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

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

Північно-Східний науковий центр
НАН і МОН України

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН

Тези доповідей
IV Міжнародної науково-технічної
конференції

15-16 квітня 2021 року

Харків 2021

С-91

Програмний комітет:

Співголови:
Рищенко І.М., д.т.н., проф., директор Інституту хімічної технології та інженерії НТУ «ХПІ»,
Ковальов Є.Т., д.т.н., проф., директор ДП «УХІН».

Члени комітету:
Васильєв Ю.С., д.т.н., проф., ДП «УХІН»,
Мірошниченко Д.В., д.т.н., проф., НТУ «ХПІ»,
Чешко Ф.Ф., д.т.н., с.н.с., ДП «УХІН».

Організаційний комітет:

Співголови:
Мірошниченко Д.В., д.т.н., проф., НТУ «ХПІ»,
Борисенко О.Л., к.т.н., с.н.с., ДП «УХІН».

Члени комітету:
Лаврова І.О., к.т.н., доц., НТУ «ХПІ»
Зеленський О.І., к.т.н., ст. досл., ДП «УХІН»
Назаров В.Н., к.т.н., доц., НТУ «ХПІ»
Григоров А.Б., к.т.н., доц., НТУ «ХПІ»
Білець Д.Ю., НТУ «ХПІ»
Калекін Ю.В., ПСНЦ НАН і МОН України
Пиш'єв С.В., д.т.н., проф., НУ «ЛП»

С-91 Сучасні технології переробки пальних копалин: тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції, 15–16 квітня 2021 р. / укл. Мірошниченко Д.В. – Харків, ТОВ «Планета-Прінт». – 105 с.

ISBN 978-617-7897-41-4

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

ЗМІСТ

Секція І. Переробка твердих горючих копалин

Malik Ivan, Miroshnichenko Denis, Aquilino Bautista Contreras, Nader Hassan, Ahmed Abd ElRasoul.
The art production of charcoal ……..……4
Xiaobin Zhang, Vladimir Lebedev, Denis Miroshnichenko, Serhiy Pyshyev, Savchenko Dmytro.
Properties of polymers obtained from humic acids ……..……5
Збиковський Є.І.
Техніко-експлуатаційні параметри технології реагентного доочищення фенольно-аміачних вод перед гасінням коксу……..……6
Зеленський О.І.
Поліпшення фізико-хімічних властивостей металургійного коксу……8
Івах О.О., Назаров В.М.
Реакції з ацилування 4-аміно-1,2,4-тріазолу……...12
Коваль В.В., Мірошниченко Д.В.
Розмолоздатність вугілля. Бінарні вугільні суміші……..……..13
Кормер М.В., Головко О. Є.
Аналіз використання дробарок різного типу……..16
Лаврова І.О., Черкашина Г.М.
Сорбування екотоксикантів з грунту та природних водоймищ за допомогою гумітів……19
Малий Є.І., Чемеринський М. С., Голуб І. В., Тимошенко А. А.
Дослідження реологічних властивостей кам'яновугільних пеків……... 21
Мєщанін В.І., Мірошниченко Д.В., Десна Н.А., Коваль В.В., Мирошниченко І.В., Гаврилюк В.В.
Вологість та насипна густина вугільної шихти……...…. 22
Мукіна Н.В., Мірошниченко Д.В.
Трамбовані вугільні шихти……...24
Присяжний Ю.В., Пиш'єв С.В., Гурі Ісайя Борбеїйонг, Банніков Л.П.
Склад кумарон-інденової фракції, виділеної з рідких продуктів коксування вугілля……25
Руднєва К.Є., Карножицький П.В.
Багаторазове використання гуматів як сорбентів іонів важких металів……..29
Сагалай Д.В., Мірошниченко Д.В.
Раціональне використання коксового дріб'язку……...……..30
Сініцина А.О., Карножицький П.В.
Отримання гумінових речовин бурого вугілля та їх сорбційні властивості по відношенню до іонів міді та свинцю з використанням методу комплексоутворювання – ультрафільтрація……...……32
Соколова В.П.
Вилучення вугілля при комплексній переробці техногенної сировини – зольних відходів ТЕС……..…….35

Соколова В.П.
Підвищення насипної щільності вугільної шихти органічними домішками у виробництві коксу…….……37
Фатеєв А.І., Шендрік Т.Г.
Формування тугоплавких сполук при спільному спалюванні вугілля різного метаморфізму і солоності……...……..40
Шмельцер К.О., Кормер М.В., Жижич В.О., Головко О.Є.
Вивчення впливу хімічних реагентів для запобігання змерзанню вугільної сировини на її технологічні властивості……...……. 43
Шульга І.В., Владимиренко В.В.
Теоретичні основи удосконалення методу визначення питомого електричного опору як показника готовності коксу……..46

