеню	бали	3,5
7	Зміна властивостей після прогрівання (метод RTFOT): - зміна маси (Δm) - зміна температури розм'якшення - залишкова пенетрація за температури 25 °С	% мас. °С %	0,156 5,4 68,6

Порівняння характеристик вихідного і модифікованого бітуму (табл. 2 і 3) показують, що введення ГК у в'язучий призводить до незначного збільшення його температури розм'якшення і зниження пенетрації. При цьому суттєво погіршується дуктильність бітуму, що є логічним з огляду на покращення його еластичності. Адгезійні властивості бітуму залишаються практично незмінними.

Важливим параметром, який би дозволив у повній мірі охарактеризувати вплив модифікатора, в даному випадку гумінових кислот, на властивості бітуму є опір до твердіння модифікованого в'язучого, визначений за температури 163 °С за допомогою методу RTFOT. Аналізуючи отримані дані (табл. 3) видно, що додавання до бітуму 2,0 % мас. гумінових кислот за вказаних умов позитивно впливає на його стійкість до старіння. Зокрема спостерігається сповільнення зростання температури розм'якшеності, незначно, у порівнянні з вихідним бітумом, зростає втрата маси, а також спостерігається значне підвищення залишкової пенетрації, що є найбільш важливим і позитивним результатом модифікування дорожнього бітуму гуміновими кислотами.

Надалі доцільно вивчити вплив технологічних чинників на процес модифікування в'язучого гуміновими кислотами, зокрема, температури, тривалості і витрати ГК.

Бібліографічний список

1. Зінкевич А. Р. Розробка технології вилучення гумінових кислот з торфу і бурого вугілля / А. Р. Зінкевич // Студентський вісник НУВГП. – Рівне : НУВГП, 2016. – Вип. 1(6). – С. 108-111.

2. Петрова Ж.О. Технологія отримання гумінових речовин з торфу / Петрова Ж.О., Пазюк В.М., Петров А.І. // Техніка, енергетика, транспорт: АПК, 2020. – № 4 (111), С. 55 – 60.
3. Motta, F. Production of humic acids from oil palm empty fruit bunch by submerged fermentation with *Trichoderma viride*: cellulosic substrates and nitrogen sources / Motta, F.; Santana, M. // *Biotechnol. Prog.*, 2013. – Vol. 29, P. 631–637.
4. Sławińska, D. Synthesis and properties of model humic substances derived from gallic acid / Sławińska, D.; Rolewski, P.; Sławiński, J. // *Int. Agrophys.* 2007. – Vol. 21 (2), P. 199–208.
5. de Melo. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments / de Melo, B.; Motta, F.; Santana, M. // *Mater. Sci. Eng.* 2016. – Vol. 62, P. 967-974.
6. Donchenko, M. Influence of Potassium Humate on the Technological Aging Processes of Oxidized Petroleum Bitumen / Donchenko, M.; Grynshyn, O.; Demchuk, Yu.; Topilnytskyu, P.; Turba, Yu. // *Chem. Chem. Technol.* 2023. – Vol. 17(3), P. 681-687
7. Sposito, G. Sorption of trace metals by humic materials in soils and natural waters / Sposito, G. // *Crit. Rev. Environ. Control.* 1986. – Vol. 16, P. 193–229.
8. Perdue, E. M. Acidic functional groups of humic substances. *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geo-chemistry, Isolation, and Characterization.* / Perdue, E. M. // John Wiley and Sons: New York NY, 1985. – P. 493-526.
9. ДСТУ 4044:2019. Бітуми нафтові дорожні в'язкі.

HUMIC ACIDS AS AN INHIBITOR OF TECHNOLOGICAL AGING OF ROAD PETROLEUM BITUMEN

Taras Chipko, postgraduate student (Lviv Polytechnic National University)

Yurii Prysiazhnyi, associate professor (Lviv Polytechnic National University)

Myroslava Donchenko, assistant (Lviv Polytechnic National University)

The paper describes the possibility of using humic acids as a modifier of road bitumen, in particular, as an inhibitor of its technological aging. The influence of humic acids on the quality characteristics of BND-70/100 road bitumen, including its resistance to curing, is analyzed.

Keywords: carbon materials, humic acids, road bitumen, technological aging.

УДК 66.095.261

ADDITIVES TO PETROLEUM BITUMEN FROM BROWN COAL OF UKRAINE

Liudmyla Lysenko¹, Olena Bogoyavlenska¹, Denis Miroshnichenko¹,
Mykhailo Miroshnychenko¹, Serhiy Pyshyev², Taras Chipko²,
Myroslava Donchenko², Yuriy Prysiazhnyi²

¹ Department of Oil, Gas and Solid Fuel Refining Technologies, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 2 Kyrpycheva St., 61002 Kharkiv, Ukraine; denys.miroshnychenko@kphi.edu.ua (D.M.); olena.bohoiavlenska@kphi.edu.ua (O.B.); liudmyla.lysenko@iht.kphi.edu.ua (L.L.); mykhailo.miroshnychenko@iht.kphi.edu.ua (M.M.)

² Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing, Lviv Polytechnic National University, 12 S. Bandery St., 79013 Lviv, Ukraine; taras.a.chipko@lpnu.ua (T.C.); myroslava.i.donchenko@lpnu.ua (M.D.); yurii.v.prysiashnyi@lpnu.ua (Y.P.)

As commonly known, in addition to being combusted in thermal power plants, lignite (brown coal) is part of the raw material base of many technological processes, particularly gasification and oxidative desulfurization, and it is also used as a raw material for obtaining components of boiler fuel or bitumen [1-3].

The use of lignite in known methods and the development of new ones is relevant because of its significant resources. For example, in Ukraine, the largest lignite deposits of category A + B + C1 are located in the Dnipropetrovsk (1,320,644 thousand tons), Kirovohrad (750,833 thousand tons), and Kharkiv (389,985 thousand tons) regions. The average annual amount of lignite in this category, mined in Ukraine, is 9331 thousand tons [1].

On the other hand, regardless of the amount of mined lignite, it is used in a limited amount in energy and other industries based on the negative features of its quality characteristics, such as the high content of sulfur, ash, and moisture [2]. In addition to technical obstacles, the legal problems of using lignite resources often arise.

Given the above, it can be stated that the search and development of non-energy-related utilization paths for lignite is a very promising scientific and practical task.

One of the valuable products of processed lignite is humic acids. Their main part is resistant to biochemical decomposition and accumulates in soil, biohumus, sapropel, peat, and lignite. From the latter, humic acids can be extracted using alkali solutions in the salt-form humates.

Studies related to the interaction of humic products obtained during the processing of lignite with bitumen look especially interesting and promising due to a certain similarity in the structure of bitumen molecules and humic acids.

Based on the above, it was decided to investigate the nature of the influence of humic acids on the quality characteristics of road bitumen.

To achieve this goal, it is necessary to perform the following tasks: take lignite from Ukraine, analyze it, extract humic acids from it and make their comprehensive analysis; investigate the effect of adding humic acids to road bitumen quality indicators.

Humic acids were extracted from an averaged sample of lignite of Ukrainian origin (Cherkasy region). Characteristics of lignite according to indicators of technical and elemental analyses and values of higher and lower heating value are given in Tables 1 and 2. The chemical analysis of lignite ash is provided in Table 3.

Table 1

Technological properties of lignite *

Proximate Analysis of Lignite, wt. %				Heat of Combustion, MJ/kg		
W_t^r	W^a	A^d	S_t^d	V^d	Q_s^{daf}	Q_i^r
17.0	16.8	48.7	2.50	29.1	33.88	13.60

* W_t^r —moisture in working condition, %; W^a —moisture in analytical condition, %; A^d —ash on dry condition, %; S_t^d —dry sulfur content, %; V^d —volatile matter in the dry condition, %; Q_s^{daf} —the highest heat of combustion in dry ashless condition, MJ/kg; Q_i^r —lower heat of combustion in operating condition, MJ/kg.

Table 2

Ultimate analysis of lignite *, wt.%			
C^d	H^d	N^d	O_d^d
41.47	2.30	0.66	4.36

* C^d —content of carbon in the dry condition, %; H^d —content of hydrogen in the dry condition, %; N^d —content of nitrogen in the dry condition, %; O_d^d —content of oxygen in the dry condition, %.

Table 3

Chemical composition of lignite ash *, wt.%							
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_3
70.08	9.83	3.24	0.88	5.43	0.77	0.90	5.90

* SiO_2 —content of silicon oxide, %; Al_2O_3 —content of aluminium oxide, %; Fe_2O_3 —content of iron oxide, %; MgO —content of magnesium oxide, %; CaO —content of calcium oxide, %; Na_2O —content of sodium oxide, %; K_2O —content of potassium oxide, %; SO_3 —content of sulfur oxide, %.

The characteristics of humic acids obtained from lignite, namely the technical and elemental analysis indicators, are given in Tables 4 and 5.

Table 4

Proximate analysis of humic acids *, wt.%			
W^a	A^d	S_t^d	V^{daf}
9.6	7.9	3.90	52.3

* W^a —moisture in analytical condition, %; A^d —ash on dry condition, %; S_t^d —dry sulfur content, %; V^{daf} —volatile matter in the dry ashless condition, %.

Table 5

Ultimate analysis of humic acids *, %			
C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	O_d^{daf}
62.34	4.63	0.77	28.36

* C^{daf} —content of carbon in the dry ashless condition, %; H^{daf} —content of hydrogen in the dry ashless condition, %; N^{daf} —content of nitrogen in the dry ashless condition, %; O_d^{daf} —content of oxygen in the dry ashless condition, %.

The modification with the obtained humic acids was made with oxidized petroleum bitumen of BND 70/100 grade obtained from PJSC Ukratnafta (Kremenchuk, Ukraine). Characteristics of oxidized bitumens are given in Table 6.

Table 6

Physical and mechanical characteristics of BND 70/100 bitumen

Index	Unit of Measurement	Value
Penetration at 25 °C, (P25)	mm	7.8
Softening point, (SP)	°C	52.8
Ductility at 25 °C, (D25)	cm	58
Elastic recovery at 25 °C, (E25)	%	17.5
Adhesion to gravel	mark	3.5
Adhesion to glass	%	65
Resistance to hardening at 163 °C (RTFOT method):		
mass change, (Δm)	wt. %	0.086
softening point (SP) after RTFOT	°C	59.6
penetration at 25 °C (P25) after RTFOT	mm	3.9
softening point change, (ΔSP)	°C	6.8
retained penetration	%	50.0

To study more about the structure of humic acid-modified bitumen (HAMB) so that road construction materials can be made, three samples were made, each with a different softening temperature: HAMB-1 at 120 °C, HAMB-2 at 150 °C, and HAMB-3 at 180 °C.

Based on the results of the modification, we determinate that:

- lignite processing produces humic acids, which have reactive phenolic and carboxyl functional groups that make them good at changing the properties of petroleum bitumens;

- as the temperature of the modification process increases, the heat resistance increases and the elastic properties of the bitumen samples improve, while the plasticity decreases and the hardness increases, i.e., the bitumen partially loses its binding properties;

- addition of humic acids in the amount of 2.0 wt.% makes it possible to significantly improve the resistance of bitumen samples to technological aging compared to the original binder in particular, the residual penetration for all modified samples increases significantly, and the softening temperature of these samples does not increase so rapidly after technological aging according to the RTFOT method;

- the optimal modification temperature is 120 °C, which is confirmed by the values of the initial penetration, which is the highest for the HAMB-1 sample and is 7.2 mm compared to HAMB-2 and HAMB-3 samples. Also, for the HAMB-1 sample, the values of ductility and elasticity determined at 25 °C are the best;

- the temperature of the modification process at the of 120 °C is also justified from the technological point of view, since during the mixing of bitumen with humic acids, the loss of volatile components during the interaction of the mixture components decreases.

Abstract: It is known that there are significant deposits of lignite (brown coal) in Ukraine. Therefore, new methods of using lignite and processing its products are necessary. The latter includes humic acids. The main reason for adding humic acids to road bitumen under the specified conditions is to improve its resistance to technological aging compared to the original binder.

Keywords: lignite; humic substances; humic acid; road bitumen; modificatio

References

1. Serhiy Pyshyev; Denis Miroshnichenko; Taras Chipko; Myroslava Donchenko; Olena Bogoyavlenska; Liudmyla Lysenko; Mykhailo Miroshnychenko; Yuriy Prysiashnyi. Use of Lignite Processing Products as Additives to Road Petroleum Bitumen. ChemEngineering 2024, Volume 8, Issue 2, 27.

2. Lebedev, V.; Miroshnichenko, D.; Zhang, X.; Pyshyev, S.; Savchenko, D. Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. Pet. Coal 2021, 63, 646–654.

3. Miroshnichenko, D.; Pyshyev, S.; Lebedev, V.; Bilets, D. Deposits and Quality Indicators of Brown Coal in Ukraine. Nauk. Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu 2022, 3, 5–10. [CrossRef]

ЗНИЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ АКТИВНОСТІ ЗРІДЖЕНОГО ГАЗУ

О. Козін¹, С. Нестеренко², Л. Банніков³, Д. Донський⁴.

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

1. *Олександр Козін, аспірант кафедри видобування нафти і газу, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", e-mail: iii418976@gmail.com.*

2. *Сергій Нестеренко, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського Національного університету міського господарства імені О.М. Бекетова, e-mail: nester.hnamg@gmail.com.*

3. *Леонід Банніков, завідувач хімічним відділом Державного підприємства «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», e-mail: ukhinbannikov@gmail.com.*

4. *Дмитро Донський, канд.техн.наук, доцент кафедри видобування нафти і газу, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут" e-mail: dfdonsky965@ukr.net*

В даній роботі було проведено дослідження та розроблено рекомендації щодо підвищення ефективності очищення зрідженого газу від мер каптанів та сірководню при застосуванні лужного промивання окислювачем в умовах промислового добування зрідженого газу на установці ТЦСК УППГК «АТ Укргазвидобування» с. Базилівщина.

***Ключові слова:** окислювач, зріджений природний газ, тест мідної пластинки, сірководень, промивний розчин.*

Зріджений природний газ є найбільш поширеним альтернативним паливом в Україні [1]. На підприємствах-виробниках зіткнулися з новими вимогами щодо якості зрідженого газу, яке повинно відповідати стандартам Євро 5. Особливі труднощі виникають у зв'язку з відповідністю виробленого продукту тесту на корозію мідної пластинки (тест ASTM D-1838) [2]. Дане випробування є індикатором дії корозійно-активних компонентів, переважно сірковмісних. Сірковмісні забруднення, які присутні в зрідженому газі, можуть викликати корозію конструкційних матеріалів, що контактують з цим паливом, наприклад, обладнання паливної системи, трансмісійні установки. Тверді продукти процесів корозії є механічними забрудненнями, які проникають разом з паливом в систему подачі газу транспортного засобу, можуть викликати пошкодження компонентів системи.

Зріджений газ складається в основному з алканів (мають три або чотири атома вуглецю в молекулі), алкенів або є сумішшю обох. Ці компоненти газу не викликають корозії. У більшості випадків корозійні зміни викликані такими сполуками сірки, як H₂S (сірководень), існуючими в газі в невеликій кількості, меркаптанами, COS (карбонілсульфід), елементарною сіркою (в формі восьми атомних циклічних молекул S₈), а також атмосферною водою і киснем. Корозія різних металів відбувається по-різному, в залежності від типу хімічної сполуки, в якому міститься сірка. Наприклад, мідна корозія, викликана елементарною сіркою, проходить в 3,7 рази швидше, ніж корозія, викликана етил меркаптаном. Сірководень (H₂S) володіє найбільшими корозійними властивостями, особливо в присутності води. Найрізноманітніші сполуки сірки

повинні бути обмежені до вельми низьких концентрацій, інакше продукт не проходить випробування на корозію мідної пластинки. Газоподібні сполуки сірки (сірководень, меркаптани, алкіл сульфід, CS₂, COS), токсичні, ускладнюють не тільки використання, але і обробку природного газу. Природа сірковмісних сполук може бути різною, діапазон можливих забруднень в зрідженому газі дуже широкий, крім того, взаємний вплив на корозію мідної пластинки не до кінця вивчено. Обмеження загального вмісту сірки вимагає відповідного рівня очищення і не завжди може служити гарантією проходження тесту ASTM D-1838.

В даній роботі було проведено дослідження по розробці рекомендацій щодо селективного очищення зрідженого газу від меркаптанів та сірководню при застосуванні лужного промивання окислювальним реагентом в умовах промислового добування зрідженого газу на установці «АТ Укргазвидобування». Метою даної роботи була удосконалення засобу о чистки достатнього для підвищення якості продукції, зокрема, проходження зрідженим газом тесту ASTM D-1838.

Концентрації сірковмісних органічних компонентів і сірководню в очищеному і у газі, який є неочищеним, проводили за методикою ГОСТ 22985-90 [3]. Для виявлення ефективності промивки скрапленого газу від сірковмісних домішок лугом було проведено аналіз рідкого залишку скрапленого газу. за допомогою інфрачервоної спектроскопії (ІЧ спектроскопія). Підготовку скрапленого газу проводили по стандартній методиці [4].

На підприємстві «АТ Укргазвидобування» с. Базилівщина промивка скрапленого газу розчином окислювача здійснюється в двох попеременно працюючих ємностях, заповнених на 1/3 розчином окислювача з концентрацією 1-2%. Зріджений газ проходить крізь шар лужного розчину окислювача в формі бульбашок, утворених перфорованими отворами діаметром 5 і 8 мм. Заповнення ємностей відбувалося періодично, зміна окислювача здійснювалася при невідповідності продукту тесту на корозію мідної пластинки. Контроль за концентрацією окислювача виконували за вмістом активної речовини.

Результати визначення концентрації сірковмісних органічних компонентів і сірководню в газі, представлені в табл. 1.

Таблиця 1 – Результати визначення компонентів в зразках скрапленого газу, мг/кг

	CO ₂	CS ₂	COS	H ₂ S	RSH	Клас мідної пластини
До лужної промивки	3400-3600	0,06-0,12	0,28 - 0.32	0,01-0,02	13-20	4
Після лужної промивки	850-1700	0,07-0,09	0,06-0,11	0.001-0.002	0,9-15	1

Кратність зменшення концентрацій кислих сполук досить різна, такі коливання можуть бути пояснені наявністю кількох рівноважних лужно-кислотних систем. Тому було проведено аналіз проб робочих розчинів після промивання скрапленого газу. Результати наведені в табл. 2. Вміст сірководню і меркаптанів було визначено потенціометричним титруванням з іон-селективним електродом.

Таблиця 2 – Результати визначення компонентів в пробах технологічного промивного розчину

рН	Густина, г/дм ³	Сухий залишок, г/ дм ³	Na ₂ CO ₃ , г/ дм ³	NaHCO ₃ , г/ дм ³	Вміст, % мас. (ГОСТ 22985-2017)	
					сірководню	меркаптанів
10,5- 13,9	1080- 1156	125-203	30-120	0-52	0,27-0,24	0,59-0,63

Рекомендована нова схема екстракції сірчистих сполук розчином окислювача з безперервною подачею свіжого розчину окислювача з контрольованим регулюванням витрати по відношенню до потоку неочищеного скрапленого газу. Потоки змішуються в статичному змішувачі, на вхід якого також подається рециркуляційний обсяг розчину після відстійника-сепаратора. Для підтримки рівня розчину в відстійнику-сепараторі проводиться автоматично регульований скид відпрацьованого реагенту. З верхньої частини відстійника проводиться скидання потоку очищеного скрапленого газу з регулюванням по тиску. Таким чином, одна стадія промивки скрапленого газу розбивається на стадію інтенсивного змішування та стадію спокійного відстоювання. Видано рекомендації щодо конструкції статичного змішувача для забезпечення дроблення скрапленого газу на краплі такого розміру, які могли б відстоятися в існуючому відстійнику-сепараторі при заданому часі перебування. Чим дрібніше краплі, тим стабільніше може вийти емульсія, тому розмір крапель при диспергуванні лужного розчину в вуглеводневий газ визначили за існуючим часом перебування в сепараторі.

Бібліографічний список

1. Дзюба О.Г. Аналіз потенційної ресурсної бази для диверсифікації джерел та шляхів постачання природного газу в Україну / О.Г. Дзюба // Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу. - 2009. - № 2 (20). - С.12-23.
2. Wendy C. Andersen, Aziz I. Abdulagatov, Thomas J. Bruno The ASTM Copper Strip Corrosion Test: Application to Propane with Carbonyl Sulfide and Hydrogen Sulfide Physical and Chemical Properties Division, National Institute of Standards and Technology, 325 Broadway, Boulder, Colorado 80305-3328 Received July 3, 2002. Revised Manuscript Received September 30, 2002

3. ГОСТ 22985-90 ГрупаВ19 Міжурядовий стандартний метод визначення сірководню та меркаптанової сірки.