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

Abdulhadi Saif Ali, Tulska A.G., Chizhikov D.E.
Basics of controlled oxidation of dimethyl sulfoxide as a side-component of petroleum mineral oil……...……49
El Mir Yamen, Сінкевич І.В.
Obtaining process fuel from heavy oil residues……50
Бойченко С. В., Калмикова Н. Г.
Дослідження проблеми емісії вуглеводнів із горизонтальних резервуарів методом Ісікави…….……52
Головчук Л.С., Богоявленська О.В.
Експлуатаційні характеристики мазуту марки М40……..……55
Донченко М.І., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я.
Порівняння окисненого та залишкового бітумів за їх стійкістю до старіння….57
Калініченко О.О., Роєнко К.В.
Дослідження процесу виділення водню методом анодно-іскрового оксидування……...….59
Кофанов О. Є., Василькевич О. І., Кофанова О. В.
Розробка компонентів пакетів присадок для важких дизелів і спецтехніки гірничої промисловості…….62
Липко Ю.В., Пиш'єв С.В., Присяжний Ю.В., Полюжин І.П.
Склад рідких продуктів піролізу автомобільних шин……..….65
Мардупенко О.О., Сінкевич І.В.
Дослідження електричних властивостей полімервмісних бітумних матеріалів……..…….68
Набиль Абдель Сатер, Чернявський А.В.
Про енергоефективність переробки нафтової сировини на нафтопереробних заводах України……70

Прокоп Р.І., Гринишин О.Б., Червінський Т.І.
Вивчення процесу «старіння» напівсинтетичної моторної оливи підчас її використання у дизельному ДВЗ автомобіля комерційного класу……..72
Рейві В. М., Карножицкий П.В., Білець Д.Ю.
Дослідження впливу добавок двохатомних спиртів на величину детонаційної стійкості автомобільних бензинів……74
Слюзар А.В., Знак З.О. Калимон Я.А., Буклів Р.Л.
Термодинамічні дослідження окиснення хемосорбованого сірководню до сірки……77
Тертишна О.В., Замікула К.О., Тертишний О.О., Тиха Л.С.
Прогнозування зміни в'язкості нафтової сировини та нафтопродуктів при змішуванні…….….80
Топільницький П.І., Гунька В.М., Романчук В.В.
Використання важкої смоли піролізу для модифікації бітуму……...…..83
Троценко О.В., Григоров А.Б.
Використання ароматичних амінів у високооктанових автомобільних бензинах…….… 86
Шевченко К.В., Григоров А.Б.
Метод визначення корозійної активності палива у динамічних умовах……..…88
Шевченко О.Б., Попитайленко Д.В.
Вплив мікробіологічного забруднення на властивості моторних палив…….90
Яковлєва А.В., Бошков В.В.
Оцінка життєвого циклу альтернативних авіаційних палив на основі рослинної сировини……...……..93
Яковлєва А.В., Гудзь А.В.
Вплив біодизельного палива на конструкційні матеріали транспортних засобів……...……..96
Ярмола Т.В., Романчук В.В., Топільницький П.І.
Зневоднення емульсій важких високов'язких нафт східного регіону України…….……. 99

СЕКЦІЯ І
ПЕРЕРОБКА ТВЕРДИХ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН

UDC 66.092.89

THE ART PRODUCTION OF CHARCOAL

Malik Ivan[1], Miroshnichenko Denis[2], Aquilino Bautista Contreras[3], Nader Hassan[4], Ahmed Abd ElRasoul[5]

National technical University Kharkiv Polytechnic Institute, 61002, Kharkiv, street Kirpychova, 2, Ukraine

[1] Malik Ivan, postgraduate, e-mail: greenpower.ukr@gmail.com

[2] Miroshnichenko Denis, doctor of technical sciences Sciences, Head of the Department of TPNG and TP, e-mail: dvmir79@gmail.com

Carbosur, Calle Mexico F12, Parque Industrial Maquilador Oaxaca 2000

[3]Aquilino Bautista Contreras

Magdalena Apasco Etla, C.P. 68226, Oaxaca, Mexico

[4]Nader Hassan

Nader Group Engineering, Rasta Hotel, Unit 728, P.C. 42512, Port Said, Egypt

[5]Ahmed Abd ElRasoul

Charcoal, the main product from carbonization (slow pyrolysis) of biomass, has a wide range of applications in various industries, which among others include direct combustion of charcoal as solid fuel, gasification of charcoal for synthesis gas production, purification of flue gases, desulfurization gases or water, and use as a reductant alternative to fossil carbon in metallurgical industry, etc.