4. ДСТУ 4047-2001 Гази зріджені. Паливні газы для комунального споживання. Технічні умови

REDUCTION OF CORROSION ACTIVITY OF LIQUEFIED GAS

О. Козін¹, С. Нестеренко², Л. Банніков³, Д. Донський⁴.

*Kharkiv National University of Urban Economy named after O.M. Beketova,
St. 17 Marshala Bazhanov St., Kharkiv, 61002, Ukraine,*

1 Oleksandr Kozin, graduate student of the Department of Oil and Gas Extraction, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", e-mail: ii418976@gmail.com.

2. Serhiy Nesterenko, associate professor of the Department of Chemistry and Integrated Technologies of Kharkiv National University of Urban Economy named after O.M. Beketova, e-mail: nester.hnamg@gmail.com.

3. Leonid Bannikov, head of the chemical department of the State Enterprise "Ukrainian State Research Coal Chemical Institute (UKHIN)", e-mail: ukhinbannikov@gmail.com.

4. Dmytro Donskyi, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Oil and Gas Extraction, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", dfdonsky965@ukr.net

In this work, a study was conducted and recommendations were developed to increase the efficiency of cleaning liquefied gas from mercaptans and hydrogen sulfide when using alkaline washing with an oxidizer in the conditions of industrial liquefied gas extraction at the installation of TCSK UPGGK "JSC Ukrgazvydobuvannya" in the village Basilivshchyna

Key words: oxidizer, liquefied natural gas, copper plate test, hydrogen sulfide, washing solution.

УДК 665.6/7

ДЕЗАКТИВАТОР ПРОФОРНИХ ВІДКЛАДЕНЬ

О. Козін¹, С. Нестеренко², Л. Банніков³, Д. Донський¹

*¹ Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
61002, Харків, вул.Кирпичова 2*

*² Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, м. Харків, 61002, Україна,*

³ Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна.

1 Олександр Козін, аспірант кафедри видобування нафти і газу, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", e-mail: iii418976@gmail.com.

2. Сергій Нестеренко, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського Національного університету міського господарства імені О.М. Бекетова, e-mail: nester.hnamg@gmail.com.

3. Леонід Банніков, завідувач хімічним відділом Державного підприємства «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», e-mail: ukhinbannikov@gmail.com.

4. Дмитро Донський, канд.техн.наук, доцент кафедри видобування нафти і газу, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", dfdonsky965@ukr.net

Полімерні сполуки, які утворюються при очищенні коксового газу від сірководню мають низку цінних властивостей, зокрема поверхнево-активних речовин, що зумовлено

наявністю активних функціональних груп, які гальмують процеси окислення. Поєднання цих речовин з фосфатами та силікатами дає змогу створити ефективний дезактиватор пірофорних сполук. Ефективність зниження пірофорної активності оцінювали за величиною температури самозаймання дослідних зразків пірофорних відкладень на обладнанні установки добування зрідженого газу. Визначено оптимальний склад з найкращими дезактивуючими властивостями.

Ключові слова: полімерні сполуки, фосфати, температури самозаймання, поверхнево активна речовина.

У промисловості, мають місце випадки вибухів і пожеж, справжні причини яких встановити важко, а часто практично неможливо. Проблеми боротьби із самозайманням пірофорних відкладень у нафтогазовій галузі промисловості існують на всіх етапах освоєння родовищ сірковмісної вуглеводневої сировини. Тому, беручи до уваги важливість цієї проблеми, у цій статті викладаються результати випробування дезактиватора пірофорних сполук заліза і наводяться шляхи попередження їх самозаймання при температурі навколишнього повітря та атмосферного тиску. Температура самозаймання пірофорних сполук, зазвичай, не вище 50°C. До цієї групи речовин відносять пірофорні сульфідів заліза типу FeS, Fe₂S, Fe₂S₃, що утворюються при взаємодії сірководню з продуктами атмосферної корозії заліза. Відомо, що утворення пірофорних відкладень у виробничих умовах обумовлено корозійним впливом сірководню на конструкційні сталі. При цьому найбільшу активність виявляють меркаптани з невеликою молекулярною масою. Експериментальними дослідженнями встановлено, що при збільшенні тиску середовища пірофорна активність сульфідів заліза помітно зростає, відповідно зменшується і гранично безпечний вміст кисню у середовищі, що активує самозаймання.

Дослідження активності пірофорних сульфідів заліза, виконані при атмосферному тиску та тиску 5,0 і 10 МПа (за інших рівних умов), показали, що в першому випадку зразки сульфідів заліза самозаймаються через 4-8 хв. після початку подачі повітря, у другому – температура піднімається миттєво. В ході досліджень визначено, що гранично безпечний вміст кисню до 10,0 МПа, що не викликає помітного самонагрівання пірофорних сульфідів заліза, може бути прийнято на рівні 2%. При атмосферному тиску гранично безпечний вміст кисню становить 6-7% [1]. Відомі, наприклад, випадки самозаймання пірофорних відкладень за температури повітря мінус 20°C. У деяких пірофорних речовин здатність до самозаймання проявляється при звичайних температурах повітря (сульфід окису заліза), в інших - при деякому початковому підвищенні температури (сульфід закису заліза).

Істотне збільшення вологості пірофорних відкладень унеможливорює їх самозаймання. Тому, під час очищення технологічного обладнання, відкладення рекомендується підтримувати у вологому стані, або збирати під шаром води до видалення їх з виробничої території [2]. Внутрішні поверхні обладнання з метою запобігання їх самозаймання рекомендується періодично змочувати водою.

Ефективним засобом запобігання утворенню пірофорних відкладень у технологічному обладнанні є захисні покриття, функціональне призначення яких зводиться до створення фізико-хімічного бар'єру між сталлю та корозійно-активним середовищем. Запобігання самозаймання пірофорних відкладень у технологічному устаткуванні може бути досягнуто шляхом їх дезактивації - хімічного перетворення на не пірофорний продукт, або флегматизації, тобто. створення таких умов, в яких прояв пірофорних властивостей речовини стає неможливим. Випорожнення ємності зі швидкістю зниження рівня 0,5-1,0 м/год для забезпечення повільного окислення сірковмісних сполук у міру їх висихання.

Випробування отриманого дезактиватора пірофорних відкладень проводили в умовах промислового добування зрідженого газу на установці ТЦСК УПГК «АТ Укргазвидобування» с. Базилівщина.

Метою випробувань була перевірка основних положень технології очищення резервуарів від активних пірофорних відкладень та забезпечення пожежної безпеки під час проведення цих робіт. До завдань випробувань входить: оцінка активності пірофорних відкладень до початку очисних робіт та після завершення процесу їх дезактивації; визначення концентрації парів вуглеводнів у газовому просторі резервуара та у приземному шарі атмосфери навколо нього; оцінка ступеня очищення резервуара при митті технічними миючими засобами; експериментальна перевірка прийнятих методів контролю процесів очищення, дезактивації та дегазації. Для проведення процесу дезактивації була обрана вертикальна ємність об'ємом 10 м³. Попередньо, за раніше розробленою технологією, було отримано 0,5 кг пірофорного сульфіді заліза і визначено його активність, яка склалася 300°C. Вони були змішані з брудно-парафіністими відкладеннями, відібраними із зупинених на поточний ремонт резервуарів і нанесені на спеціально виготовлені чотири сталеві (Ст-3) пластини (зразки-свідки). Товщина нанесеного шару становила 0,8-1,2 мм. Як показали результати випробувань пірофорні відкладення, що мають вихідну активність 300°C після дезактивації, практично втратили свою активність (24°C). Поряд з цим, необхідно відзначити різке зменшення вибухонебезпечних концентрацій парів вуглеводнів в резервуарі, що також вказує на ступінь безпеки процесу, що проводиться. Таким чином, результати полігонних випробувань підтверджують високу дезактивуєчу активність отриманого реагенту.

Бібліографічний список

1. Кольцов К.С., Попов Б.Г. «Самовозгорание твердых веществ и материалов и его профилактика», М.: Химия, 1978.-160с.
2. НПАОП 11.1-1.16-23 Правила безпеки в нафтогазодобувній промисловості

DEACTIVATOR OF PYROPHORIC DEPOSITS

O. Kozin¹, S. Nesterenko², L. Bannikov³, D. Donsky¹.

¹*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2 Kirpychova St,*

²*Kharkiv National University of Urban Economy named after O.M. Beketova, St. 17 Marshala Bazhanov St., Kharkiv, 61002, Ukraine,*

³State enterprise "Ukrainian State Research Coal Chemical Institute (UKHIN)", 61023, Kharkiv, str. Vesnina, 7, Ukraine.

1 Oleksandr Kozin, graduate student of the Department of Oil and Gas Extraction, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", iii418976@gmail.com.

2. Serhiy Nesterenko, associate professor of the Department of Chemistry and Integrated Technologies of Kharkiv National University of Urban Economy named after O.M. Beketova, e-mail: nester.hnamg@gmail.com.

3. Leonid Bannikov, head of the chemical department of the State Enterprise "Ukrainian State Research Coal Chemical Institute (UKHIN)", e-mail: ukhinbannikov@gmail.com.

4. Dmytro Donskyi, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Oil and Gas Extraction, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", dfdonsky965@ukr.net

Polymeric compounds that are formed during the purification of coke gas have a number of valuable properties, in particular, surface-active substances, which is due to the presence of active functional groups that inhibit oxidation processes. The combination of these substances with phosphates and silicates makes it possible to create an effective deactivator of pyrophoric compounds. The effectiveness of reducing pyrophoric activity was evaluated by the self-ignition temperature of experimental samples of pyrophoric deposits on the equipment of the liquefied gas extraction installation. The optimal composition with the best deactivating properties was determined.

Key words: polymer compounds, phosphates, auto-ignition temperature, surfactant.

ПЛАСТИФІКУЮЧИЙ ДОДАТОК ДО ДОРОЖНІХ БІТУМІВ НА ОСНОВІ ВИСОКОСІРЧИСТОГО БУРОГО ВУГІЛЛЯ

С.В. Пиш'єв¹, М.С. Швед², Ю.В. Присяжний³

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

¹Пиш'єв Сергій Вікторович, докт. техн. наук, професор, професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу (ХТНГ)

²Швед Марія Євгенівна, к.т.н. асистент кафедри захисту інформації, e-mail: mariia.y.shved@lpnu.uat

³Присяжний Юрій Володимирович, канд. техн. наук, доцент кафедри ХТНГ

Вивчено можливість використання смоли розкладу органічної частини бурого вугілля як пластифікатора дорожнього бітуму. Додавання смоли до бітуму, модифікованого КІС покращує його пластичні властивості, при цьому практично не зменшує температуру розм'якшення. Збільшення дозування пластифікатора призводить до зростання пенетрації і дуктильності отриманої суміші.

Ключові слова: буре вугілля, оксидатійне знесірчення, пластифікуючий додаток, дорожній бітум

Однією з найпоширеніших корисних копалин України є буре вугілля (БВ), загальна кількість запасів – 2393 млн. т). Доволі високі зольність та вміст сірки у бурому вугіллі, технологічні ускладнення під час його спалювання та ряд політично-економічних чинників призвели до стрімкого скорочення обсягів видобутку БВ та занепаду буровугільних підприємств в цілому [1].

Низька якість покладів вітчизняного вугілля стала причиною постійного пошуку нових методів її покращення або безпечних напрямів використання такого вугілля у вихідному (високосірчистому) стані. Наприклад, роботи [2-3] показали, що одним з перспективних методів вилучення сірки з вугілля є його

оксидатійне знесірчення (ОЗ). Його суть полягає в селективному перетворенні сірки (першочергово, піритної) паро-повітряною сумішшю при температурі 425-450 °С. Цільовим продуктом даної технології є низькосірчисте вугілля. При цьому також утворюються гази знесірчення і смола. Остання є сумішшю продуктів розкладу органічної маси вугілля. За консистенцією і зовнішнім виглядом смола – це коричнева чи темно-коричнева, в'язка, слаботекуча чи нерухома речовина. Виходячи з цих візуальних ознак, а також ґрунтуючись на органічному походженні смоли можна припустити, що вона може використовуватись як пластифікатор дорожніх бітумів.

Для підтвердження можливості використання смоли оксидатійного знесірчення (СОЗ) як пластифікуючого додатка дорожніх бітумів проводили модифікуванням дорожнього бітуму кумарон-інденовою смолою (КІС) з подальшими поєднанням із СОЗ. Для проведення порівняльного аналізу крім СОЗ в якості пластифікуючого додатка також використовували залишковий екстракт селективного очищення оливних нафтових фракцій (ЗЕСО). Результати досліджень наведені у табл.1

Таблиця 1

Модифікування дорожнього бітуму КІС разом з R та ЗЕСО

№ з/п	СОЗ/ЗЕСО	Склад модифікованого ¹ бітуму, % мас. на суміш			Температура розм'якшення, °С	Пенетрація за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	Дуктильність за температури 25 °С, м·10 ⁻² (см)	Адгезія до скла, %	Адгезія до щебню, бал
		бітум	КІС	СОЗ/ЗЕСО					
1	–	100,00	–	–	47	62	75	46	3,0
2	–	93,00	7,0	–	54	38	36	94	5,0
3	СОЗ	86,0	7,0	7,0	52	42	40	95	5,0
4	СОЗ	85,0	7,0	8,0	52	47	46	97	5,0
5	СОЗ	84,0	7,0	9,0	51	62	48	100	5,0
6	СОЗ	83,0	7,0	10,0	51	65	47	100	5,0
7	ЗЕСО	85,0	7,0	8,0	49	55	55	84	4,0

¹Умови модифікування: температура – 180 °С; тривалість – 60 хв.; інтенсивність перемішування – 800 об/хв.

Як видно (табл. 1), модифікування бітуму КІС (без використання пластифікатора) дозволяє значно підвищити температуру розм'якшення. Проте, поряд з цим, погіршуються пластичні властивості в'язучого (його пенетрація і дуктильність). Додавання пластифікатора (СОЗ) покращує пластичні властивості модифікованого бітуму, при цьому практично не зменшується його температура розм'якшення. Закономірно, що збільшення дозування пластифікатора приводить до зростання пенетрації і дуктильності отриманої суміші.

Порівнюючи ефективність смоли і залишкового екстракту селективного очищення як пластифікуючих додатків, при однаковому їх дозуванні бачимо, що ЗЕСО є дещо ефективнішим з позиції покращення пластичних властивостей модифікованого бітуму. Проте він суттєвіше зменшує його температуру розм'якшення. Також варто відзначити, що використання смоли деструкції

бурого вугілля як пластифікатора, на відміну від ЗЕСО, покращує адгезійні властивості бітуму, модифікованого КІС.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Зур'ян, О. В., & Ляшок, А. Ф. (2019). Показники запасів і видобутку горючих корисних копалин в Україні за період 2013–2018 років з позицій технічного аналізу. *Мінеральні ресурси України*, (3), 30-39.
2. Pysh'yev, S., Gunka, V., Astakhova, O., Prysiazhnyi, Y., & Bratychak, M. (2012). Effect of coal quality on its desulphurization. 1. Influence of the organic matter. *Chemistry & Chemical Technology*, (6, № 4), 443-450.
3. Pysh'yev, S., Gunka, V., Astakhova, O., Prysiazhnyi, Y., & Bratychak, M. (2013). Effect of coal quality on its desulphurization. 2. Influence of the inorganic matter. *Chemistry & Chemical Technology*, (7, № 3), 327-334. <https://doi.org/10.23939/chcht07.03.327>

PLASTICIZING ADDITIVE TO ROAD BITUMEN BASED ON HIGH-SULFUR LIGNITE

*S.V. Pyshyev, Doctor of Technical Sciences, M.Ye. Shved, PhD in technical sciences, Yu. V. Prysiazhnyi, PhD in technical sciences
(Lviv Polytechnic National University).*

The possibility of using the decomposition resin of the organic part of lignite as a plasticizer of road bitumen was studied. The addition of resin to bitumen modified with CIP improves its plastic properties, while practically not reducing the softening point. An increase in the dosage of the plasticizer leads to an increase in the penetration and ductility of the resulting mixture.

Keywords: lignite, oxidative desulphurization, plasticizing agent, road bitumen

УДК 665.637

ОДЕРЖАННЯ ПОКРІВЕЛЬНИХ БІТУМІВ І БІТУМНИХ МАСТИК З ВИКОРИСТАННЯМ ГУМОВОЇ КРИХТИ

Д.Ю. Александров¹, Ю.Я. Хлібишин², В.М. Юзифишин³, О.Б. Гринишин⁴

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

¹*Александров Дмитро Юрійович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: dmytro.y.aleksandrov@lpni.ua*

²*Хлібишин Юрій Ярославович, канд. техн. наук, доцент кафедри технології органічних продуктів, e-mail: yurii.y.khlibyshyn@lpni.ua*

³*Юзифишин Володимир Михайлович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: volodymyr.m.yuzufyshyn@lpni.ua*

⁴*Гринишин Олег Богданович, док. техн. наук, проф., завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: ogrundyshyn@ukr.net*

У роботі описано результати вивчення процесу одержання бітумних композиційних матеріалів, до складу яких входить гумова крихта, одержана подрібненням зношених автомобільних шин. Трикомпонентні системи складаються з бітуму, гумової крихти та пластифікатора і можуть в подальшому використовуватися як в'язуче для покрівельних рулонних матеріалів або як бітумні мастики для ізоляції підземних трубопроводів.

Ключові слова: нафтовий бітум, покрівельні рулонні матеріали, бітумна мастика, гумова крихта, бітумні композиційні матеріали.

Окремими напрямками використання нафтових бітумів є облаштування покрівель та виробництво бітумних мастик різного призначення. Бітумні матеріали, що використовуються в цих напрямках повинні володіти підвищеною адгезією до твердих поверхонь, високою пластичністю, тріщиностійкістю та довговічністю. Для забезпечення цих вимог нафтові бітуми модифікують. Для цього найчастіше використовують каучуки та латекси. Для збільшення пластичності та еластичності до бітумів додають різноманітні пластифікатори [1].

Метод модифікації нафтових бітумів каучуками та гумою суттєво покращує експлуатаційні властивості бітумів, але водночас значно збільшує їхню вартість, оскільки каучуки чи латекси – це досить дорогі продукти [2].

Ефективним та недорогим модифікатором зазначеної групи є гумава крихта, отримана шляхом подрібнення зношених автомобільних шин. Гумава крихта використовується як модифікатор бітумів у багатьох країнах світу. Таке використання гумової крихти дозволяє частково вирішити екологічну проблему утилізації зношених шин.

Раніше було досліджено можливість використання гумової крихти у виробництві бітумів із залишків переробки українських парафіністих нафт. Вивчено основні закономірності процесу модифікації бітуму (марки БНД 90/130), отриманого під час переробки важкої високосірчистої нафти родовища Орховичі (Львівська обл.) гумовою крихтою (фракції 0,6-0,8 мм та 0,8-1,0 мм). Встановлено оптимальні умови процесу, а саме: вміст гумової крихти у бітумі – до 15 % мас.; температура змішування – 170 °С; тривалість перемішування – до 4 годин. Запропонований метод дозволяє отримувати високоякісний дорожній бітум без застосування процесу окиснення [3,4].

Раніше було розроблено склад бітумної композиції для покрівельних матеріалів холодного нанесення [5]. Нами розроблено вдосконалений метод отримання такого бітумного матеріалу. Склад бітумної композиції такий: 75-80 % мас. бітуму марки БН 70/30; 15-20 % мас. засихаючої рослинної олії; 5-7 % мас. гумової крихти. До переваг композиції над існуючим аналогом можна віднести підвищену адгезію у комплексі з високою еластичністю, теплостійкістю, гнучкістю за від'ємних температур, а також нижчу вартість.

Розроблено також склад бітумної мастики для використання як ізоляційного матеріалу. Склад бітумної мастики такий: 80-83 % мас. бітуму марки БН 70/30; 8-10 % мас. гумової крихти, 7-10 % мас. пластифікатора. Бітумну мастику такого складу запропоновано використовувати для антикорозійної ізоляції підземних трубопроводів.

Бібліографічний список

1. Serhiy Pyshyev. Polymer modified bitumen: review / Serhiy Pyshyev, Volodymyr Gunka, Yuriy Grytsenko and Michael Bratychak // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, № 4. – P. 631-636.
2. Нагурський А.О. Модифікування дорожнього бітуму катіонним латексом Butonal NS 198 / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. // Вісник

- Національного університету «Львівська політехніка» № 812 – Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2015. – С.142-147.
3. Нагурський А.О. Основні закономірності процесу модифікування бітумів гумовою крихтою / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. Кочубей В.В. // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету.– № 4, Том 27.– 2017.– С.128-132.
 4. Хлібишин Ю.Я. Дослідження модифікації дорожніх бітумів гумовою крихтою / Хлібишин Ю.Я., Почапська І.Я., Гринишин О.Б., Нагурський А.О. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» № 787 – Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – С.144-148.
 5. Andriy Nagurskyu. Use of rubber crumb obtained from waste car tires for the production of road bitumen and roofing materials from residues of ukrainian oil processing / Andriy Nagurskyu, Oleg Grynysyn, Yuriy Khlibyshyn, Bohdan Korchak // Chemistry & Chemical Technology. – 2023. – Vol. 17, № 3. – P. 674-680.

Production of roofing bitumen and bituminous mastics using crumb rubber

*Aleksandrov Dmytro, postgraduate student, Khlibyshyn Yurii, PhD in technical sciences,
Yuzyfyshyn Volodymyr, postgraduate student, Grynysyn Oleg, Doctor of Technical Sciences,
(Lviv Polytechnic National University)*

The work describes the results of studying the process of obtaining bituminous composite materials, which include rubber crumb obtained by grinding worn automobile tires. The three-component systems consist of bitumen, crumb rubber and plasticizer and can be further used as a binder for roofing roll materials or as bituminous mastics for insulating underground pipelines.

Key words: *petroleum bitumen, roofing roll materials, bituminous mastic, rubber crumb, bituminous composite materials.*

СЕКЦІЯ III. АЛЬТЕРНАТИВНІ ПАЛИВА

УДК 662.75

ПОТЕНЦІАЛ ОТРИМАННЯ МОТОРНОГО ПАЛИВА ПЕРЕРОБЛЕННЯМ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ

С.В. Бойченко

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

Досліджено енергетичний потенціал отримання палива від відходів пластику та зношених шин в Україні. За результатами попередніх підрахунків наявні обсяги відходів пластикових матеріалів в Україні 1,3 млн тонн щорічно. Щороку також виходить з використання 150 тис. тонн покришок. З них в кращому випадку 8% скеровуються на переробку. Тобто в Україні наявна реальна можливість використовувати їх як сировину для виробництва композиційних моторних палив. Сумарно це може потенційно додатково забезпечити економіку країни близько 1 млн тонн композиційних моторних палив.

Ключові слова: *хіммотологія, моторні палива, якість, компоненти палива з пластику, компоненти палива з відпрацьованих шин, відходи пластикових матеріалів, екологістика*

Розвиток хіммотології, паливної галузі взагалі та паливного матеріалознавства авіаційної техніки, зокрема, тісно пов'язаний із проблемою розширення сировинних ресурсів для отримання моторних палив.

Існують різні технології перетворення пластику у паливо, наприклад, піроліз, термохімічне оброблення, каталітична конверсія. Встановлено, що застосування піролізу є ефективним методом отримання палива [1–5]. Піроліз полімерних матеріалів проводиться за температури 400–500°C за обмеженого доступу повітря. Продуктами піролізу є цінні сировинні матеріали: піролізний газ, що не поступається за своїми властивостями природному газу, піролізна смола, що є цінним продуктом для синтезу полімерних матеріалів, і твердий вуглецевий залишок, що витрачається на виготовлення адсорбенту. Залежно від типу пластику, що підлягає піролізу, можливо отримати від 30% до 95% палива. Це значить, що з 10 тонн пластикових відходів, можливо отримати від 3 до 9,5 тонн моторного палива [5]. Тобто, в середньому, з 1 тони пластику можливо отримати 600 кг палива [5]. Отже, коефіцієнт перетворення пластику у паливо:

$$k_{\text{пп}} = 0,3\text{--}0,95 \text{ в.о.}$$

За результатами проведених хіммотологічною науковою групою досліджень показали, що потенціал отримання палива від відходів пластикових матеріалів (ВПМ) та зношених шин досить великий. У ситуації, що склалася, очевидно є необхідність інтенсифікації розвитку альтернативної енергетики, зокрема, сфери виробництва моторних палив з власної вторинної сировини для забезпечення транспортного сектору паливо-енергетичними ресурсами та мінімізації енергозалежності нашої держави. В Україні на сьогодні лише 3% вторсировини переробляється. Щороку у світі виробляється близько 350 млн т пластику, з них близько 200 млн т майже відразу стають відходами. В Україні

наявна величезна кількість неутилізованих енергоємних відходів (різноманітні ВПМ, зношені шини, тощо, а також відходи харчової промисловості).

За попередніми підрахунками наявні обсяги ВПМ в Україні 1,3 млн тонн щорічно. Щороку також виходить з використання 150 тис. тонн покришок. З них в кращому випадку 8% скеровуються на переробку. Тобто в Україні наявна реальна можливість використовувати їх як сировину для виробництва композиційних моторних палив. Сумарно це може потенційно додатково забезпечити економіку країни близько 1 млн тонн композиційних моторних палив. Встановлені значення потенціалу отримання моторного палива переробленням пластикових відходів і зношених шин вказують на доцільність налагодження екологістики збору та виробництва з перетворення цих відходів у паливо [1–4]. Такі інноваційні технологічні рішення сприятимуть підвищенню енергоощадності використання пластику та зношених шин, покращенню здоров'я людей та тварин, підвищенню енергетичної та екологічної безпеки України, а також економіки підприємств.

Бібліографічний список

1. Бойченко С. В., Іванченко О. В., Лейда Казимір, Яковлева А. В. (за редакцією професора С. В. Бойченка). Екологістика, рециклінг і утилізація транспорту: навчальний посібник. – К.: НАУ, 2019. – 266 с.
2. С. В. Бойченко, К. Лейда, О. В. Іванченко. (2016) Екологістика, утилізація та рециклінг транспортних засобів: тенденції та перспективи розвитку // Наукоємні технології. 2(30).
3. Основи енерготехнологій в екологістичному аспекті [Електронний ресурс]: навчальний посібник для здобувачів освітніх ступенів «Бакалавр», «Магістр» за освітніми програмами «Енергетичний менеджмент та інжиніринг теплоенергетичних систем», «Інжи-ніринг інтелектуальних електротехнічних та мехатронних комплексів» спеціальностей 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка», 144 «Теплоенергетика» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: Бойченко С. В., Максименко О. Е., Яковлева А. В., Хрутьба В. О., Зюсюн В. І., Данілін О. В. – Електронні текстові данні (1 файл: 6.33 МБ). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 229 с.
4. Boichenko, S., Yakovlieva, A., Kale, U., & Nagy, A. (2021). Analysis of technological potential for utilization of waste aviation lubricating materials // Technology Audit and Production Reserves. – 2(1(58). – P. 26–32.
5. 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.

THE POTENTIAL FOR OBTAINING MOTOR FUEL BY RECYCLING PLASTIC WASTE

*Sergii Boichenko, Doctor of Technical Sciences, Professor (National Technical University of Ukraine «KPI named after Igor Sikorsky», Academician of the Ukrainian Oil and Gas Academy
The energy potential of obtaining fuel from plastic waste and worn tires in Ukraine was investigated. According to the results of preliminary calculations, the amount of waste plastic*

materials in Ukraine is 1.3 million tons annually. 150,000 tons of tires are also discarded every year. Of them, at best, 8% are sent for processing. That is, Ukraine has a real opportunity to use them as raw materials for the production of composite motor fuels. In total, this can potentially provide the country's economy with about 1 million tons of composite motor fuels.

Key words: chemmotology, motor fuels, quality, fuel components from plastic, fuel components from used tires, waste plastic materials, ecologicistics.

УДК 665.753(045)

НОВІ ПАЛИВА ДЛЯ АВІАЦІЙНИХ ДВИГУНІВ

С.В. Бойченко

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

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

Сучасна авіація є одним з основних споживачів невідновлюваної нафтової сировини у вигляді авіаційних бензинів і палив для повітряно-реактивних двигунів (ПРД). У зв'язку зі стрімким розвитком авіаційної галузі актуальним є підвищення енергоефективності палива та зменшення викидів від повітряних суден (ПС). Окрім того, зменшення світових запасів сирої нафти та продуктів її переробки, погіршення стану навколишнього середовища та необхідність забезпечення безпеки авіап перевезень визначають потребу в розробленні та використанні альтернативних моторних палив і авіаційних, зокрема.

Ключові слова: авіація, повітряно-реактивні двигуни, технології, палива, тенденції, хіммотологія, енергетика, декарбнізація, альтернатива

На сьогодні декарбонізація повітряного транспорту є одним з найскладніших завдань у порівнянні з іншими видами транспорту. Як один з можливих та найбільш ефективних варіантів зменшення викидів CO₂ в авіаційному секторі сьогодні розглядається використання альтернативних авіаційних палив, або біопалив, сталих авіаційних палив (Sustainable Aviation Fuels (SAF)) [1–7].

Під визначенням «альтернативне паливо» або «стале авіаційне паливо» (SAF) слід розуміти екологічно чисте авіаційне паливо, що використовується в ПС, обладнаними ПРД і сертифіковане як екологічно безпечне. Таке паливо має вироблятися з біомаси або уловленого вуглекислого газу та за своїм хімічним складом має бути подібним до традиційного авіаційного палива, одержаного переробкою нафти. Альтернативні палива є придатними для компаундування з традиційним паливом для ПРД у кількості до 50 %, і його використання не потребує внесення жодних змін в конструкції літаків та інфраструктурі їх заправлення. У низці країн сьогодні вже розроблено стратегії з переходу на SAF для декарбонізації економіки та сприяння розвитку зеленої авіації [1–7].

Альтернативне паливо для ПРД має бути «drop-in» (готовими до змішування) авіаційним паливом, що є:

1. синтетичне паливо;
2. «передове» (advanced) паливо, тобто II-го та наступних поколінь біопалив.

Це означає, що сировина, з якої одержують альтернативні палива для ПРД відповідає критеріям сталості та сприяє скороченню викидів парникових газів. Синтетичне авіаційне паливо означає, що це паливо, яке використовується в авіації, є відновлюваним, проте небіологічного походження. Відновлюване паливо небіологічного походження слід розуміти як рідке або газоподібне паливо, яке використовується на транспорті (крім біопалива або біогазу), і яке одержано з відновлюваних джерел, інших ніж біомаса. «Передовим» (advanced) паливом є біопаливо другого або третього покоління, що виробляється із неїстівної сировини наприклад, соломи, лушпиння, інших сільськогоспо-дарських відходів, відпрацьованих кулінарних олій та тваринних жирів.

Відповідно до визначення альтернативне паливо для ПРД має вироблятися з природних відновлюваних матеріалів, а отже, його застосування має істотно нижчий вплив на стан навколишнього середовища. Для застосування на авіаційному транспорті альтернативне паливо має бути не тільки порівняно дешевим, але і подібним за своїми фізико-хімічними властивостями до палива для ГТД, отриманого з нафти [1–2]. Це забезпечить сталий перехід авіації на нові види палива з уникненням необхідності заміни або модернізації конструкції авіаційних двигунів, що неминуче призведе до додаткових фінансових і ресурсних витрат, у тому числі і на розроблення та виробництво таких двигунів. Найперспективнішим та найбільш прийнятним напрямом розвитку альтернативних авіаційних палив сьогодні є створення компаундованих сумішей з компонентів рослинного та нафтового походження. Іншими словами, такий підхід передбачає одержання компонентів палива з різноманітної відновлюваної сировини, що має задовільні, але недостатні для використання в авіації характеристики. Такі компоненти компаундуються з нафтовими керосиновими фракціями з подальшим додаванням комплексу функціональних присадок.

Окрім різних технологічних процесів виробництва альтернативних палив для ПРД, важливу роль відіграє сировина, що використовується для одержання палива. Директива ЄС 2009/28/ЕС (Директива про відновлювані джерела енергії) визначає використання різних видів сировини для виробництва біопалив в Європі, в тому числі в авіації [2–7].

Альтернативні види палива можна бути умовно поділені на викопні та біологічного походження. Серед викопних видів сировини, що може використовуватися для виробництва авіаційних палив слід зазначити природний газ, вугілля, нафтові сланці, бітумінохні піски, тощо. Прикладами сировини біологічного походження є тверді відходи, різноманітна біомаса та сільськогосподарські культури та відходи сільського господарства. Для перероблення викопної та біологічної сировини можуть застосовуватися як ті ж самі та і принципово інші технологічні процеси.

У порівнянні з викопними видами палива, біопаливо вважається відновлюваним паливом. Біомасу, що використовують для одержання альтернативних палив зазвичай класифікують на чотири категорії: перше, друге, третє та четверте покоління [1–2, 6, 7].

Біомаса *першого покоління* – це, як правило, продовольчі сільськогосподарські культури, що використовуються для виробництва біоетанолу та біодизеля, а також можуть бути використані в якості продуктів харчування або корму для тварин. Доведено, що ця сировина має нижчі викиди парникових газів, але вона має дуже високу собівартість виробництва. До біомаси *першого покоління* прийнято відносити такі культури як ріпак, соняшник, пальмова або соєва олія, кукурудза, зерно буряк, цукрова тростина, картопля, тощо.

Біомаса *другого покоління* має перевагу в тому, що практично не створює конкуренції з продовольчими культурами. Дослідження цієї сировини показали, що вона має потенціал стійкості та вуглецевої нейтральності. На відміну від сировини *першого покоління* з налагодженою інфраструктурою, виробники повинні розробляти виробничий процес для обраної сировини. Звичайно, інженери можуть відкрити нові, більш ефективні процеси, що були б неможливими за старих моделей інфраструктури. До біомаси *другого покоління* відносять рослини або частини рослин, такі як целюлоза, що не є їстівними. Крім того, паливо може вироблятися із залишкових матеріалів, таких як харчові відходи і відпрацьовані кулінарні жири для смаження.

До біомаси *третього покоління* відносять біологічні залишки, такі як солома, відходи деревини або тирса. Також досліджуються водорості, які мають значно вищу продуктивність біомаси на одиницю площі, ніж рослини. Це *покоління* знаходиться на ранніх стадіях розвитку і ще не доступне у великих кількостях. Однак воно обіцяє переваги з точки зору ширшої бази залишків, підвищення ефективності використання землі та більшої доступності.

Інший підхід до класифікації сировини для виробництва альтернативних палив для ПРД – розподіл її на дві групи: їстівна та неїстівна. Їстівні види, такі як рослинна олія, кукурудза та цукрова тростина, відносяться до сировини *першого покоління*. До недавнього часу більша частина виробництва біопалива вироблялася з їстівної біосировини. Загалом, 350 різних видів сільськогосподарських культур можуть бути використані як сировина для виробництва біопалива. Однак, основними вимогами до біопаливної сировини є низька ціна та висока продуктивність. Деякі дослідники вказують, що майже 75% загальної вартості становить сама сировина. Тому пошук недорогої сировини є необхідним.

Іншими факторами, що розглядаються, є місце походження та клімат, що впливатимуть на виробництво біомаси, оскільки більшість видів чутливі до географії. Види, що забезпечують великий врожай і мають високий вміст енергії, є надзвичайно цінними. Викиди біопалива повинні бути нижчими, ніж у традиційного палива, щоб його можна було розглядати для виробництва. Однак, коли розраховується загальний життєвий цикл вуглецю, результати можуть бути протилежними. Вуглець, що зберігається в ґрунті, може бути вивільнений в атмосферу під час вирощування. Для вуглецево-нейтральної сировини вуглець, вивільнений протягом життєвого циклу, буде споживатися під час росту рослин.

Стала сировина є ключовим фактором для виробництва альтернативних палив для ПРД. Сировина всіх поколінь має переваги з точки зору дефосфалізації, скорочення викидів CO₂ та реалізації циркулярної економіки. Сировина перших поколінь призводить до дискусії про вирощування промислових та енергетичних культур, що конкурують з продовольчими та кормовими культурами і призводять до непрямих змін у землекористуванні. «Правильне», тобто раціональне, використання сільськогосподарських земель є складним питанням, поряд із застосуванням добрив, використанням генетично модифікованих рослин та знищенням екологічно важливих територій, таких як тропічні ліси або болота.

Біомаса *четвертого покоління* – генетично модифіковані водорості, генетично оптимізовані ціанобактерії, що успішно виробляють біоетанол, біобутанол, біоізобутанол і модифіковані жирні кислоти.

Це технології майбутнього, що охоплюють використання генної інженерії та синтетичної біології для покращення бажаних властивостей організмів, що використовуються у виробництві біопалива. Експериментальним підходом тут є виробництво електробіопалива, де гібридні системи використовують відновлювану електроенергію та джерела вуглецю безпосередньо для виробництва біопалива.

Бібліографічний список

1. Моторні палива: властивості та якість. Підручник / Сергій Бойченко, Андрій Пушак, Петро Топільницький, Казимір Лейда; за заг. ред. проф. С. Бойченка. – К.: «Центр учбової літератури». 2017. – 324 с.
2. Anna V. Yakovlieva, Sergii V. Boichenko, Kazimierz Lejda, Oksana O. Vovk. Modification of jet fuels composition with renewable bio-additives: Monograph. – К.: National Aviation University, 2019. – 207 p. <https://doi.org/10.18372/37895>.
3. Ribun, V., Boichenko, S., Kuzhewski, H., Wos, P. (2024). Analysis of Conventional and Nonconventional GTL Technologies: Benefits and Drawbacks. In: Boichenko, S., Zaporozhets, A., Yakovlieva, A., Shkilniuk, I. (eds). Modern Technologies in Energy and Transport. Studies in Systems, Decision and Control, vol 510. Springer, Cham.
4. Ribun, V., Boichenko, S., *et al.* (2023). Effect of Diethyl Ether Addition on the Properties of Gasoline-Ethanol Blends. In: Zaporozhets, A. (eds) Systems, Decision and Control in Energy IV. Studies in Systems, Decision and Control, vol 454. Springer, Cham.
5. Ribun, V., Boichenko, S., *et al.* (2023). Advances in gas-to-liquid technology for environmentally friendly fuel synthesis: Analytical review of world achievements // Energy Reports, Volume 9, 2023, Pp. 5500–5508,
6. 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.

7. Sergii Boichenko, Olexander Aksionov, Petro Topilnytskyi, Andrii Pushak, Kazimierz Lejda / *under the general editorship of prof. Sergii Boichenko*. Selected aspects of providing the chemmological reliability of the engineering: Monograph. – K.: Center for Educational Literature, 2019. – 342 p.

MODERN FUELS FOR AVIATION ENGINES

Sergii Boichenko, Doctor of Technical Sciences, Professor (National Technical University of Ukraine «KPI named after Igor Sikorsky», Academician of the Ukrainian Oil and Gas Academy

Modern aviation is one of the main consumers of non-renewable petroleum raw materials in the form of aviation gasoline and jet fuel. In connection with the rapid development of the aviation industry, it is urgent to increase fuel energy efficiency and reduce emissions from aircraft. In addition, the decrease in global reserves of crude oil and its refined products, the deterioration of the environment and the need to ensure the safety of air transportation determine the need for the development and use of alternative motor and aviation fuels, in particular.

Keywords: *aviation, air-jet engines, technologies, fuels, trends, chemtology, energy, decarbonization, alternative*

УДК 533.1:662.76

СКРАПЛЕНИЙ ВУГЛЕВОДНЕВИЙ ГАЗ, ЯК АЛЬТЕРНАТИВА АВТОМОБІЛЬНИМ БЕНЗИНАМ В УМОВАХ УКРАЇНИ

В.В. Глушко¹, П.В. Карножицький²

Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут» вул. Кирпичова, 2, Харків, 61002

¹*Глушко Владислав Віталійович, студент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: glushkovladislav03@gmail.com*

²*Карножицький Павло Володимирович, к. т. н., доц., e-mail: labvtii@gmail.com*

Описаний скраплений вуглеводневий газ. Повністю розглянуто нафтовий автомобільний ринок газу України. Описано державні стандарти газу. Ключові слова: скраплений вуглеводневий газ, технічні умови, державні стандарти, зрідження.

Насамперед слід визначитися з термінами «скраплені вуглеводневі гази» та «синтетичне рідке паливо». В Україні скрапленими вуглеводневими газами (СВГ) традиційно називають скраплені пропан, бутан та їх суміші. У багатьох країнах ці продукти називають скраплені нафтові гази (СНГ), що відповідає найбільш поширеному у світовій практиці англо-американському терміну Liquefied Petroleum Gas (LPG). Іноді суміш пропан-бутану називають скраплений пропан-бутан (СПБ). Таким чином, в Україні за одним і тим самим продуктом (скрапленим пропан-бутаном) у технічній літературі та нормативних документах встановилися три терміни: СВГ, СНГ, СПБ. Тим часом, скраплений природний газ (СПГ) також відноситься до скраплених вуглеводневих газів, оскільки він складається в основному з вуглеводневого газу – метану (СН₄). У розвинених країнах розрізняють LPG - скраплений нафтовий газ та LNG (Liquefied Natures Gas) скраплений натуральний газ. Перший термін відноситься до вуглеводнів С₃, С₄ (включаючи нормальний пропан, бутан, ізобутан) та їх сумішей, які отримують саме з нафтового попутного газу, другий

– до суміші вуглеводнів C_1 , C_2 , C_3 , одержуваної із природного (натурального) газу.