Keywords*: charcoal, pyrolysis, raw materials.*

In 2017, 51.2 million tons (Mt) of wood charcoal were produced globally, up from 37.0 Mt in 2000.From 1993 to 2017, the largest average amounts of charcoal were produced annually in Africa (24.6 Mt), with 57 % of the global production, followed by the America (23 %, mostly Latin America), and Asia. In Europe and North America, charcoal is used extensively as leisure fuel (e.g., for barbeques).40 % of the charcoal used in Europe is imported from Africa, with Nigeria, Egypt, Namibia, and South Africa as key players. Intra-European charcoal trade also exists, with Ukraine, Lithuania, and Latvia as main suppliers to Belgium, Germany, and Poland. Global charcoal imports and exports are estimated at US$1.16B. From 1993–2017, the world's top 10charcoal-producing countries generated an average of 24.5 Mt of charcoal annually, more than 50 %of which were produced by Brazil, Nigeria, and Ethiopia. The US$784M charcoal exports are mainly sourced from the tropical rainforests of Indonesia. Incidentally, some of the countries with low risk to energy security, defined as the continuous availability of energy at an affordable price, including Germany, Japan, France, and the UK, are among the top importers of charcoal.

The raw material for carbonization, its gathering and preparation constitute the single most important aspect of charcoal manufacture no matter what method of carbonization is used. Raw materials are divided into two groups: those derived from trees, i.e. wood in some form or other and those derived from agriculture, the so-

called agricultural residues. The mechanical strength of charcoal depends on it slump or powder and also on the raw material. To possess a high crushing strength the raw material must contain lignin and extractives. These substances when carbonized give strength to be charcoal. High strength charcoal requires wood or nut shells as raw material. If lump charcoal is needed then wood is practically the only material though coconut shells produce strong charcoal suited for gas absorption purposes in a size adequate fort his application. The conventional charcoal production consumes a large amount of energy due to the prolonged heating time and cooling time which contribute to the process completing in one to several days. Wood pyrolysis consists of both endothermic and exothermic reactions, as well as the decomposition of different components at different temperature range (473–733 K for hemicellulose; 513–623 K for cellulose and 553–773 K for lignin).

Data for European hardwoods that show the marked rise in heat and electricity use, when the moisture content increases. The sharp rise in energy consumption when the raw material moisture content rises is not the only problem. Increased moisture input to the system reduces the installed capacity of the plant and slows down production. Moreover, it is important to keep the moisture content of the wood entering the retort to around 30 % or less. Otherwise the gas coming from the retort is difficult to burn and will not produce the hot inert heating gasneeded.

ВИРОБНИЦТВО ДЕРЕВНОГО ВУГІЛЛЯ

Деревне вугілля, основний продукт карбонізації (повільний піроліз) біомаси, має широкий спектр застосування в різних галузях промисловості, серед яких серед інших - пряме спалювання деревного вугілля як твердого палива, газифікація деревного вугілля для отримання синтез-газу, очищення димових газів, десульфурація газів або води та використовувати як відновник альтернативу викопному вуглецю в металургійній промисловості тощо.

Ключові слова: *деревне вугілля, піроліз, сировина.*

UDC 678-13

PROPERTIES OF POLYMERS OBTAINED FROM HUMIC ACIDS

Xiaobin Zhang[1], Vladimir Lebedev[2], Denis Miroshnichenko[3],
Serhiy Pyshyev[4], Savchenko Dmytro[5]

National technical University Kharkiv Polytechnic Institute, 61002, Kharkiv, street Kirpychova, 2, Ukraine

[1] Xiaobin Zhang, postgraduate

[2] Vladimir Lebedev, PhD in technical sciences, e-mail: vladimirlebedev1980@ukr.net

[3] Denis Miroshnichenko, doctor of technical sciences, Head of the Department of TPNG and TP, e-mail: dvmir79@gmail.com

[4] Serhiy Pyshyev, DSc in technical sciences, professor, e-mail: docent_s@ukr.net

[5] Savchenko Dmytro, student.