По-своєму трактують в Україні термін СНГ виробники легкої вуглеводневої сировини для нафтохімії, включаючи часто ці поняття фракції C_5 , і C_6 . Виробники побутового (паливного) газу до поняття СНГ відносять поряд з пропаном та бутаном фракції пропан-пропілену та бутан-бутилену. Багато виробників і споживачів скраплених газів у поняття СНГ включають як насичені, так і ненасичені фракції C_3 - C_4 , а також інші скраплені гази, до яких відносять рефлюкси стабілізації, фракції C_3 - C_5 , та інші, що по суті представляють широкі фракції легких вуглеводнів.

У чинних державних стандартах України вся продукція зріджених газів має назву скраплені вуглеводневі гази (СВГ). Цей термін відповідає закордонному терміну Liquefied Petroleum Gas (LPG).

Аналіз термінів нормативних документів і хімічного складу скраплених вуглеводневих газів, що встановилися, показує, що під терміном «скраплені вуглеводневі гази» коректно і доцільно розуміти всі скраплені вуглеводневі гази (метан, етан, етилен, пропан, бутан, ізобутан).

Розділяти в термінології скраплені гази слід за принципом, який зріджується газ: природний газ - скраплений природний газ (СПГ); пропан, бутан та їх суміші - скраплений пропан-бутан (СПБ). Термін «скраплені вуглеводневі гази» повинен стосуватися також усіх сумішей вуглеводнів: метану, пропану, бутану, ізобутану, суміші пропан-бутану та інші.

Скраплений вуглеводневий газ (СВГ), або скраплений нафтовий газ (англ. Liquefied petroleum gas (LPG) – це суміш скраплених під тиском легких вуглеводнів з температурою кипіння від -50 до 0 °С. Призначені для застосування як паливо, а також використовуються як сировина для органічного синтезу. Склад може суттєво відрізнятися, основні компоненти: пропан, ізобутан та н-бутан. Виробляються СВГ у процесі ректифікації широкої фракції легких вуглеводнів.

Залежно від компонентного складу нафтовий газ поділяється на п'ять дуже важливих марок, які суттєво відрізняються один від одного: пропан технічний, пропан автомобільний, пропан-бутан автомобільний, пропан-бутан технічний, бутан технічний. Кожній марці притаманний окремий код продукції.

Головними напрямками постачань скрапленого газу 2023 року Польща і Румунія. Торік обсяги відправлень продукту з Польщі зросли на 51%, до 417 тис. тонн, з Румунії – на 26%, до 231 тис. тонн. Сумарна частка Польщі й Румунії в структурі імпорту торік зросла з 55% до 67%. Обсяги постачань скрапленого газу з країн Балтії 2023 року зросли на 78%, до 159 тис. тонн.

Серед інших країн-постачальників варто виділити Словаччину, Угорщину й Сербію. Торік обсяги імпорту скрапленого газу з цього напрямку зросли у 2,6 разу, до 48 тис. тонн. При цьому помітне зростання відправлень відбулося на кінець року за рахунок збільшення закупівель залізничних партій ресурсу. В умовах блокування польсько-українського кордону великі імпортери були змушені шукати альтернативні канали

постачань скрапленого газу. Статистика свідчить, що імпорт скрапленого газу став більш впорядкованим. Якщо 2022 року на першу десятку компаній-постачальників припадало лише 36% імпорту, то 2023 року ТОП-10 компаній забезпечили 45% постачання. Найбільшою за обсягами постачань газу в Україну була Comercio Petroleo, трейдер, що обслуговує мережу АЗС БРСМ. Основні обсяги газу компанія з естонською реєстрацією відвантажувала в Україну залізничним транспортом, здійснюючи перевалку на польських терміналах Polski Gaz у Сосновці й Glob Terminal у Бранєво. З 70,7 тис. тонн продукту 40,3 тис. тонн було відвантажено залізницею. Автомобільними партіями вона припинила постачати газ у серпні минулого року, до цього продукт їхав із польських і балтійських базисів. З оглядом на те, що восени ситуація на українсько-польському кордоні почала погіршуватися, відмова компанії від автомобільних постачань виглядало стратегічно правильним рішенням. Друге місце посіла словацька компанія VPC Trade, закордонний трейдер «Західекотопа». Майже весь обсяг, 65,1 тис. тонн, трейдер постачав морськими каналами, переважно з терміналу Unicom Oil Terminal, що розташований у Галаці. Також невеликі партії газу відправлено з Мідії і румунських НПЗ. Порівняно з 2022 роком, коли компанія була на третій сходинці рейтингу, обсяги постачань продукту VPC Trade зросли у 2,3 разу до 66,1 тис. тонн, Трійку найбільших постачальників замикає болгарська Vulmarket. Минулого року обсяги реалізації компанії зросли з 31,4 тис. тонн до 53,3 тис. тонн, при цьому 2022 року болгарський постачальник був № 2 у рейтингу експортерів. Головним робочим базисом Vulmarket лишається термінал Citi Gas у Галаці. Термінал розташований за 25 км від українського кордону, що робить його надзручним і безпечним для українських компаній. Минулого року Vulmarket відвантажив в Україну 38,7 тис. тонн газу автомобільним транспортом – це найбільший показник серед усіх зарубіжних постачальників. Обсяги залізничних відправлень торік становили 14,6 тис. тонн, але протягом року українські компанії відзначали, що відвантаження вагонів із Галаца здійснювалися доволі повільно.

З 1 лютого в Україні набув чинності новий ДСТУ EN589 діє до: 2017 «Палива автомобільні. Газ нафтовий скраплений», який змінить ГОСТ 27587-87 «Гази вуглеводневі скраплені для автомобільного транспорту».

Згідно з новим державним стандартом в Україні посилюються вимоги до скрапленого автомобільного газу, який використовується в якості моторного палива. Особлива увага буде приділятися масовій частки сірки, якої не повинно перевищувати не більше 50 рт, відсутності вільної води при температурі 0 °С, а також зменшення суми ненасичених вуглеводнів, корозії мідної пластини та співвідношення пропану і бутану визначатиметься тиском насичених парів в суміші.

З набранням чинності нових вимог, ДСТУ 4047-01 «Гази вуглеводневі скраплені паливні для комунально-побутового споживання» продовжує діяти

для автомобільного газу, що використовується для комунально-побутових потреб.

З початком дії нових норм українські виробники автомобільного газу також повинні випускати продукцію за новими стандартом. Відзначимо, що більшість вітчизняних виробників готові до роботи в новому законодавчому полі.

На сьогоднішній день, імпортери проводять розробку і впровадження на газонаповнювальних станціях технічних умов на змішування та виробництво власного газу, якісні характеристики якого не повинні бути нижче вимогам EN 589.

Втім, основною проблемою для ринку є мала кількість акредитованих лабораторій з відбору проб для визначення якості газового пального по стандартам EN589. На сьогоднішній день їх налічується всього п'ять по всій Україні.

Бібліографічний список

1. Рачевський Б.С. Транспортування скрапленого вуглеводневого газу / Рачевський Б.С., Полякова М.П. // Вид-во «Ранок» - 210 ст.: іл. - Бібліограф.: с.20-25.
2. ДСТУ EN 589:2017 Палива автомобільні. Газ нафтовий скраплений. Технічні вимоги та методи контролювання», [На зміну [ГОСТ 27578-87](#); чинний від 2017-09-25]. Вид. офіц. Київ, 2017. 17 с. (Інформація та документація).

LIQUEFIED HYDROCARBON GAS AS AN ALTERNATIVE AUTOMOBILE GASOLINE IN THE CONDITIONS OF UKRAINE

V.V. Hlushko, P.V. Karnozhynskyi

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

Liquefied hydrocarbon gas is described. The oil automobile gas market of Ukraine is fully considered. State gas standards are described. Key words: liquefied hydrocarbon gas, technical requirement, state standards, market.

УДК 622.7

ГЕОТЕРМАЛЬНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ПЕРЕВЕДЕНИХ НАФТОГАЗОВИХ СВЕРДЛОВИН ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОГО БАСЕЙНУ: МОЖЛИВОСТІ ТА ВИКЛИКИ В КОНТЕКСТІ НАНОТЕХНОЛОГІЙ

А.А. Михайленко¹, М.І. Фик²

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

¹*Михайленко Аліна Анатоліївна, студентка кафедри видобування нафти, газу та конденсату, e-mail: alina.mykhailenko@ihti.khpi.edu.ua*

²*Фик Михайло Ілліч, док. техн. наук, доцент кафедри видобування нафти, газу та конденсату, e-mail: mfyk@ukr.net*

Аналіз наукових досліджень, дослідження проводились в рамках наукової школи хімічних технологій ім. Осипова в НТУ «ХПІ», залучені математичні та геологічні методи

для оцінки потенціалу геотермальних резервів потужності, залучено дані та результати проектів розробки газоконденсатних родовищ, експериментів з використанням нанотехнологій у нафто-водяних емульсіях.

Ключові слова: *геотермальна енергія, переведення свердловин, енергетичний потенціал, відновлювані джерела енергії, геотермальні резерви нафтогазових родовищ, нанотехнології.*

Зі зростанням глобального попиту на ресурси сталі та зі збільшенням обурення щодо змін клімату, енергетичний сектор переживає період трансформацій. У цьому контексті велика увага приділяється розвитку альтернативних джерел енергії, зокрема геотермальних ресурсів. Геотермальна енергія розглядається як одне з найбільш стабільних та надійних джерел відновлюваної енергії, оскільки вона є доступною цілодобово, незалежно від погодних умов та сезонів. Геотермальна енергетика, яка базується на використанні теплових резервуарів у глибинних свердловинах, набуває все більше уваги як важливий напрямок в галузі відновлюваної енергії.

Протягом останніх десятиліть, багато вчених та дослідників спрямували свої зусилля на вивчення оптимальних методів використання геотермальних ресурсів для забезпечення сталого та ефективного використання цього відновлюваного джерела енергії. Попередні дослідження в цій області включали аналіз різноманітних технічних підходів до конвертації глибинних свердловин, оцінку впливу геотермальних проектів на навколишнє середовище, розробку математичних моделей для прогнозування теплових характеристик резервуарів, а також економічних моделей для оцінки витрат від використання геотермальних ресурсів. Більшість цих досліджень спрямовані на розробку нових технологій та методологій для забезпечення стабільності та надійності геотермальних систем енергогенерації.

Сучасний енергетичний сектор стоїть перед необхідністю впровадження революційних технологій для досягнення стійкого розвитку та подолання екологічних викликів. Ідея реконструкції старих нафтових та газових свердловин у геотермальні джерела енергії, застосовуючи нанотехнології для ресурсозбереження та утилізації CO₂, визначається як перспективний крок у напрямку зеленої енергетики [1]. Реконструкція нафтових та газових свердловин в геотермальні джерела стає ключовим етапом, що прослідковується в реалізації пілотних проектів геоенергетики багатьох країн [2].

Дніпровсько-Донецький басейн став об'єктом дослідження через значний обсяг виснажених нафтогазових свердловин та його потенціал для геотермального використання [2]. Для підвищення ефективності та термального потенціалу використання геотермальної енергії в дослідженні використовуються передові нанотехнології.

Методологія дослідження включає аналіз наукових досліджень, застосування математичних та геологічних методів для оцінки потенціалу геотермальних резервів, а також використання даних та результатів проектів розробки газоконденсатних родовищ та експериментів з використанням нанотехнологій у нафто-водяних емульсіях.

Аналіз показав високий тепловий потенціал Єфремівського родовища, особливо в бінарній схемі, забезпечуючи електро- та теплову енергію. Розрахунки свідчать про те, що використання геотермальних систем, базованих на Єфремівському родовищі, є не тільки ефективним, але й економічно вигідним в порівнянні з іншими джерелами енергії. Це сприяє не лише зменшенню викидів парникових газів, а й забезпеченню сталого енергетичного розвитку регіону. Геологічна структура та гідродинамічні характеристики Єфремівського родовища відіграють ключову роль у виборі оптимальних резервуарів для конвертації старих сайтів нафтогазовидобування із виснаженими розкритими покладами в геотермальні джерела. Розрахунки демонструють, що потенційна свердловина має теплопродуктивність від масивного покладу приблизно 15 МВт, що еквівалентно видобуванню 32 тис.м³/добу природного газу.

Виснажений нафтовий горизонт Яблунівського родовищатакож має потенціал видобутку геотермальної енергії. Вихідна потужність приблизно 2-4 МВт з глибокого нахиленого горизонту Б9-Б10. Введення нанопорошків у нафто-водяні емульсії зменшує їх в'язкість в середньому на 25-35%. Теоретичну оцінку та обчислення впливу зміненої в'язкості проведено за допомогою формули Дюпюї. Розрахунки продемонстрували збільшення масової витрати, відповідно видобування геотермальної енергії збільшується на 15-20 %. Це говорить про збільшення ресурсозбереження або можливість використання більш-глибоких вибоїв свердловин.

Досліджені стратегії конвертації виснажених нафтогазових свердловин в геотермальні джерела енергії, з використанням передових наукових підходів та нанотехнологій, відкривають перспективи для сталого розвитку енергетики. Аналіз газоконденсатних родовищ Єфремівського та Яблунівського підтверджує потенціал вилучення геотермальної енергії в промислових масштабах 2-15 МВт з однієї пари свердловин вилучення-нагнітання. Реконструкція свердловин обіцяє зменшення викидів CO₂ більш раціонального використання наявних ресурсів на 15-20%.

Бібліографічний список

1. Фик М. І. Теоретичні основи процесів тепломасообміну раціонального вилучення геотермальних флюїдів вуглеводневих свердловин [Електронний ресурс] : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : спец. 05.17.08 / Михайло Ілліч Фик ; [наук. консультант Білецький В. С.] ; Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". – Харків, 2021. – 42 с. – Бібліогр.: с. 31-38. – укр.
2. Михайленко А., Фик І. Вибір схем та оцінки трансформації свердловин Єфремівського родовища в геотермальні сайти енергогенерації. *Геотехнології*. 2023. № 6. С. 52-65.

GEOTHERMAL POTENTIAL OF REDEPLOYED OIL AND GAS WELLS IN THE DNIPRO-DONETSK BASIN: OPPORTUNITIES AND CHALLENGES IN THE CONTEXT OF NANOTECHNOLOGY

Alina Mikhaïlenko, Mykhailo Fyk.

Alina Mikhailenko, student, Mykhailo Fyk, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor of the 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 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 emulsions were used.

Keywords: *geothermal energy, wells re-injection, energy potential, renewable energy sources, geothermal reserves of oil and gas deposits, nanotechnology.*

УДК 633 436

ALTERNATIVE TYPES OF FUEL. SYN GAS

A.M. Prykhodko¹

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine

¹*Prykhodko Alevtyna, a student in 4th year of the Department of Oil, Gas, and Coal, e-mail: alevtynka08@gmail.com*

In this paper, the basic information related to the types of biofuels is represented, and the processes of production of syngas is described by explaining the importance of the implementation of technology to produce syngas and use it for fuel and chemical production.

Keywords: biofuels, syngas, implementation, waste, algae.

The need to develop renewable energy in Ukraine is crucial because it gives the Ukrainian energy system independence, reduces the consumption of traditional fuels and energy, including imported ones, and decreases greenhouse gas emissions.

Liquid biofuels are an important segment of the bioenergy sector as they can replace a certain part of motor fuels consumed in Ukraine.

Overall, there are four types of bioethanol. Below there is a table 1 that represents types of biofuels and their characteristics.

Table 1

Types of biofuels and characteristics

Type of biofuel	Characteristics
The first generation of biofuel	Plant-based food containing fats, starches, and sugars. Fats and oils are processed into biodiesel, and starches and sugars are processed into alcohols.
The second generation of biofuel	Non-food plant residues, grass, wood, food, and wood industry waste.
The third generation of biofuel	algae that secrete oils during growth.
The fourth generation of biofuel	these are fast-growing photosynthetic microorganisms that are able to produce liquid fuel directly from carbon dioxide.

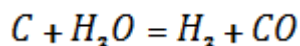
One of the most prospective and available in terms of the implementation of technology is biofuel of the second generation. The wide availability of raw

materials, their cheapness, and relevance of use provide incentives for the development and application of technologies for obtaining economical fuel, or raw materials for further processing, from biomass. Biofuel of the second generation has a very important advantage over the fuel of the first generation - it is not a food raw material, but on the contrary, a by-product of farms, food production, and woodworking, which gives an additional economic benefit when solving the issue of waste disposal.

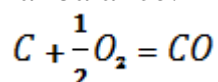
Waste from the woodworking industry and all kinds of waste from the agricultural, food industry, and farming - remains of plant biomass and by-products of processing raw materials into food products - are often used as raw materials for obtaining liquid fuel from second-generation biofuels. The initial stage of the process of obtaining liquid hydrocarbons from plant biomass is the process of obtaining synthesis gas.

One of the prospective fuels is syngas, which can be obtained by further methods.

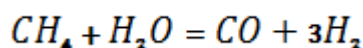
1. Gasification of coal and biomass. The main reaction of the process is the interaction of coal with water vapor (air or saturated steam):



The reaction is endothermic. Vapor-oxygen blowing is also used, in which, along with the mentioned reaction, an exothermic reaction of coal combustion takes place, which ensures the required thermal balance:

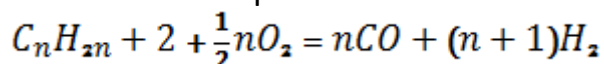


2. Methane conversion. The reaction of the interaction of methane with water vapor is carried out in the presence of nickel catalysts (Ni-Al₂O₃) at elevated temperatures (800-900 °C) and pressure:



Any hydrocarbon raw material can be used as a raw material instead of methane.

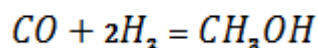
3. Partial oxidation of hydrocarbons. The process is based on incomplete thermal oxidation of hydrocarbons at temperatures above 1300 °C:



The method is applied to any hydrocarbon raw material, but the high-boiling oil fraction - fuel oil - is most often used in industry.

The most interesting method of obtaining synthetic gas is the first because it solves two problems at once - the replacement of traditional energy carriers (gas, oil) and the disposal of agricultural residues and waste from food production.

Synthesis gas is a promising product as a raw material for obtaining various hydrocarbons, which can be used for further processing, or be a commercial product for sale. One of the options for the next stage of synthesis gas processing is the production of methanol:



Methanol is a product that is used as an auxiliary product, reagent, inhibitor, etc. in various chemical and oil and gas production. It is also a raw material for obtaining commercial products for sale or for further use in other sectors of the national economy, for example, dimethyl ether, ammonia, propylene, aromatics concentrate, and high-octane gasoline.

Thus, synthesis gas is an intermediate product during successive transformations in the chain of obtaining fuel and various raw liquid and gaseous substances. The so-called Gas-to-Liquid technology is used to convert synthesis gas (and other gaseous hydrocarbons, including natural gas) into fuel, lubricants, and other synthetic hydrocarbons. The following 3 main processes for obtaining liquid fuel from synthesis gas are used: (1) Fischer-Tropsch; (2) MTG (Methanol to gasoline); (3) STG + (Syngas to gasoline plus or synthetic gas to gasoline).

In conclusion, syngas can be used for both the production of chemicals and fuels, mainly, by the Fischer-Tropsch process. Ukraine needs to develop the necessary facilities to produce syngas and improve energy independence.

References

1. Foroogh Mohseni Ghaleh Chazi; Mitra Abbaspour. Advances in Synthesis Gas: Methods, Technologies and Applications. Syngas Products and Usages. 2023
2. Xiao Sun, Hasan K. Atiyeh. Syngas fermentation process development for the production of biofuels and chemicals. Bioresource Technology Reports. 2019
3. Victor Arruda Rerraz de Campos, Luis Carmo-Calado, a Waste-to-Energy Technical Approach: Syngas-Biodiesel Blend for Power Generation. Energies 2023, 16(21), 7384.

УДК 665.753.4

ЗАЛЕЖНІСТЬ СТУПЕНЯ НАБРЯКАННЯ ЕЛАСТОМЕРІВ ВІД ТЕМПЕРАТУРИ

О.Б. Шевченко¹, Д.В. Попитайленко²

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

¹Шевченко Олена Борисівна, кандидат техн. наук., доц. каф. Технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів, e-mail: <mailto:%20pryklad@gmail.com>
e_shevchenko@ua.fm

²Попитайленко Дарина Володимирівна, аспірант, каф. Технології палив, полімерних та поліграфічних матеріалів, e-mail: darinapopy@gmail.com

Метиллові естери жирних кислот перспективне альтернативне та екологічне паливо. Однак одним з його основних недоліків є несумісність з конструкційними матеріалами паливної системи. Досліджено стійкість різних еластомерів до агресивного впливу сумішевого палива з МЕЖК.

Ключові слова: метиллові естери жирних кислот, міцність на розрив, еластомер, сумішеве дизельне паливо.

В умовах дефіциту викопного палива та більш жорстких екологічних норм для відпрацьованих газів досліджуються альтернативні екологічні види палива. Метиллові естери жирних кислот (МЕЖК) можуть використовуватися в якості добавки до традиційного дизельного палива. Однак агресивний вплив МЕЖК на еластомери потребує додаткового вивчення, оскільки вони можуть спричинити набухання та руйнування конструкційних матеріалів двигуна (ущільнювачів, прокладок, тощо).

Еластомери - це в основному сполуки полярних і неполярних компонентів з полімерами, стабілізаторами, антиоксидантами, наповнювачами та затверджувачами. Руйнування та набухання еластомерів у МЕЖК відбувається через реакції між полімерними ланцюгами та поперечними зв'язками або з наповнювачем у матриці.

Деякі еластомери, такі як натуральний каучук, менш сумісні з МЕЖК порівняно з мінеральним дизельним паливом через полярність, оскільки речовини з полярною молекулярністю розчиняються в полярних розчинниках, а речовини, що містять неполярні компоненти, розчиняються в неполярних розчинниках. Підвищення концентрації МЕЖК в сумішевому паливі збільшує його полярність, що призводить до погіршення механічних властивостей еластомерів.

Гумові матеріали, такі як ПВХ, піддаються руйнуванню впливу як в традиційному дизельному паливі, так і в МЕЖК. Сумішеве паливо викликає поступове набухання гумових матеріалів. Агресивна дія МЕЖК та його сумішей пояснюється його хімічною структурою, а отже, нижчою хімічною стабільністю та здатністю поглинати кисень і воду з атмосфери, що інтенсифікує його руйнування в наслідок мікробіологічного ураження та гідролізу. Вплив на еластомери сильно залежить від жирнокислотного складу МЕЖК. Підвищення температури збільшує ступінь набрякання, яка досягає максимального значення в перші 48-72 години. Через декілька днів МЕЖК зі зразками нітрил-бутадієнового каучуку та поліхлорпрену набувають більш темного кольору, що опосередковано вказує на розчинення основних компонентів даних еластомерів.

Еластомерні матеріали, такі як нітрил-бутадієновий каучук, етиленпропілендієновий мономер, фторкаучук і силіконовий каучук показують невелике збільшення маси та об'єму та зниження міцності на розрив і твердості при концентрації МЕЖК в сумішевому паливі до 20%. Фторкаучук демонструє кращу сумісність з МЕЖК, ніж інші еластомери. Етиленпропілендієновий мономер демонструє низьку сумісність із чистим МЕЖК, при роботі на сумішевому паливі з високим вмістом МЕЖК, необхідно технічне вдосконалення.

Попередні дослідження виявили тенденцію до зниження умовної міцності на розрив зразків еластомерів після контакту із сумішевим паливом протягом 10 та 30 днів [1]. Стійкість гуми до впливу сумішевого палива зменшується в ряду СКН-26-поліхлоропрен-полісечовина-поліуретан, при цьому для всіх зразків спостерігається спільна закономірність: найбільше зменшення умовної міцності на розрив спостерігається після 10 днів контакту, натомість, контакт

гуми із сумішним паливом протягом наступних 20 днів впливає на цей показник в незначній мірі.

Для пояснення закономірностей, які описують поведінку еластомерів відносно сумішевого палива проведено визначення ступеня набрякання еластомерів вказаних марок у сумішевому дизельному паливі з добавкою 30% МЕЖК з соняшникової олії. Для випробування було виготовлено зразки еластомерів квадратної форми зі стороною квадрата 20мм та 2мм завтовшки. Підготовлені зразки витримувалися в герметично закритих склянках з паливом за температури 25 °С протягом 30 днів.

Порівняння зміни ступеня набрякання еластомерів в реальному часі наведено на рисунку 1.

Як видно з рисунку, ступінь набрякання зразків збільшується в ряду СКН-26-поліхлоропрен-полісечовина-поліуретан, що повністю збігається із зменшенням міцності зразків на розрив. Також слід зазначити, що найбільша зміна ступеня набрякання спостерігається протягом перших 72 годин, після чого процес суттєво сповільнюється. Із отриманих результатів можна зробити висновок, що більша частина міжмолекулярних зшивок, які присутні в еластомерах, руйнується протягом перших 72 годин контакту із сумішним паливом, що також корелює із більш суттєвим зменшенням міцності на розрив в початковий період експерименту. Також слід зазначити, що маса зразків збільшується з часом занурення. Це може бути пов'язане з проникненням палива в полімерний ланцюг. Масове набухання пов'язане з розчиненням розчинних компонентів в еластомерах, таких як пластифікатори, стабілізатори або добавки.

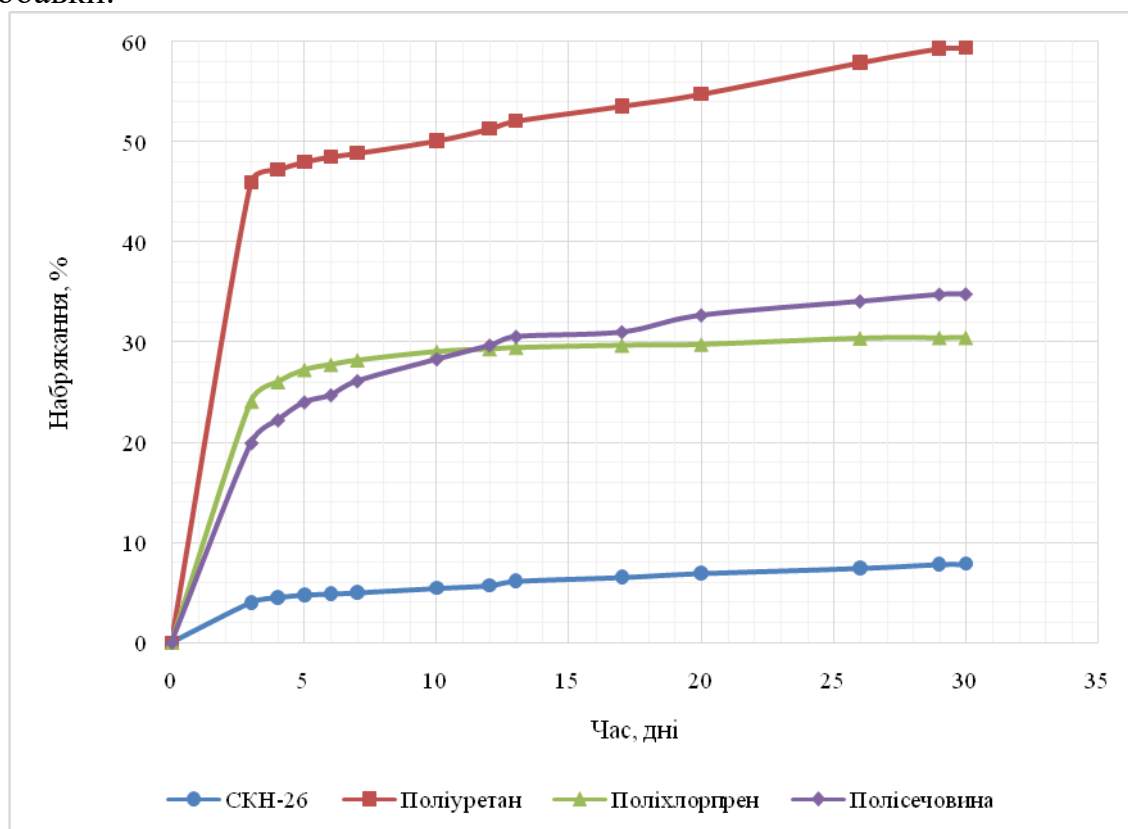


Рисунок 1 – Ступінь набрякання еластомерів в сумішевому паливі

Таку високу ступінь набрякання еластомеру слід враховувати перед заміною дизельного палива на сумішеві палива з МЕЖК. Сумісність МЕЖК з еластомерними матеріалами в різних областях потребує подальшого вивчення.

Бібліографічний список

1. Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В. Вплив сумішевого дизельного палива на механічні властивості еластомерів. Хімія і сучасні технології: матеріали XI Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти та молодих учених, У 6-и томах. – Т. II. – м. Дніпро, 6—7 груд. 2023 р. / Дніпро: ДВНЗ УДХТУ. –2023. – с. 150-151

2. Veza I., Zainuddin Z., Tamaldin N., Idris M., Irianto I., Fattah I.M.R. Effect of palm oil biodiesel blends (B10 and B20) on physical and mechanical properties of nitrilerubber elastomer – Results in Engineering, 2022. –16 – P. 1–13.

INFLUENCE OF ALTERNATIVE AND MIXED FUELS ON ENGINE MATERIALS

O.B. Shevchenko, PhD in technical sciences, D.V. Popytaylenko, postgraduate student (SHEI "USUCT")

Fatty acid methyl ester are a promising alternative and ecological fuel. However, one of its main disadvantages is its incompatibility with the structural materials of the fuel system. The resistance of various elastomers to the aggressive effect of mixed fuel with FAME was investigated.

Key words: methyl esters of fatty acids, tensile strength, elastomer, mixed diesel fuel.

УДК 631.356.22

НЕОБХІДНІСТЬ ВИГОТОВЛЕННЯ ТА ДОЦІЛЬНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО ТВЕРДОГО ПАЛИВА

М.Ю. Поліщук¹, А.Б. Григоров²

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

¹*Поліщук Микита Юрійович, аспірант кафедри ТПНГ та ТП, e-mail: gta6732@gmail.com*

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

Розглянемо необхідність виготовлення композиційного твердого палива з відходів промисловості та сільського господарства. Для розширення різновиду палив що використовуються в господарських, комунальних та промислових потребах. Які можна використовувати як заміну традиційних енергоносіїв.

Ключові слова: *біомаса, торф, відходи нафтопродуктів, відходи вугілля.*

На даний момент в Україні та в країнах ЄС спостерігається дефіцит власних традиційних енергоносіїв, що спричинив активне використання альтернативних енергоносіїв та підвищення попиту на композиційні тверді палива. Біомаса та торф становлять найбільшу частку серед альтернативних джерел в енергетичній сфері країн ЄС. В Україні за останні два десятиліття виникло понад 500 виробництв паливних брикетів та гранул з

сировини рослинного, деревинного походження, торфу та композицій на їх основі.

Також на території України діє багато вуглевидобувних шахт, збагачувальних фабрик, вуглепереробних підприємств, підприємства нафтопереробної промисловості, що утворюють займісті відходи вугілля та нафти, які накопичуються та забруднюють навколишнє середовище і підлягають наступній обробці. Ці відходи не ефективно використовувати безпосередньо як паливо, тому їх можна використовувати як наповнювачі чи зв'язуючі речовини у виробництві композиційних твердих палив, після технологічної обробки.

Україна має досить великий потенціал сільськогосподарських відходів та відходів промисловості, що нараховують приблизно 130,5 млн т умовного палива та 813 млн т відповідно [1]. Використання цих відходів у виробництві альтернативних енергоносіїв, є практично єдиним та найекономічно вигідним шляхом їх використання.

Використання відходів сільського господарства в виготовленні композиційного твердого палива, при додаванні вугілля та відходів нафтопереробки дає змогу досягти теплоти згорання понад 22 мДж/кг. Що робить такі композиційні палива перспективними у заміні традиційних енергоносіїв в комунальній і промисловій енергетиці.

Бібліографічний список

1. Корінчук Д.М. Наукові основи енергоефективних технологій виробництва твердого біо- та торфопалива. 2021; с.62-84.

NECESSITY OF MANUFACTURING AND EXPEDIENCY OF USING COMPOSITE SOLID FUEL

M.Y. Polishchuk, post-graduate student, (NTU "KhPI")

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

Let's consider the need to manufacture composite solid fuel from industrial and agricultural waste. To expand the variety of fuels used in economic, communal and industrial needs. Which can be used as a substitute for traditional energy carriers.

Key words: biomass, peat, oil product waste, coal waste.

УДК 661.9

ПРОВЕДЕННЯ ВИПРОБУВАНЬ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КАТЕГОРІЇ АЕРОЗОЛЬНОГО РОЗПИЛЮВАЧА:

Жаров С.Л.¹

¹*ТОВ Ньютон Про сервіс, Сергій Леонідович Жаров*

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 згорання, аерозоль.

1.Визначення теплоти згорання

Згідно до п.1.12 Технічного регламенту аерозольних розпилювачів

теплота згорання може бути вирахована за розрахунковим методом, як:

$$\Delta H_c = \sum_i^n [w_i x \Delta H_c(i)]$$

де ΔH_c - теплота згорання аерозолі, кДж/г; w_i - масова частка і-го компонента аерозолі у відносних одиницях; $\Delta H_c(i)$ - теплота згорання 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 згорання аерозолі приймаємо теплоту згорання бутану за теплоту згорання пропеленту. 65 % суміш розчинників у наступному співвідношенні: метил ацетат – 40%, етил ацетат - 10%, ксилол – 10%.

$$\Delta H_c = (48,0 * 0,40 + 15,4 * 0,40 + 23,6 * 0,10 + 40,3 * 0,10) * 0,80 = 25,35 \text{ (кДж/г)}. \quad (2)$$

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	Займання ТАК чиНІ	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 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
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
Часовий еквівалент (t_{eq}), за якого відбувається займання в 1 м-3		170,98	170,98
$t_{eq} = \frac{1000 * \text{час вивільнення аерозолу (с)}}{\text{фактичний об'єм камери (дм}^3\text{)}}$			
Густину дефлаграції (D_{def}), за якої відбувається займання		291,81	295,44
$D_{def} = \frac{1000 * \text{кількість розпиленого аерозолу (с)}}{\text{фактичний об'єм камери (дм}^3\text{)}}$			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

ZharovSergiy, 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.

UDC 665.6-404

DEVELOPMENT OF A METHODOLOGICAL APPROACH IN ORDER TO SOLVE THE ISSUE OF FORECASTING COMPLEX INDICATORS OF RENEWABLE ENERGY SOURCES IN THE STRUCTURE OF THE ENERGY SYSTEM OF UKRAINE WITH THE USE OF THE LATEST FORECASTING METHODS

S.V. Zaichenko¹, A.R. Trachuk²

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 03056, Kyiv, ave. Beresteyskyi 37, Ukraine

¹*Stefan Volodymyrovych Zaichenko, doc. technical Sciences, Prof., Department of Automation of Electrotechnical and Mechatronic Complexes, e-mail: zstefv@gmail.com*

²*Trachuk Andrii Romanovych, PhD student of the Department of Automation of Electrotechnical and Mechatronic Complexes, e-mail: atrachuk1990@gmail.com*

The authors evaluate the technological maturity of renewable energy technologies and their efficiency compared to traditional energy sources. Thanks to a broad analysis, the article makes an important contribution to the understanding of the prospects and factors for the successful implementation of renewable national energy in the conditions of modern energy challenges.

Key words: *prediction systems, Holt's method, RES (renewable energy sources).*

Introduction. New problems arise in society, especially difficult ones at the intersection of sciences, the solution of which is possible only by taking into account the system of interrelationships of objects in the real world. Therefore, systematicity becomes one of the main aspects of practical activity, provides effective ways to overcome problematic situations with the help of systemic research, implemented on the basis of a systemic approach [1].

A necessary condition for the implementation of the low-carbon strategy is the introduction of renewable energy sources (RES) into the energy balance of Ukraine [2].

For the conditions of Ukraine, the development of a methodology for comprehensive assessment of RES potential and their involvement in the energy balance of the country on the basis of systematic studies, which requires the development of methods of analysis and synthesis of energy systems from RES, is extremely relevant [3-6].

A number of articles are devoted to the study of methods of analysis and synthesis of energy systems, which can be classified and grouped according to the types of energy sources: wind, solar, hydropower, and bioenergy.

Relevance of research. Works [4-10] are devoted to the study of the issue of the gradual and sufficiently planned development of renewable energy in the world. The transition of world energy to renewable energy sources is analyzed. Urbanization and population growth cause carbon emissions, as well as the need to transition to renewable energy sources, which requires research on the impact of hybrid renewable energy storage systems on achieving sustainable development goals. A comprehensive forecast assessment of the development of renewable sources based on several sources is insufficiently taken into account. Therefore, this question needs a deeper study, especially from the perspective of the realities of Ukraine.

Works [11-16] are devoted to the study of the development of wind energy. The reasons why some countries give wind energy an important role in decarbonizing their electricity systems, while others pay much less attention to this technology, are analyzed.

Works [17-21] are devoted to the study of the development of solar energy. In the next three decades, solar energy may become the second largest source of energy. Considering the above, in the analyzed works, insufficient attention is paid to the issue of forecasting a complex indicator of electricity production with simultaneous consideration of four types of energy: wind, solar, hydropower, and bioenergy. That

is why the authors decided to pay special attention to the solution and consideration of this issue as a strategic component of the development of the renewable national energy industry of Ukraine.

Considering the above, it is possible to conclude about the need to study the issue of forecasting the recovery of the national economy of Ukraine according to certain determinants.

Presentation of the main material.

The purpose and tasks of the research. The purpose of this study is to evaluate comprehensive indicators of forecasting the strategic development of renewable energy sources (RES) in Ukraine and their impact on the structure of the country's renewable energy industry. The study is aimed at the analysis and assessment of the development of four key components of RES - wind energy, solar energy, hydropower and bioenergy. Research tasks include:

- development and application of forecasting methods, including the Holt method, to determine the expected growth of the installed capacities of each RES component.

- analysis and interpretation of forecasting results, in particular, identification of strategically important trends in the development of each type of RES.

- formulation of recommendations for improving Ukraine's energy strategy until 2050, taking into account global trends towards carbon neutrality.

Research results. On the basis of previous studies, the following strategic types of renewable energy were chosen for the construction of predictive parameters using the Holt method: solar, wind, hydro and bioenergy.

The Holt method is used to forecast time series when there is an upward or downward trend in the time series values. And also for series when the data is not for a complete cycle (for example, for an incomplete year for a monthly forecast). Constant smoothings in Holt's method ideologically play the same role as constants in simple exponential smoothing. Holt's method is used to forecast time series when there is a tendency to increase or decrease the values of the time series. Several values are generated for the smoothing parameter [22].

Analysis of data from sources [23], in particular Ukrstat, made it possible to form an initial database for forecasting by the Holt method.

Today, wind and solar energy is one of the most promising directions for the development of the country's energy independence. It is appropriate to pay attention to the fact that the use of energy from biomass is also growing steadily. At the same time, for Ukraine, taking into account the global challenges in the field of decarbonization of the energy sector, it is necessary to pay special attention to the modernization of hydroelectric power plants in Ukraine, which is the rehabilitation of hydroelectric power plants, improvement of regulatory and legal support, and intensive development of energy companies.

Conclusions. With the help of Holt's method, appropriate predictive models were built for four strategically important RES components: wind, solar, hydro, and biomass.

As a result of calculations and construction of predictive models, the authors reached the following conclusions:

The following results of building a predictive model were obtained:

- by 2026, the installed wind energy capacity is forecast to increase to the level of 2,500 MW, which confirms the need to pay special attention in Ukraine to the activation of the development of new generation capacities in the field of wind energy. ;

- among all types of RES, the development of solar energy is the most promising, because by 2026, with the help of a forecast, we obtained such results that indicate the growth of the installed capacity of solar energy to the level of 14,000 MW. . This indicates the need to focus special attention on attracting additional investments in the development of solar energy in Ukraine;

- after conducting the relevant calculations and analyzing the dynamics of the development of hydroelectric power plants (HEP) in Ukraine, we came to the conclusion that this direction of RES is also very important, as forecast calculations show that by 2026 the installed capacity of hydroelectric power plants in Ukraine will increase to 9,000 MW. This confirms that the hydropower industry is the second in Ukraine in terms of development compared to other strategic components of RES in Ukraine;

- the results of the calculations of the forecast values of the installed capacity of thermal power plants (TPP) on biomass in Ukraine indicate that, despite the fact that the field of bioenergy is still in the stage of formation in terms of installed capacity, with the active support of the state, there is a significant possibility that in the near future this industry will develop rapidly: the forecast model predicts an increase in the installed capacity of biomass thermal power plants to 180 MW by 2026. This proves for us the strategic importance and environmental friendliness of this type of RES, which can and should be developed in the near future.

Taking into account the systematization of scientific research and the results of forecasting changes in the use of energy from renewable sources, it is important to take the following measures:

- review the Energy Strategy of Ukraine until 2050 and develop new strategic directions of development taking into account global trends in the direction of carbon-neutral development of the national economy;

- to develop communal electric transport in order to improve the state of the environment and reduce fuel dependence on other countries;

- to optimize and modify the regulatory and legal environment for effective control and supervision of maintenance of the proper state of energy enterprises.