One of the most important areas of modern research in the field of polymer materials is the field of obtaining and studying the properties of polymer hydro gels. Hydrophilic polymers with large volumes of water absorption and storage are known as hydro gels, or super absorbents

***Keywords**: polymeric materials, polymer, hydrogel.*

The hydro gel is a three-dimensionally cross linked and swollen polymer in water and does not dissolve in it [1]. The water-holding capacity of hydro gels is due to the presence of hydrophilic groups along the polymer chain, such as OH, -CONH, -CONH2, -COOH [2]. They can be composed of natural substances and synthetic high molecular weight materials. Due to a complex of unique properties, these "smart" materials for targeted delivery of useful and functional substances are in demand and promising polymer compositions for many industries: medical, cosmetic, pharmaceutical, agricultural, etc. Hydro gels are widely used for various biomedical applications - tissue engineering, molecular imprinting, immune isolation, dressings, drug delivery, and the like. In addition, a biodegradable, non-toxic, low cost starch hydro gel can be produced.

Graphic and mathematical dependences of the effect of humic acids (0–15%) obtained from 3 coal samples (V^d=29.1–43.7%; C^{daf}=60.71–80.83%; O^{daf}_d= 10.9–29.12%) and the gelation time (0–15 minutes) for the dynamic viscosity of the hydrogel.

The influence of the content of humic acids on the melting point, degradation temperature and gelatinization time of hydrogels has been established.

It has been determined that an increase in the size of coal particles to 1.0 mm in humic acids leads to a decrease in the processes of structure formation of the hydrogel.

References

1. Enas M.A. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. Journal of Advanced Research. 2015. No 6. P. 105-121.

2. Zavan B., Cortivo R. and Abatangelo G. Hydrogels and Tissue Engineering. Springer-Verlag. Italia, 2009.

ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ, ОТРИМАНИХ З ГУМІНОВИХ КИСЛОТ

Сяобін Чжан, аспірант, Володимир Лебедєв, доцент, Денис Мірошниченко, професор, Сергій Пишєв, професор, Савченко Дмитро, студент

Одним з найважливіших напрямків сучасних досліджень у галузі полімерних матеріалів є область отримання та вивчення властивостей полімерних гідрогелів. Гідрофільні полімери з великими обсягами поглинання та зберігання води відомі як гідрогелі або суперпоглиначі

***Ключові слова:** полімерні матеріали, полімер, гідрогель.*

УДК 628.3

ТЕХНІКО-ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ПАРАМЕТРИ ТЕХНОЛОГІЇ РЕАГЕНТНОГОДООЧИЩЕННЯ ФЕНОЛЬНО-АМІАЧНИХ ВОДПЕРЕД ГАСІННЯМ КОКСУ

Є.І. Збиковський[1]

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

[1]*Збиковський Євген Івнанович, докт. техн. наук, доц.,завідувач кафедри «Хімічні технології», e-mail:zeixtt@gmail.com*

Реалізовано вдосконалену технологію реагентного доочищення стічних вод перед мокрим гасінням коксу. Відмінністю пропонованої схеми доочищення фенольно-аміачних вод є безперервність технологічного процесу. Розраховано оптимальні значення витрат коагулянту та вміст $Al_2(SO_4)_3$ у комплексі коагулянту стосовно кожної забруднюючої речовини.

Ключові слова :*стічна вода,реагент, коагуляція, флокуляція, коагулятор-відстійник*

Реалізація вдосконаленої технології дозволить поліпшити показники стічної води коксохімічного підприємства, яка подається на гасіння коксу, за рахунок зменшення вмісту активного мулу та багатьох шкідливих речовин. Технологічна схема передбачає використання двох паралельно працюючих коагуляторів-відстійників.Стічна вода після біохімічного очищення поділяється на два потоки для забезпечення безперервності процесу і направляється до коагуляторів, до яких подається коагулянт у кількості 0,2–0,3 кг/м^3, потім флокулянт – 2–3 г/м^3. За допомогою повітродувки стиснене повітря подається в кожен відстійник, що забезпечує ретельне перемішування води та не руйнує утворені агломерати. Для поліпшення процесу утворення укрупнених пластівців додається дрібнодисперсний замутнювач органічного походження при безперервному перемішуванні води, яке має здійснюватися 5–10 хв. Надалі протягом півгодини відбувається відстоювання для угруповання осаду. Осаджений мул подається з двох коагуляторів-відстійників в згущувач мулу, в якому відбувається зневоднення отриманого мулу. Принциповою відмінністю пропонованої схеми технології доочищення фенольно-аміачних вод є безперервність технологічного процесу.