Bibliographic list

1. Okhrimenko O.O., Bigun U.V. Economic security of Ukraine through the prism of energy strategy. 2015.
2. Veremiichuk, Y., Zamulko, A., Zaichenko, S., Mahnitko, A., Berzina, K., & Zicmane, I. (2018, October). Analysis of electric energy supply security attached to renewable energy sources implementation. In 2018 International Conference and Exposition on Electrical And Power Engineering (EPE) (pp. 0977-0981). IEEE.
3. Shevchuk, S., Zaichenko, S., Opryshko, V., & Adjebi, A. (2019, April). Determination of the diagnostic system inertial parameters for power generating

- station combustion engine. In 2019 IEEE 6th International Conference on Energy Smart Systems (ESS) (pp. 88-91). IEEE.
4. Kulbovskiy I., Golub H., Sklyarenko I., Sorochynska O., Gurenkova O., Kiyashko V., Kha-ruta V. (2020). Study of the functioning model of the production and technological potential of the metro's power supply departments. In vehicles - materials of the international conference (pp. 416-420).
 5. [Golub G., Kulbovskiy I., Skok P., Bambu-ra O., Melnychenko O., Haruta V., Tretynychenko Yu. (2020). System model of information flows in power supply networks in transport infrastructure projects. In transport means - materials of the international conference (pp. 132-135).
 6. Walmsley, TG, Philipp, M., Picón-Núñez, M., Meschede, H., Taylor, MT, Schlosser, F., & Atkins, MJ (2023). Hybrid renewable energy utility systems for industrial sites: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 188, 113802.
 7. Onu, P., Pradhan, A., & Mbohwa, C. (2023). The potential of industry 4.0 for renewable energy and materials development—The case of multinational energy companies. *Heliyon*, 9(10).
 8. Nguyen, TTH, Phan, GQ, Tran, TK, & Bui, HM (2023). The role of renewable energy technologies in enhancing human development: Empirical evidence from selected countries. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8, 100496.
 9. Ge, T., Ge, Y., Lin, S., & Ji, J. (2023). Do energy intensity reduction targets promote renewable energy development? Evidence from partially linear functional-coefficient models. *Energy Strategy Reviews*, 49, 101165.
 10. Wali, SB, Hannan, MA, Ker, PJ, Abd Rahman, MS, Tiong, SK, Begum, RA, & Mahlia, TI (2023). Techno-economic assessment of a hybrid renewable energy storage system for rural communities towards achieving sustainable development goals. *Energy Strategy Reviews*, 50, 101217.
 11. Schneider, N., & Rinscheid, A. (2024). The (de-)construction of technological legitimacy: Contending storylines surrounding wind energy in Austria and Switzerland. *Technological Forecasting and Social Change*, 198, 122929.
 12. Calautit, K., & Johnstone, C. (2023). State-of-the-art review of micro to small-scale wind energy harvesting technologies for building integration. *Energy Conversion and Management: X*, 100457.
 13. Gao, Q., Bechlenberg, A., Vakis, AI, Ertugrul, N., Jayawardhana, B., & Ding, B. (2022). Techno-economic assessment of offshore wind and hybrid wind-wave farms with energy storage systems. Available at SSRN 4358078.
 14. Qu, LN, Ji, BX, Lim, MK, Shen, Q., Li, LL, & Tseng, ML (2023). A hybrid static economic dispatch optimization model with wind energy: Improved pathfinder optimization model. *Energy Reports*, 10, 3711-3723.
 - [15. Loth, E. (2023). Wind energy value and deep decarbonization design, what's next?. *Next Energy*, 1(4), 100059.
 16. AlZohbi, G., AlShuhail, L., & Almoaikel, A. (2023). An estimation of green hydrogen generation from wind energy: A case study from KSA. *Energy Reports*, 9, 262-267.

17. Cañadilla, A., Rodríguez, G., Romero, A., Caminero, MA, & Dura, OJ (2023). Sustainable production of copper components using concentrated solar energy in material extrusion additive manufacturing (MEX-CSE). *Sustainable Materials and Technologies*, e00799.
18. Arroyo, Á., Basurto, N., Casado-Vara, R., Timiraos, M., & Calvo-Rolle, JL (2024). A Hybrid Intelligent Modeling approach for predicting the solar thermal panel energy production. *Neurocomputing*, 565, 126997.
19. Kraaijvanger, CW, Verma, T., Doorn, N., & Goncalves, JE (2023). Does the sun shine for all? Revealing socio-spatial inequalities in the transition to solar energy in The Hague, The Netherlands. *Energy Research & Social Science*, 104, 103245.
20. Sayed, MA, Ahmed, MM, Azlan, W., & Kin, LW (2023). Peer to Peer Solar Energy Sharing System for Rural Communities. *Cleaner Energy Systems*, 100102.
21. Pourasl, HH, Barenji, RV, & Khojastehnezhad, VM (2023). Solar energy status in the world: A comprehensive review. *Energy Reports*, 10, 3474-3493.
22. Kotsialos, A., Papageorgiou, M., & Poulimenos, A. (2005). Holt-winters and neural-network methods for medium-term sales forecasting. *IFAC Proceedings Volumes*, 38(1), 133-138.
23. State Statistics Service of Ukraine [Electronic resource]. Available at: <http://www.ukrstat.gov.ua>.

УДК661.9

КІНЦЕВА ПЕРЕВІРКА НАПОВНЕНИХ АЕРОЗОЛЬНИХ РОЗПИЛЮВАЧІВ

Квасов О.В¹

ІТОВ Ньютон Про сервіс, Олександр Вікторович Квасов

Заповнені аерозольні розпилювачі транспортуються через камеру з газовим датчиком, якщо газоаналізатор виявляє присутність газу а камері відбувається спрацьовування датчика и лінія зупиняється, а бракований екземпляр за результатами зовнішнього огляду видаляється з конвеєра оператором.

Ключові слова: аерозольний розпилювач, газоаналізатор, герметичність.

Внутріфінрова методика поширюється на продукцію, що складається з ємності одноразового використання, виготовленої з металу, скла або пластмаси, яка містить стиснений, зріджений або розчинений під тиском газ із рідиною, пастою або порошком чи без них, і оснащеної випускним пристроєм, який вивільняє її вміст у вигляді твердих чи рідких частинок, завислих у газі, піні, пасті чи порошку, або в рідкому чи газоподібному стані (далі по тексту - аерозольний розпилювач)

Методика визначає випробування, які застосовують при вихідному контролі готової продукції підприємства та спрямована на перевірку герметичності металевих балонів та пошук відмов при багаторазовому використанні аерозольних розпилювачів . Усі етапи тестування відповідають

вимогам Технічного регламенту аерозольних розпилювачів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 21 лютого 2023 р. № 154 (далі по тексту ТР154) та п. 6.2.6.3.2.2 Європейської угоди про міжнародне дорожнє перевезення небезпечних вантажів (далі по тексту ДОПНВ).

Дія даної методики поширюється на робітників відділу технічного контролю та виробничий персонал який працює на автоматичній лінії.

Враховуючи багаторічний досвід персоналу компанії в роботі з аерозольними розпилювачами, а також небезпечність аерозольних розпилювачів до впливу гарячої води, який призводить до корозії готової продукції та значних матеріальних витрат на проведення сушіння аерозольної продукції після гарячої бані було прийнято рішення застосувати вимоги п. 6.1.4.1 підпункт 3) Додатку 1 до ТР154, а саме:

-кінцевого випробування за холодних умов. Такий метод є альтернативним і може бути використаний, якщо він відповідає положенням методу, що є альтернативним до методу випробування аерозольних розпилювачів у гарячій водяній бані, установленому в пункті 6.2.6.3.2.2 додатка А ДОПНВ).

Відповідно до вимог ДОПНВ п. 6.2.6.3.2.2.2 «Випробування аерозольних розпилювачів після наповнення.

Перед наповненням особа, яка здійснює наповнення, повинна переконатися в тому, що скріплюючий пристрій відрегульовано відповідним чином та що використано зазначений газ-витиснювач.

Кожний наповнений аерозольний розпилювач повинен бути зважений та випробуваний на герметичність. Устаткування для виявлення витоків має бути достатньо чутливим, щоб виявити витік, що відбувається зі швидкістю не менше $2,0 \times 10^{-3}$ мбар.л.с⁻¹ при 20°C.

Будь-який наповнений аерозольний розпилювач, що має ознаки витоків, деформації або надлишкової маси повинен відбракуватися.

Представники відділу технічного контролю та виробничий персонал на протязі робочої зміни проводять наступні випробування та огляд:

1. Перевірка герметичності аерозольних розпилювачів зважуванням.

Перевірка на відсутність витоків газу з аерозольного розпилювача проводиться шляхом автоматичного зважування його після вузла газування на автоматичній лінії з фіксацією результатів в електронному протоколі.

Після газування кожен аерозольних розпилювачів проходить через зону автоматичного зважування, рисунок 1 .

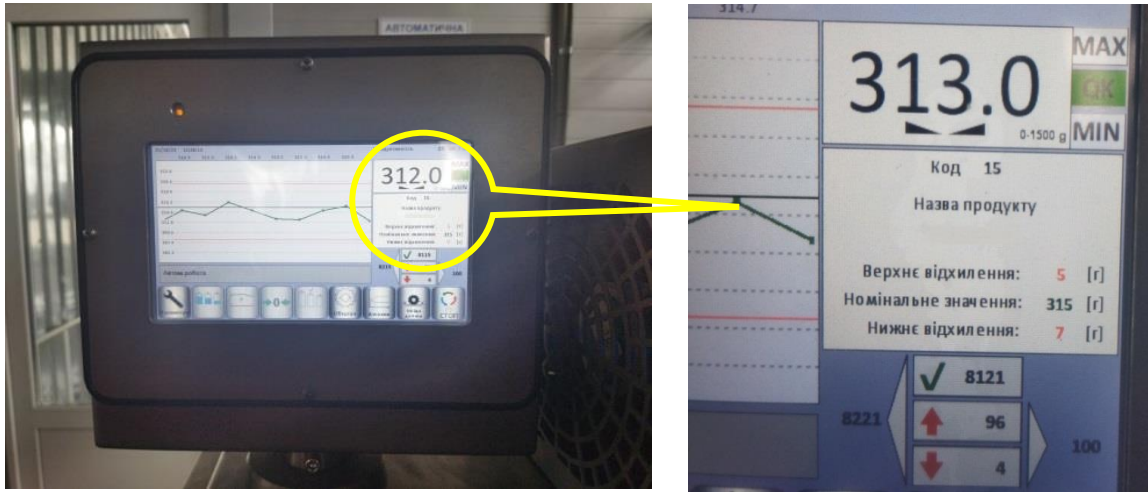


Рисунок 1. Автоматична зона зважування

При відхиленні маси від заданого значення балон відбраковується та знімається з виробництва в автоматичному режимі та підлягає утилізації, рисунок 2. В кінці зміни представниками ВТК складається акт невідповідної продукції. Форма Акту приведена в додатку 2 до даної методики.



Рисунок 2. Ізолятор продукції з невідповідною вагою

2. Перевірка герметичності аерозольних розпилювачів газоаналізатором газу.

Для перевірки герметичності аерозольних розпилювачів використовується газоаналізатор. Пристрій призначений для контролю витоків газу з балончиків аерозольних на існуючій технологічній лінії і виключення негерметичних балонів з подальшого виробництва. Розрахунок виявлення

витоку достатньо чутливим не менше $2,0 \times 10^{-3}$ мбар.л.с⁻¹ при 20°C приведений в Додатку 1 до даної методики. Газоаналізатор розташований в кінцевій камері комплектації аерозольних розпилювачів конвеєра (фінальна стадія виробництва аерозольних розпилювачів), яким переміщуються аерозольні балони. Заповнені аерозольні розпилювачі транспортуються через камеру з газовим датчиком, якщо газоаналізатор виявляє присутність газу а камері відбувається спрацьовування датчика и лінія зупиняється, а бракований екземпляр за результатами зовнішнього огляду видаляється з конвеєра оператором. Представник ВТК проводить аналіз невідповідності аерозольного розпилювача та приймає рішення щодо подальших дій.

В разі отримання незадовільних результатів випробувань представник ВТК повинен зупинити виробничу лінію та скласти Акт невідповідності наведений в Додатку 2 до даної методики, продукція маркується та ізолюється для прийняття подальших рішень.

У випадку коли за результатами зовнішнього огляду неможливо виявити з якого аерозольного розпилювача з касети був виявлений витік необхідно відібрати 6 балонів з касети та провести перевірку герметичності із застосуванням водяної бані.



Рисунок 3 Газоаналізатор. Кінцева зона комплектації з газоаналізатором

3. Перевірка герметичності наповнених металевих аерозольних розпилювачів шляхом занурення у водяну баню

Для виявлення витіку, якого не можливо виявити візуальним оглядом застосовуються випробування на герметичність, шляхом занурення по три наповнених аерозольних розпилювачів взятих з касети у водяну баню.

Перевірка проводиться шляхом занурення заповненого продуктом аерозольного розпилювача в ванну з водою температурою 50°C протягом 3-х хвилин. Утворення бульбашок сигналізуватиме про витік з аерозолю.

Бракований екземпляр видаляється.

Після перевірки зразки підлягають дегазації та утилізації. Після проведення всіх етапів перевірки складається «Протокол випробувань» додаток 3 до даної методики.

В разі отримання незадовільних результатів випробувань представник ВТК повинен зупинити виробничу лінію та скласти Акт невідповідності, продукція маркується та ізолюється для прийняття подальших рішень.

FINAL INSPECTION OF PREFILLED AEROSOL DISPENSERS

Kvasov Oleksandr, LCC New Ton Promservis

Filled aerosol sprayers are transported through a chamber with a gas sensor, if the gas analyzer detects the presence of gas and the chamber trigger the sensor and the line stops, and the defective specimen is removed from the conveyor by the operator based on the results of an external inspection.

Keywords: aerosol sprayer, gas analyzer, tightness

УДК 661.9

ПРОВЕДЕННЯ ВИПРОБУВАНЬ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КАТЕГОРІЇ АЕРОЗОЛЬНОГО РОЗПИЛЮВАЧА

Кузін Д.К¹

¹ТОВ "Технічні спреї, Дмитро Константинович Кузін

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

Визначення теплот згорання

Згідно до п.1.12. Технічного регламенту аерозольних розпилювачів теплота згорання може бути вирахована за розрахунковим методом, як:

$$\Delta H_c = \sum_i^n [w_i x \Delta H_c(i)] \quad (1)$$

де ΔH_c - теплота згорання аерозолю, кДж/г; w_i - масова частка і-го компонента аерозолю у відносних одиницях; $\Delta H_c(i)$ - теплота згорання і-го компонента аерозолю, кДж/г.

$$\Delta H_c = (48,0 * 0,20 + 0 * 0,80) * 0,80 = 7,68 \text{ (кДж/г)} \quad (2)$$

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	Займання ТАК чиНІ	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 займість 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 аерозолю, розпиленого під час випробування, г		56,32	57,02	56,93
Часовий еквівалент (t_{eq}), за якого відбувається займання в 1 м-3 $t_{eq} = 1000 * \text{час вивільнення аерозолю (с)}$ фактичний об'єм камери (дм ³)		170,98	170,98	170,98
Густину дефлаграції (D_{def}), за якої відбувається займання $D_{def} = 1000 * \text{кількість розпиленого аерозолю (с)}$ фактичний об'єм камери (дм ³)		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, LLC "Technikalspray"

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.

Keywords: aerosol sprayer, heat of combustion

УДК 661.9

ПЕРЕВІРКА ГОТОВОЇ ПРОДУКЦІЇ У МЕТАЛЕВИХ БАЛОНЧИКАХ НАПОВНЕНИХ ЗРІДЖЕНИМ ВУГЛЕВОДНЕВИМ ГАЗОМ

Марченко В.В.¹

¹*Віктор Васильович Марченко, 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 голівкою, 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 $+20+55^{\circ}\text{C}$.

Цей тест проводиться на двох зразках готової продукції при використанні нової партії картриджів та/або клапанів.

Клапан піддається 50 операціям відкриття та закриття при $(20\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 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 $(50 + 5)^{\circ}\text{C}$ 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 Promservise

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.

Keywords: *valve rolling, metal canisters, gas tightness*

ПРОВЕДЕННЯ ВИПРОБУВАНЬ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КАТЕГОРІЇ АЕРОЗОЛЬНОГО РОЗПИЛЮВАЧА

Набока С.А. ¹

¹ТОВ "Технічні спреї", Сергій Андрійович Набока

Штучні аерозолі знаходять широке застосування в багатьох областях людської діяльності: у хімічній, харчовій, парфумерно-косметичній, буді- вельній промисловості, медицині, сільському господарстві і т. д., що обу- мовлене їх високою ефективністю. Відомо, що збільшення поверхні речо- вини супроводжується збільшенням його активності.

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:

$$\Delta H_c = \sum_i^n [w_i x \Delta H_c(i)] \quad (1)$$

де ΔH_c - теплота згоряння аерозолю, кДж/г; w_i - масова частка і-го компонента аерозолю у відносних одиницях; $\Delta H_c(i)$ - теплота згоряння і-го компонента аерозолю, кДж/г.

35% вмісту аерозолю 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 аерозолю приймаємо теплоту згоряння бутану за теплоту згоряння пропеленту. 65 % суміш розчинників у наступному співвідношенні: метил ацетат – 30%, етил ацетат -15%, бутіл ацетат – 10% , ксилол – 10%.

$$\Delta H_c = (48,0 \cdot 0,35 + 15,4 \cdot 0,30 + 23,6 \cdot 0,15 + 28,3 \cdot 0,10 + 40,3 \cdot 0,10) \cdot 0,80 = 25,36 \text{ (кДж/г)} \quad (2)$$

Таблиця 1.

2. Випробування щодо визначення відстані, на якій відбувається займання аерозолів, що розпиляються.

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 1		Розпилювач 3
Початковий рівень наповнення	%	80		80
150 міліметрів	Займання	Так, так, так		Так, так, так

300 міліметрів	ТАК чиНІ	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.

3.Випробування на займість у замкнутому просторі

Початкова маса розпилювача, г			
Розпилювач 1	Розпилювач 2	Розпилювач 3	
381	380	382	
Початковий внутрішній тиск 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.		33	33 33
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 $t_{eq}=1000 \cdot$ час вивільнення аерозолі (с) фактичний об'єм камери (дм ³)		170,98	170,98 170,98
Густину дефлаграції (D_{def}), за якої відбувається займання $D_{def}=1000 \cdot$ кількість розпиленого аерозолі (с) фактичний об'єм камери (дм ³)		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

Naboka Sergiy, 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. 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.

КОМПАУНДУВАННЯ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ З ПРОДУКТАМИ ПІРОЛІЗУ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ

Т.М. Кедун¹, В.В. Багорова²

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

¹*Кедун Тетяна Миколаївна, аспірант кафедри Технології переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: tatanakedun07@gmail.com*

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

²*Багорова Валентина Валеріївна, с.н.с. відділу аналітичних досліджень, стандартизації, метрології і екології, e-mail: aisim@ukhin.org.ua*

Показано, що напівпродукти, отримані в процесі коксохімічного виробництва, представляють собою перспективне джерело півного палива. Для розширення джерел енергії доцільно використовувати суміші з продуктами піролізу вторинних ресурсів, таких як біомаса і відходи.

Ключові слова: кам'яновугільна смола, котельне паливо, піролізна рідина, сумісність.

Піроліз попутних продуктів, таких як біомаса і відходи, надає унікальну можливість отримання енергії з вторинних ресурсів. Цей метод не тільки сприяє утилізації відходів, а й сприяє диверсифікації джерел енергії, що є ключовим фактором для підвищення енергетичної безпеки. Одна з проблем таких палив є забезпечення стабільності показників при зміні якості сировини, що піролізується, та запобігання утворення осадів при зберіганні. Усі ці проблеми можна було би вирішувати за допомогою компаундування з більш багатотоннажними продуктами прогнозованої якості. У якості такого компонента, на нашу думку, може претендувати коксохімічна кам'яновугільна смола та продукти її часткової переробки.

Кам'яновугільна смола є складною фізико-хімічною системою, що потребує різних технологічних підходів до використання та утилізації [1]. Продукти та напівпродукти коксохімічного виробництва є відносно новим і перспективним джерелом півного палива. Розроблення нових рецептур дає змогу не тільки забезпечувати енергетичну ефективність, а й може знизити негативний вплив на навколишнє середовище.

Для досліджень було вибрано зразок коксохімічного компонента палива – смолу кам'яновугільну, що не знаходить застосування для виробництва електродного пеку відповідних марок, характеристика наведена у табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика компонента палива коксохімічного виробництва

Найменування визначуваного показника	Показники
Густина (d_{20}), кг/м ³	1209,4
Масова частка води, %	14,6
Масова частка речовин, нерозчинних у толуолі, %	12,2
Вміст механічних домішок, мас. частка, %	0,6
Температура спалаху, °С	132
Умовна в'язкість, град., (80 °С)	5,0

У якості піролізної рідини отримано рідину з підприємства України, що переробляє гумові відходи (автомобільні шини), характеристика наведена у табл. 2. Визначення показників якості здійснювали стандартизованими методами аналізу згідно ТУ У 20.1-31411266-003:2023 Рідина піролізна.

Таблиця 2

Зразок смоли піролізного виробництва

Найменування показника	Значення
Густина за температури 20 °С, кг/м ³	1163
Масова частка води, %	6,8
Зольність, %	0,6
Масова частка речовин, нерозчинених в хіноліні, %	4,8
рН водної витяжки, од. рН	7,1
В'язкість кінематична, мм ² /с	5,8
Теплота згоряння нижча, ккал/кг	9760

Перевірку сумісності двох різних компонентів визначили за наступною методикою. Витримували два окремих компоненти у термостаті при 60 °С, потім компоненти переводили в одну ємність і перемішували лопатевою мішалкою за 500 обертів/хвилину протягом 30 хв за термостатування. Далі пробу витримували в термостаті за температури 25 °С протягом 6 годин. Оцінку сумісності проводили визначенням наявності або відсутності осаду на дні ємності після випробування. Результати експериментів представлені в табл. 3.

Таблиця 3

Результати тесту на сумісність компонентів сумішевого палива

Вміст компонентів, масова частка, %		Наявність осаду
смола піролізного виробництва	компонент коксохімічного виробництва	
10	90	відсутн.
20	80	відсутн.
30	70	присутн.
40	60	присутн.
50	50	присутн.
60	40	присутн.
70	30	присутн.
80	20	присутн.
90	10	присутн.

Як бачимо з наведених даних, сумісність піролізної рідини та кам'яновугільної смоли досить низька, граничне сумісне розчинення спостерігається при змішуванні 20 % смоли піролізного виробництва та 80 % кам'яновугільної смоли.

Незважаючи на досить низьку встановлену сумісність речовин, їх об'єднує принципово однаковий механізм утворення, а саме штучний піролітичний спосіб одержання. Тому подальші дослідження доцільно спрямувати на внесення третього компоненту суміші для підвищення стабільності утвореної системи.

Бібліографічний список

1. Ковалев Е.Т. Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов / Е.Т. Ковалев. – Харьков: Контраст, 2001. – 216 с.

УДК 665.35+67.08;66.046.08+66.092-977

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЛІЗУ ВІДХОДІВ ПЛАСТИКУ В ЛАБОРАТОРНОМУ АВТОКЛАВІ З ОТРИМАННЯМ ГРАФІТОВИХ СТРУКТУР

Д. Донський¹, Т. Саркар², А. Лахде³, К. Мурашко⁴
Л. Банніков⁵, М. Бічев⁶, О. Козін⁷

Університет Східної Фінляндії, 70211, Куопіо

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, 61002, Харків, вул. Кирпичова 2

¹Донський Дмитро канд. техн. наук, доцент кафедри видобування нафти і газу,

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, dfdonsky965@ukr.net

²Саркар Тамаліка студент магістратури кафедри еколого-біологічних наук, Університет Східної Фінляндії, tsarkar@uef.fi

³Лахде Анна, доктор філософії, професор кафедри еколого-біологічних наук, Університет Східної Фінляндії, anna.lahde@uef.fi

⁴Мурашко Кирилл, доктор філософії, постдок кафедри еколого-біологічних наук, Університет Східної Фінляндії, kirill.murashko@uef.fi

⁵Банніков Леонід, доктор технічних наук, завідувач хімічного відділу Українського державного вуглехімічного інституту, ukhinbannikov@gmail.com

⁶Бічев Максим, аспірант кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківська Національна Академія міського господарства ім. О.М. Бекетова, makswork23@gmail.com

⁷Козін Олександр, аспірант кафедри видобування нафти і газу, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, iii418976@gmail.com

Розроблено методика проведення термолізу відходів пластику в лабораторних умовах під тиском, яка включає в себе методика підготовки зразків, та проведення процесу термолізу пластику з отриманням зразків твердого, рідкого та газоподібних продуктів реакції.

На прикладі зразка полістіролу проаналізована можливість впливу різних факторів на вихід та склад та будову кінцевих продуктів реакції.

Ключові слова: *відходи пластику, олії з високою температурою кипіння, нагрівання під тиском, термоліз, карбонізація*

Як відомо, наразі проблема переробки пластику є дуже актуальною з точки зору можливості залучення до використання потужного відновлюваного ресурсу [1]. Дослідники пропонують багато шляхів щодо переробки пластикових відходів [2], як-то:

- енерго-технологічний, з виробництвом пара та електрики;
- паливний з виробництвом компонентів моторного палива;
- газифікація з отриманням паливних газів;

-виробництво твердого вуглецю, яке включає виробництво адсорбентів та графітових матеріалів.

Крім того, особливим для даного процесу є його різноспрямованість в бік отримання різних вуглецевих структур, що дозволяє отримувати або графітові або інші(hard carbon) структури. Основним факторами, які впливають на цей показник, є температура, швидкість її підйому, склад карбонізуючої суміші[3].

Кінцевою ціллю нашого дослідження є отримання графіту, як матеріалу з великою доданою вартістю, з біологічних відновлюваних ресурсів та відходів побутової органіки, яскравим представником якої є полістирол. Як показала дослідницька практика, основною проблемою на шляху отримання твердого продукту з різних видів пластику при атмосферному тиску є замалий вихід твердого продукту(десь на рівні 3-6 відсотків), а також непередбачувана спрямованість проходження процесів карбонізації.

Суттєвою відмінністю досліджуємого процесу є надлишковий тиск у реакторі, який, вірогідно, змінює хід та напрямок фізико-хімічних процесів та хімічних реакцій (поліконденсації структури полімерного композиту в конденсовані високоароматичні карбонові структури).В нашому випадку тиск також є функцією утворення газоподібної фази в результаті термічної деструкції органічної маси досліджуємого зразка пластику і їх випаровування в закритому реакційному просторі.

З ціллю проведення більш детального вивчення різних факторів впливу на характер карбонізату нами була розроблена методика проведення термолізу пластику в автоклаві з отриманням зразків твердого залишку, рідкої фази та зразка газу.

Вивчались вплив температури, тиск та можливість його регулювання в реакторі, час витримки реакційної суміші, процент каталізатору на вихід та формування твердої, рідкої та газової фази, яка отримувалась під час реакції, а також технічні можливості обладнання (гранічні області тиску і температури) для проведення процесу.

В якості граничних параметрів проведення процесу нами були вибрані :

- температура до 600 °С;
- час витримки реакційної суміші до 120 хвилин.
- надлишковий тиск в реакторі до 20 бар;
- концентрація каталізатора до 40 % мас.

На першому етапі вивчалась можливість отримання надійного змішування каталізатора зі зразком пластику. В якості розчинника нами було використано рапсову олію, яка широко використовується в процесах отримання біопалив і також є потужним біоресурсом в європейському регіоні[4].

В результаті термічного розчинення пластику в рапсовій олії в інтервалі температур 120-200 °С нами отриманий проміжний продукт, який представляє собою тверду субстанцію.Глибина взаєморозчинення полістиролу в олії становить від 7:1 до 1:1 з утворенням твердого композиційного

самотвердіючого матеріалу однорідної структури на кшалт високотемпературного нафтового, або кам'яновугільного пеку.

В результаті проведення термолізу дослідних зразків пластику з рапсовою олією в різному співвідношенні у суміші з каталізатором -окисом заліза(III) отримані зразки карбонізату, рідких продуктів та газу. Вихід твердої фази в залежності від досліджуваних зразків склав від 16 до 23 % мас. Вихід рідкої фази склав від 40 до 70 % мас.

Проведений статистичний аналіз отриманих результатів показує, що з верогідністю 95% похибка складає 5-7 % відносних, що дозволяє достатньо надійно робити висновки щодо впливу різних факторів.

Подальший термогравіметричний аналіз твердого залишку показав наявність від 10 до 20 відсотків вуглецю з підвищеною стійкістю до окислення (температура 600 °C).

Після графітизації усі досліджувані зразки мали розвинену графітну структуру згідно методикам аналізу[3] (RAMAN, SEM, TEM).

Хроматографічний аналіз рідкої фази показав наявність в неї летких ароматичних сполукбензольної групи(бензол,толуол,етілбензол,стірол до 80% мас.) та більш як 40 поліадерних ароматичних вуглеводнів, що подібно до результатів[5] .

Таким чином, в результаті дослідження показана принципова можливість отримання зразків сировини для виробництва графіту для літій-іонних акумуляторів в лабораторних умовах з одночасним отриманням зразків рідкої фази, які представляють собою вуглеводні-компоненти моторних палив.

Отриманий проміжний композитний продукт розчинення полістиролу в рапсовій олії відкриває нові можливості для первісної утилізації полістиролу з метою зменшення об'ємів зберігання вторинної сировини на полігонах побутових відходів і може бути рекомендований до вивчення можливості його використання в якості замітника нафтових продуктів в технологічних сумішах для виробництва асфальтобетону та битумних сумішей, а також в якості в'язучого матеріалу для виробництва паливних брикетів,тощо.

Показана принципова можливість відбору, заміру та аналізу газових продуктів реакції.

Експерименти тривають в напрямку оптимізації технологічних параметрів процесу термолізу та вивчення можливих механізмів перебігу фізико-хімічних та хімічних взаємодій в системі.

Бібліографічний список

1.Каратєєва О. І., Коваль О. А., Гроза В. І. К.21 Технологія переробки побутових відходів та відходів сільського господарства : курс лекцій для здобувачів вищої освіти ступеня «бакалавр» спеціальності 162 «Біотехнології та біоінженерія» / О. І. Каратєєва. – Миколаїв : МНАУ, 2018. – 190 с.

2.Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. Sci. Adv. 3.

3.J. Gong, J. Liu, X.Chen at al. Synthesis, characterization and growth mechanism of mesoporous hollow carbon nanospheres by catalytic carbonization of polystyrene.MMM.Vol.176.August 2013. P. 31-40 .

4.В. В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В. І. Кириченко Трибохімічні аспекти використання технічних рослинних олив в галузі мастильних матеріалів. ISSN 0321-4095. Питання хімії та хімічної технології. N5.2006.С.194-200.

5.M.Staš,J.Chudoba,M.Auersvald at al.Application of orbitrap mass spectrometry for analysis of model bio-oil compounds and fast pyrolysis bio-oils from different biomass sources.JAAP.Vol. 124.March 2017. P. 230-238.

RESEARCH OF THERMOLYSIS OF PLASTIC WASTE IN A LABORATORY AUTOCLAVE WITH THE OBTAINING OF GRAPHITE STRUCTURES

D.Donskyi¹, T. Sarkar², A. Lähde³, K. Murashko⁴,L.Bannikov⁵,M. Bichev⁶,O.Kozin⁷

¹*Dmytro Donskyi, Ph.D ,Docent, Department of Oil & Gas, Condensate Extraction, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" ,dfdonsky965@ukr.net*

²*Tamalika Sarkar, master's student, Department of Environmental and Biological Sciences, University of Eastern Finland, tsarkar@uef.fi*

³*Anna Lähde, Ph.D. , Doc., Professor, Department of Environmental and Biological Sciences, University of Eastern Finland, anna.lahde@uef.fi*

⁴*Kirill Murashko, Ph.D. , Doc., Postdoctoral researcher, Department of Environmental and Biological Sciences, University of Eastern Finland, kirill.murashko@uef.fi*

⁵*Bannikov Leonid, doctor of technical sciences, head of the chemical department of the Ukrainian State Coal Chemical Institute,ukhinbannikov@gmail.com*

⁶*Maxim Bichev, graduate student, the Department of Chemistry and Integrated Technologies, O.M.Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, makswork23@gmail.com*

⁷*Oleksandr Kozin, graduate student of the Department of Oil & Gas, Condensate Extraction, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute",iii418976@gmail.com*

A method of conducting thermolysis of plastic waste in laboratory conditions under pressure has been developed, which includes the method of preparing samples, and conducting the process of thermolysis of plastic with obtaining samples of solid, liquid, and gaseous reaction products. Using the example of a polystyrene sample, the possibility of the influence of various factors on the yield, the composition and the structure of the final products of the reaction was analyzed.

Key words: plastic waste, oils with a high boiling point, heating under pressure, thermolysis, carbonization

УДК 577.352.2

ПОЛІМЕР-КЕРАМО-ГУМІНОВІ НАНОКОМПЗИТИ ДЛЯ ЗАХИСТУ ВІД ТЕПЛОВІЗАЦІЙНОЇ ДЕТЕКЦІЇ

М.О. Рябченко¹, В.В. Лебедєв², Д.В. Мірошніченко³, Р.В. Кривобок⁴, О.Ю. Федоренко⁵, В.В. Волощук⁶

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

¹ *Рябченко Максим Олександрович, аспірант кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів НТУ «ХПІ», e-mail: maksym.riabchenko@iht.khpi.edu.ua*

² Лебедев Володимир Володимирович, канд. техн. наук, доц., доцент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів НТУ «ХПІ», e-mail: vladimirlebedev1980@ukr.net

³ Мірошниченко Денис Вікторович, докт. техн. наук, доц., проф., завідувач кафедри Технології переробки нафти, газу та твердого палива НТУ «ХПІ», e-mail: dymir79@gmail.com

⁴ Кривобок Руслан Вікторович, канд. техн. наук, старший науковий співробітник, завідувача науково-дослідної частини НТУ «ХПІ», e-mail: krivobok491@gmail.com

⁵ Федоренко Олена Юріївна, докт. техн. наук, проф., професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ», e-mail: fedorenko_e@ukr.net

⁶ Волощук Валентина Василівна, канд. техн. наук, молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ», e-mail: valenty93vol@gmail.com

Метою дослідження є вивчення полімер-керамо-гумінових нанокмполімерів для захисту від тепловізійної детекції. Було проведено огляд літератури щодо сучасних матеріалів і композитів, які ефективні проти систем тепловізійної детекції. Визначено тепловізійні спектральні властивості полімер-керамо-гумінових нанокмполімерів на основі епоксидної смоли, модифікованої за допомогою кераміко-неорганічних графіто-ферромагнітних наповнювачів, таких як карбід кремнію, оксид хрому, графіт та гумінові речовини. Науковою новизною дослідження встановлено, що використання гумінових речовин бурого вугілля є оптимальним для одержання ефективних нанокмполімерів для тепловізійного маскування. Ступінь термічного екранування для системи епоксидної смоли з 20% мас. гумінових речовин становить майже 85%, а максимальне зниження температури для цих систем від 26,6 до 13,5 °С. Показано, що нанокмполімери, модифіковані гуміновими речовинами, були найбільш ефективними у зниженні інтенсивності смуг спектру тепловізора завдяки аналізу результатів порівняльних експериментів. Практичне значення дослідження всіх випробуваних нанокмполімерів полягає в здатності захищати тіло людини від виявлення тепловізійними системами та можуть бути рекомендовані для створення маскувальних екранів, листів, текстилю та конструкцій.

Ключові слова: нанокмполімери, епоксидна смола, наповнювачі, гумінові речовини, тепловізійні властивості, екранування.

Однією з важливих сфер застосування полімерних та керамічних композитів для захисту від електро-магнітного випромінювання є одержання матеріалів з метою маскування техніки та військових від визначення оптичними тепловізорними системами, що працюють в інфрачервоному діапазоні спектру. Сучасний прогрес у сфері засобів спостереження не стоїть на місці та висуває нові вимоги до маскування. Головний спосіб захисту людини від тепловізора полягає в екрануванні тепла, що виділяється. Необхідне специфічне обмундирування або різні вироби, здатні затримати інфрачервоне випромінювання і не допустити його потрапляння до об'єктів засобів спостереження. При цьому потрібно забезпечити малу масу, гнучкість та зручність поводження з таким екраном. Нові технології захисту від тепловізійного спостереження перебувають у різних стадіях. Одні з них вже використовуються у виробництві комерційної продукції, інші поки не вийшли за межі лабораторій. При цьому очікується, що останні в майбутньому теж дійдуть до застосування на практиці, а наукові організації займуться такими проектами такого роду.

Метою дослідження є вивчення полімер-керамо-гумінових нанокompозитів для ефективного захисту від тепловізійної детекції. Були досліджені тепловізійні спектральні властивості полімер-керамо-гумінових нанокompозитів на основі епоксидної смоли марки ЕД-20, модифікованої за допомогою кераміко-неорганічних графіто-ферромагнітних наповнювачів, таких як карбід кремнію, оксид хрому, графіт та гумінові речовини.

По результатам дослідження встановлено, що найбільший ефект впливу на зниження інтенсивності тепловізійних полос спектру мають нанокompозити, модифіковані гуміновими речовинами. Також аналіз результатів порівняльних досліджень одержаних полімер-керамо-гумінових нанокompозитів дав змогу зробити висновок, що найбільш ефективні з погляду зниження поверхневої температури мають нанокompозити, модифіковані гуміновими речовинами.

POLYMER-CERAMIC-HUMIC NANOCOMPOSITES FOR PROTECTION AGAINST THERMAL IMAGING DETECTION

M.O. Riabchenko PhD student, V.V. Lebedev, PhD in technical sciences, D.V. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences, R.V. Kryvobok, PhD in technical sciences, O.Yu. Fedorenko, Doctor of Technical Sciences, V.V. Voloshchuk, PhD in technical sciences (NTU «KhPI»)

The purpose of the research is to study polymer-ceramo-humic nanocomposites for protection against thermal imaging detection. A review of the literature was conducted on modern materials and composites that are effective against thermal imaging detection systems. Thermal imaging spectral properties of polymer-ceramic-humic nanocomposites based on epoxy resin modified with ceramic-inorganic graphite-ferromagnetic fillers, such as silicon carbide, chromium oxide, graphite and humic substances, were determined. The scientific novelty of the study established that the use of brown coal humic substances is optimal for obtaining effective nanocomposites for thermal imaging masking. The degree of thermal shielding for the epoxy resin system with 20 % wt. of humic substances is almost 85%, and the maximum temperature decrease for these systems is from 26.6 to 13.5 °C. It was shown that nanocomposites modified with humic substances were the most effective in reducing the intensity of the bands of the thermal imager spectrum thanks to the analysis of the results of comparative experiments. The practical significance of the study of all tested nanocomposites lies in the ability to protect the human body from detection by thermal imaging systems and can be recommended for creating camouflage screens, sheets, textiles and structures.

Key words: nanocomposites, epoxy resin, fillers, humic substances, thermal imaging properties, shielding.

УДК 577.352.2

ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИМАЛЬНОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ АГЛОМЕРАТУ ВІДХОДІВ ПОЛІАМІДУ-6 З ПІДВИЩЕНИМ КОМПЛЕКСОМ МІЦНОСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

В.В. Пурис¹, В.В. Лебедєв², Д.В. Мірошніченко³, А.І. Карев⁴, О.В. Шестопапов⁵, В.В. Волощук⁶

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

¹ Пурис Володимир Володимирович, аспірант кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів НТУ «ХПІ», e-mail: maksym.riabchenko@iht.khpi.edu.ua

² Лебедєв Володимир Володимирович, канд. техн. наук, доц., доцент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів НТУ «ХПІ», e-mail: vladimirlebedev1980@ukr.net

³ Мірошниченко Денис Вікторович, докт. техн. наук, доц., проф., завідувач кафедри Технології переробки нафти, газу та твердого палива НТУ «ХПІ», e-mail: dymir79@gmail.com

⁴ Карев Артем Ігорович, канд. техн. наук, асистент кафедри Технології пластичних мас і біологічно активних полімерів НТУ «ХПІ», e-mail: armkarev@gmail.com

⁵ Шестопалов Олексій Валерійович, канд. техн. наук, доц., завідувач кафедри хімічної техніки та промислової екології НТУ «ХПІ», e-mail: shestopalov.it@khpi.edu.ua

⁶ Литвиненко Євгенія Ігорівна, канд. техн. наук, доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів НТУ «ХПІ», e-mail: gutentagfater@gmail.com

Сучасна ситуація у сфері переробки полімерних відходів вимагає пошуку ефективного рішення поводження з полімерними відходами. Розробка ефективних технологій вторинної переробки (переробки) поліамідів, що сприяє збереженню природних ресурсів. Мета дослідження – дослідження оптимального хімічного складу агломерату відходів поліаміду-6 з підвищеним комплексом міцносних властивостей. Об'єктом дослідження є модифікований агломерат поліамідних відходів на основі поліаміду-6, мастербатч MW-PA CB10 та гумінові речовини, предметом дослідження – процеси оптимізації хімічного складу агломерату модифікованих поліамідних відходів. В результаті проведених досліджень встановлено оптимізований склад модифікованого поліамідного агломерату відходів з 2 % мас. вмісту мастербатчу MW-PA CB10 та 0,5 % мас. гумінових речовин з максимальним рівнем міцносних властивостей.

Ключові слова: відходи, поліамід-6, модифікація, оптимальний, склад, міцносні властивості.

Поліаміди є одними з найпоширеніших полімерних матеріалів. З них виготовляють багато товарів народного споживання, плівки та високоміцні деталі, гумові вироби, одяг, галантерею, килими тощо. Крім того, утворюється велика кількість поліамідних відходів, які можна переробити. Одним із шляхів утилізації поліамідних полімерних матеріалів є використання вторинної сировини як нової сировинної бази. Можливість вторинної переробки поліамідів робить їх стійкими та екологічно безпечними матеріалами за рахунок зменшення обсягу відходів на звалищах, зменшення вуглецевого сліду виробництва та його вартості, оскільки переробка відходів полімерних матеріалів дешевша, ніж нове виробництво

Метою доповіді є дослідження хімічного складу модифікованого поліамідного агломерату відходів з додаванням мастербатчу MW-PA CB10 та гумінових речовин.

Об'єктами дослідження були:

- агломерат відходів поліаміду 6 з елементів одягу, колготок, шкарпеток та т.п. (Material Wizard, Україна). Властивості відходів агломерату поліаміду 6: густина 1,05 г/см³ та індекс текучості розплаву (MFI) (230 °С, 2,16 кг) – 2,56 гр/10 хв;

- мастербатч MW-PA CB10 (Material Wizard, Україна). Мастербатч MW-PA CB10 виготовлений на поліамідній основі і призначений для ефективною модифікації литтєвих поліамідів 6, 66 і композицій на їх основі;

- гумінові речовини, які були отримані при добуванні бурого вугілля.

Розроблено експериментально-статистичну математичну модель на зразок рівняння регресії для прогнозування експлуатаційних властивостей модифікованого поліамідного агломерату відходів залежно від вмісту мастербатчу MW-PA CB10 та гумінових речовин, як найбільш ефективної з точки зору підвищення комплексу шахтних властивостей. Встановлено, що найкращим є агломерат відходів поліаміду-6 з вмістом 2 % мас. мастербатчу MW-PA CB10 та 0,5 % мас. гумінових речовин. Для цієї композиції ударна в'язкість становить 43,5 МПа, розривна напруга при вигині – 126,4 МПа, міцність на розрив – 342 Н, подовження при розриві – 117 %. Такі модифікати модифікованого поліамідного агломерату відходів можуть бути рекомендовані для отримання інженерно-технічної продукції.

STUDY OF THE OPTIMAL CHEMICAL COMPOSITION OF POLYAMIDE-6 WASTE AGGLOMERATE WITH AN INCREASED COMPLEX OF STRENGTH PROPERTIES

V. V. Purys, PhD student, V.V. Lebedev, PhD in technical sciences, D.V. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences, A.I. Kariev, PhD in technical sciences, O. V. Shestopalov, PhD in technical sciences, E.I Litvinenko, PhD in technical sciences (NTU «KhPI»)

The current situation in the field of polymer waste processing requires the search for an effective solution for polymer waste management. Development of effective technologies for secondary processing (recycling) of polyamides, which contributes to the preservation of natural resources. The purpose of the research is to study the optimal chemical composition of polyamide-6 waste agglomerate with an increased complex of strength properties. The object of the research is the modified agglomerate of polyamide waste based on polyamide-6, masterbatch MW-PA CB10 and humic substances, the subject of the research is the process of optimizing the chemical composition of the agglomerate of modified polyamide waste. As a result of the conducted research, the optimized composition of the modified polyamide agglomerate of waste with 2% wt. of the content of the MW-PA CB10 masterbatch and 0.5% by mass. humic substances with the maximum level of strength properties.

Key words: waste, polyamide-6, modification, optimal, composition, strength properties.

УДК 665.6; 665.7

ВИКОРИСТАННЯ ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ НАФТОВІСНИХ ВІДХОДІВ

Ю.З. Знак¹, Т.І. Червінський², А.М. Копач³, О.Б. Гринишин⁴

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

¹*Знак Юрій Зеновійович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: yurii.z.znak@lpni.ua*

²*Червінський Тарас Ігорович, канд. хім. наук, доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: chervinskijt@gmail.com*

³*Копач Андрій Миколайович, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: andrii.m.korach@lpni.ua*

⁴*Гринишин Олег Богданович, док. техн. наук, проф., завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: ogrundushyn@ukr.net*

У роботі описано результати вивчення процесу термічної деструкції двох типів нафтовмісних відходів – нафтошламів, утворених на нафтових промислах та відпрацьованої мінеральної моторної оливи. Вивчено склад та властивості рідкого продукту, утвореного внаслідок термічного розкладу цих відходів. Встановлено принципову можливість використання методу термічної деструкції для переробки нафтовмісних відходів з метою одержання компонентів моторних палив.

Ключові слова: нафтовмісні відходи, нафтошлами, відпрацьовані оливи, термічна деструкція, моторні палива.

Нафтовмісні відходи є одними з найнебезпечніших промислових відходів. Джерела утворення нафтовмісних відходів є надзвичайно різними. Нафтовмісні відходи утворюються внаслідок переробки нафти на нафтопереробних заводах [1]. Крім цього нафтові шлами у значних кількостях утворюються під час нафтовидобутку на нафтових родовищах. Вони у більшості випадків накопичуються у спеціальних амбарах чи ставках-накопичувачах та негативно впливають на довкілля, забруднюючи повітря і ґрунтові води. Цю проблему загострює надзвичайно велика кількість таких відходів, що накопичувалися впродовж десятиліть. Відомими методами переробки нафтошламів є їх розділення за допомогою трифазних центрифуг на вуглеводневу частину, воду та механічні домішки. У цьому випадку вуглеводнева частина використовується як додаток до сирової нафти, що надходить на нафтопереробні заводи, або використовується як компонент котельного палива [2].

Нами вивчено основні закономірності процесу термічної деструкції брутто-нафтошламу, відібраного на нафтопромислі в м. Борислав. Нафтові шлами відбиралися в різних місцях і склад їх суттєво відрізнявся: вміст вуглеводневої частини – 12,5-78,4 % мас., вміст води – 16,5-33,0 % мас., вміст механічних домішок – 7,5-52,0 % мас.

Процес термічної деструкції проводили для нерозділеного нафтошламу – разом з водою та механічними домішками за температури 380-420 °С. В результаті термічної деструкції одержали: рідких продуктів – 9,8-72,4 % мас., води – 16,9-32,0 % мас., твердого залишку – 8,3-53,4 % мас., газів – 2,4-7,6 % мас. Цільовий продукт процесу – суміш рідких продуктів складається з 12,2-18,4 % мас. бензинової фракції п.к.-200 °С, 32,8-44,5 % мас. дизельної фракції 200-350 °С та 39,2-48,7 % мас. залишку >350 °С, що за зовнішнім виглядом нагадує пластичне мастило. Твердий залишок, який утворюється в процесі термічної деструкції нафтових шламів містить механічні домішки, які містилися в сировині, та коксу утвореного внаслідок процесів ушілення.

Ще одним видом нафтовмісних відходів є відпрацьовані оливи, які утворюються після регламентного використання нафтових олив різного призначення і здебільшого також не знаходять кваліфікованого використання. Одним з напрямків переробки відпрацьованих олив є їх регенерація з метою одержання компонентів товарних моторних олив. Існує велика кількість різноманітних методів регенерації олив [3]. Однак вони не дають можливості у повній мірі вирішити проблему утилізації відпрацьованих олив.

Нами вивчено основні закономірності процесу термічної деструкції відпрацьованої моторної оливи для дизельних двигунів марки М-10ДМ. Процес

деструкції починався за температури 380°C, а закінчувався при 470°C. Вихід рідких продуктів процесу становив 91,3 % мас., вихід твердого залишку – 2,1 % мас., вихід газу – 6,6 % мас. Надалі рідкі продукти піролізу розділяли на бензинову фракцію п.к.-200 °С (вихід 12,7 % мас.), дизельну фракцію 200-350 °С (вихід 24,6 % мас.) та залишок >350 °С (вихід 62,7 % мас.).

Встановлено, що процес термічної деструкції різних типів нафтовмісних відходів дає змогу переробляти будь-які нафтовмісні відходи з одержанням додаткової кількості світлих нафтових фракцій, які можна в подальшому використовувати у виробництві моторних палив.

Бібліографічний список

1. Знак Ю.З. Вивчення складу та властивостей нафтошламів, утворених внаслідок переробки нафти / Ю.З. Знак, О.Б. Гринишин, Т.І. Червінський // Хімія, технологія речовин та їх застосування.– 2023.– №1.– С. 69-74.
2. Вдовенко С.В. Розробка комплексного методу переробки нафтошламів / Вдовенко С.В., Бойченко С.В. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий.– 2015.– 1/6 (73).– С. 8-12.
3. Korchak B. Integrated regeneration method for used mineral motor oils / Korchak B., Grynyshyn O., Chervinskyu T., Nagurskyu A., Stadnik V. // Chemistry and Chemical Technology.– 2021.– 15(2).– P. 239-246.

USING THE PROCESS OF THERMAL DESTRUCTION OF OIL-CONTAINING WASTE

Znak Yurii, postgraduate student, Chervinskyu Taras, PhD in chemical sciences,
Andrii Kopach, postgraduate student, Grynyshyn Oleg, Doctor of Technical Sciences,
(Lviv Polytechnic National University)

The paper describes the results of the study of the process of thermal destruction of two types of oil-containing waste – oil sludge formed in oil fields and spent mineral motor oil. The composition and properties of the liquid product formed as a result of the thermal decomposition of these wastes were studied. The principle possibility of using the method of thermal destruction for the processing of oil-containing waste in order to obtain components of motor fuels has been established.

Key words: oil-containing waste, oil sludge, used oils, thermal destruction, motor fuels.

УДК 691.16:625.06

ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИКОРОЗІЙНОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ БІТУМНО-ПОЛІМЕРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ

О.О. Мардупенко, І.В. Сінкевич, Д.М. Страмилов

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

3 Страмилов Данііл Миколайович студент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива.

Проведено дослідження захисних властивостей нафтопродуктів, отриманих із застосуванням вторинної сировини, зокрема полімеровмісного бітуму, які призначені для використання як аналогів нафтопродуктів, отриманих із класичної нафтової сировини.

Ключові слова: нафтовий шлам, полімер, композиція, бітум асфальтобетонна суміш.

Захисні властивості ПВБМ проявляються у захисті металевих поверхонь конструкцій від різних видів корозії, зокрема атмосферної та електрохімічної.

Атмосферна корозія виникає при експлуатації або зберіганні металевих конструкцій на відкритих майданчиках під дією атмосферних факторів: температури, вологості та різних хімічних елементів, що знаходяться у повітрі [8].

При розташуванні металевих конструкцій у ґрунті (заглиблені комунікації, трубопроводи тощо), виникає потреба їх захисту від корозійних процесів, що мають електрохімічний характер, які особливо інтенсивно протікає в присутності води, у кількості біля 20% [9, 10].

Дослідження захисних властивостей ПВБМ було проведено на зразках, які в силу особливостей свого складу, характеризувалися максимальними значеннями адгезійних властивостей – зразок №2, зразок №7, зразок №10 та зразок №15.

Перший етап дослідження захисних властивостей обраних зразків ПВБМ складався з імітаційних досліджень, що проводились у агресивних середовищах (водних розчинах 10% NaCl і 3% Na₂SO₃), які моделюють вплив на металеву поверхню пластин, виготовлених зі сталі марки Ст3, з нанесеним на неї шаром, товщиною 0,1 мм ПВБМ, атмосферної корозії. Імітаційні дослідження проводилися протягом 30 діб та закінчувалися візуальною оцінкою захисних властивостей ПВБМ після їх змивання з металевих поверхонь (див. рис. 4.44).

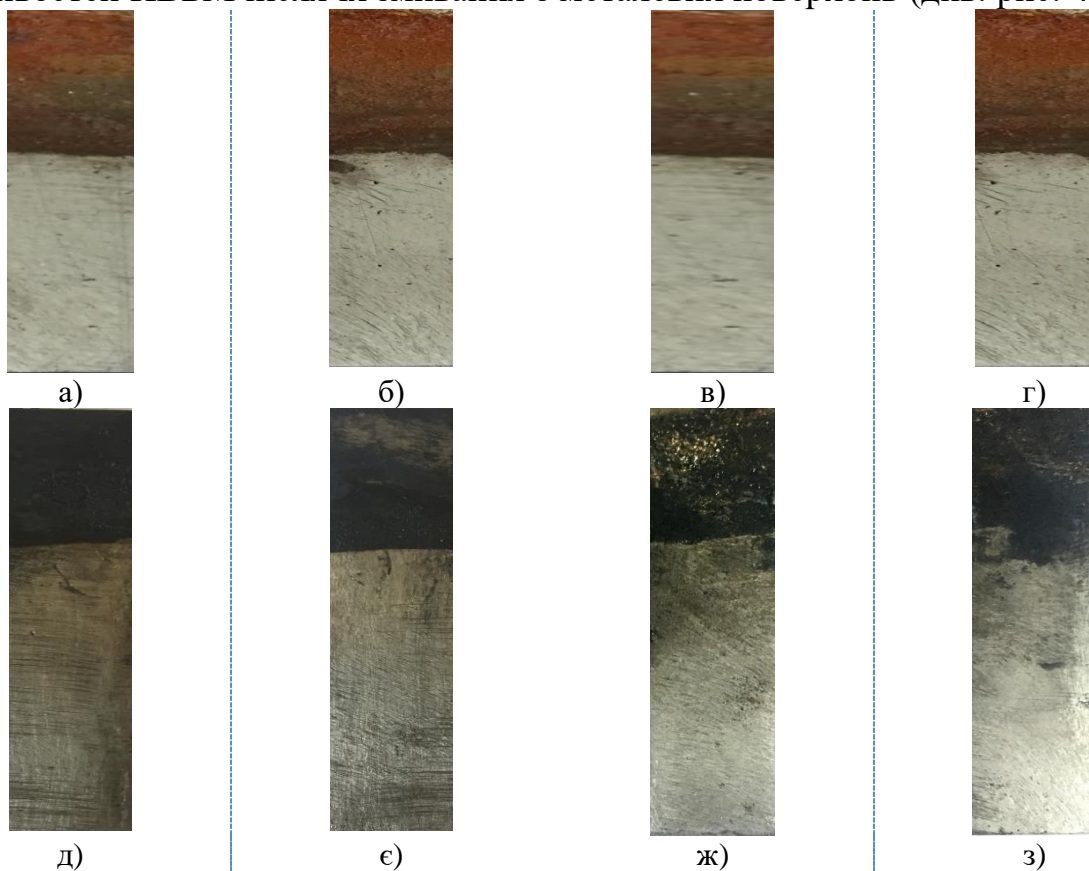


Рис. 4.44. Знімки пластин захищених ПВБМ, зразок №2 (а), зразок №7 (б), зразок №10 (в) та зразок №15 (г), після перебування у 10% NaCl та зразок №2 (д), зразок №7 (е), зразок №10 (ж) та зразок №15 (з), після перебування у 3% Na₂SO₃

Дослідження показали, що на поверхні сталевих пластин, які були захищені ПВБМ, не залежно від типу полімеру (ПП/ППСГ), повністю відсутні осередки корозії. І, навпаки, на дільниці кожної пластини, що не була захищена ПВБМ спостерігалися сліди корозійного впливу агресивного середовища.

Другий етап досліджень проходив в умовах виникнення електрохімічного руйнування металевої поверхні робочого електроду зі сталі марки Ст3 ($S_{\text{ел.}} = 0,14 \text{ см}^2$) у 0,5М розчині NaCl. При цьому, із застосуванням потенціостату моделі Р45Х, були отримані поляризаційні залежності, які характеризують залежність значення потенціалу досліджуваного робочого електроду від щільності струму [11, 12] та наведені на рис. 4.45.

Проведені дослідження показали, що у дослідженому діапазоні значень, ПВБМ запобігають розчиненню металу робочого електроду у 0,5М розчині NaCl, що свідчить про їх високі захисні властивості.

На наступному етапі досліджень, були проведені вимірювання, які включали у себе подачу фіксованого значення струму на робочий електрод з нанесеним на нього шаром ПВБМ, при постійному потенціалі у 2,5 V, після витримки робочого електроду у розчині протягом 30 діб (див. рис. 4.46).

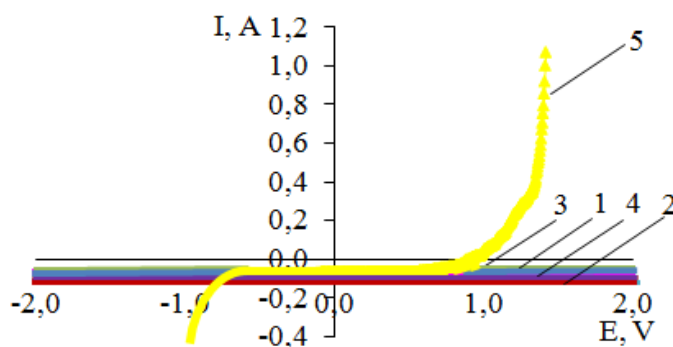


Рис. 4.45. Поляризаційні залежності: 1 – робочий електрод без покриття, 2 – зразок №2, 3 – зразок №7; 3- зразок № 10, 4 – зразок №15.

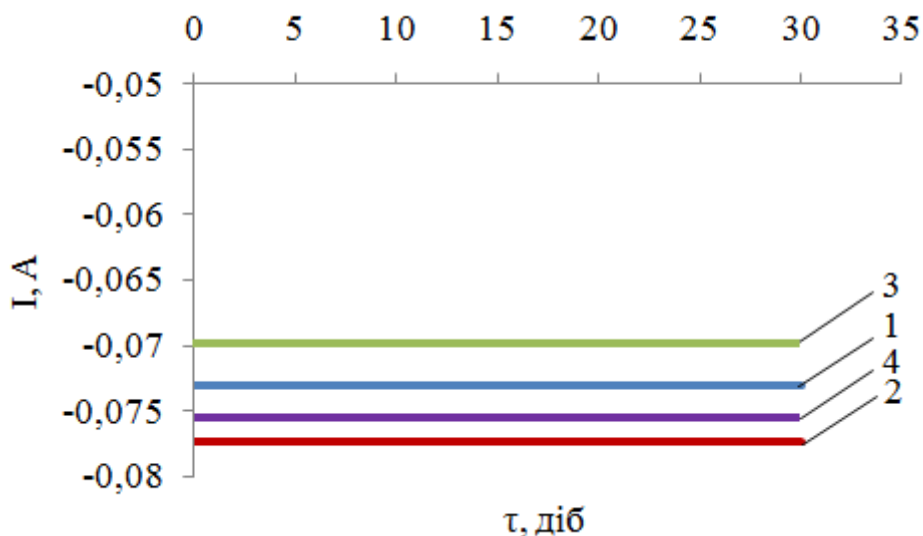


Рис. 4.46. Залежності щільності струму від тривалості випробування: 1 – зразок № 2, 2 – зразок №7; 3- зразок № 10, 4 – зразок №15

Представлені результати досліджень показують, що незалежно від типу полімеру (ПП/ППСГ), в досліджуваних умовах протягом 30 діб, щільність струму практично не змінює свого значення. Отже, можна зробити висновок, що ПВБМ ефективно захищають металеву поверхню робочого електроду від електрохімічного руйнування.

Бібліографічний список

1. Mardupenko O.O. Adhesion Properties of Modified Bitumen. / [A. Grigorov, O. Mardupenko, I. Sinkevich, A. Tulskaaya] // Petroleum & Coal journal. – 2020. – Volume 62, Issue 2, P. 572-576.

2. Мардупенко О.О. Захисні властивості нафтопродуктів, отриманих з вторинної сировини. / [Мардупенко О.О., Григоров А.Б., Сінкевич І.В] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2020. – №1. – С. 18–23.

RESEARCH OF ANTI-CORROSION COATING BASED ON BITUMEN-POLYMER COMPOSITION

O.O. Mardupenko, I.V. Sinkevich, D.M. Stramylov

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

3Stramilov Daniil Mykolayovych is a student of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies.

A study of the protective properties of petroleum products obtained with the use of secondary raw materials, in particular polymer-containing bitumen, which are intended for use as analogs of petroleum products obtained from classical petroleum raw materials, was conducted.

Key words: oil sludge, polymer, composition, bitumen asphalt concrete mixture.

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

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

**СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ
ПАЛЬНИХ КОПАЛИН**

**Тези доповідей
VII МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ
КОНФЕРЕНЦІЇ**

Укладач
Відповідальний секретар
Технічний редактор

Мірошніченко Д.В.
Мардупенко О.О.
Мардупенко О.О.

Підписано до друку 10.06.2024.
Папір офсетний. Гарнітура Pt Serif.
Умовн. друк. арк. 9,8. Умовн. фарбо-відб. 9,8.
Термін придатності необмежений, зберігати в сухому місці.

Видавництво «Крок»
Свідоцтво ДК No.3538 від 30.07.2009 року
вул. Гайова, 56, м. Тернопіль, Україна, 47722
info@krokbooks.com
KrokBooks.com