Процес взаємодії стічної води з реагентами здійснюється в коагуляторах-відстійниках послідовно: в одному з вода відстоюється. У цей час триває заповнення другого коагулятора-відстійника водою і реагентами та їх ретельне перемішування. Доочищена вода з коагуляторів-відстійників подається в проміжний збірник, звідки частина води подається на розведення стічної неочищеної води перед біохімічним очищенням. Решта води з проміжного відстійника подається на один з трьох коксових фільтрів. У фільтрі відбувається остаточне очищення води від дрібних зважених пластівців і бактерій. В той же час інші фільтри регенеруються. Після очищення на фільтрах вода подається в ємність для збору очищеної води. Доочищена вода подається на установку мокрого гасіння коксу. Відстояний у відстійниках мул після згущення і зневоднення подається на утилізацію. Одним із способів утилізації зневодненого мулу може бути його додавання у вугільну шихту перед коксуванням.

З метою визначення оптимальних техніко-експлуатаційних параметрівбули здійснені комп’ютерна обробка експериментальних даних та визначення оптимальних параметрів процесу доочищення стічних вод після біохімічного очищення. Розраховані оптимальні значення витрат коагулянту та вміст

$Al_2(SO_4)_3$ у комплексі коагулянту стосовно кожної забруднюючої речовини наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Оптимальні значення витрат коагулянту та вміст $Al_2(SO_4)_3$ у комплексі коагулянту

Забруднююча речовина	Оптимальні значення	
	витрата коагулянту, мг/л	вміст $Al_2(SO_4)_3$ у комплексі коагулянту, %
Фенол	177,09	85,52
Аміак летючий	186,12	91,99
Сірководень	177,73	84,84
Роданид	178,68	93,06

TECHNICAL AND OPERATIONAL PARAMETERS OF THE TECHNOLOGY OF REAGENT AFTERPURIFICATION OF THEPHENOLIC-AMMONIA WATER BEFORE QUENCHING COKE

Zbykovskyy Y., ,Doctor of Technical Sciences (DonNTU)

An improved technology of reagent wastewater after purification before wet coke quenching has been implemented. The difference of the proposed scheme of purification of phenolic-ammonia waters is the continuity of the technological process. The optimal values of coagulant consumption and the content of Al_2 $(SO_4)_3$ in the coagulant complex for each pollutant were calculated.

***Keywords**: wastewater, reagent, coagulation, flocculation, coagulator-settler*

УДК 66.092.89

ПОЛІПШЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛУРГІЙНОГО КОКСУ

О.І. Зеленський

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

Зеленський Олег Іванович, канд. тех. наук, ст. досл., заступник завідувача коксовим відділом, e-mail: zelenskii.ukhin@gmail.com

Наводяться результати досліджень щодо техніко-економічної оцінки доцільності внесення до шихти 0,25% тонкоподрібнених порошків α-Al_2O_3 і α-SiC з точки зору доменного виробництва з технологією вдування пиловугільного палива. Результати свідчать, що, незважаючи на збільшення вартості коксу при введенні в шихту об'ємно-модифікуючих присадок, може бути досягнуто зниження собівартості чавуну за рахунок очікуваного зменшення питомої витрати коксу, викликаного підвищенням його послереакціонной міцності.

***Ключові слова:** кокс, електрокорунд, карборунд, доменна піч, техніко-економічні показники.*

Технологічне паливо використовується практично у всіх переділах металургійного виробництва – при підготовці руд і нерудних матеріалів,

виплавці чавуну і сталі, отриманні прокату. При цьому в собівартості кінцевої металургійної продукції найбільшу частку складають витрати по першому переділу – доменному виробництву. Це виробництво в якості палива використовує, в першу чергу, кокс, який в доменній печі виконує три головні функції:

- джерело тепла для здійснення хімічних реакцій і фазових перетворень доменної шихти;
- відновник в хімічних реакціях;
- розпушувач стовпа шихтових матеріалів.

Кокс є найдорожчим компонентом доменної шихти, тому в сучасному доменному виробництві у великих масштабах використовують інші види палива, що подаються в доменну піч разом з нагрітим дуттям, залізорудною частиною шихти і коксом. Протягом XX ст. на провідних підприємствах галузі питома витрата коксу на виплавку чавуну знизилась з 800-1000 до 250-300 кг/т чавуну. Найбільш перспективним замінником коксу є пиловугільне паливо (ПВП) [1].

Будь-які замінники коксу можуть частково приймати на себе функції відновлення і джерела тепла. Кокс як розпушувач замінити нічим, тому що він єдиний компонент доменної шихти, що залишається у твердій фазі на нижніх горизонтах печі в зоні найбільш високих температур і забезпечує необхідну газопроникність засипу і дренаж рідких продуктів плавки. При використанні замінників витрата коксу знижується, і тому кокс повинен бути ефективним розпушувачем в умовах збільшених рудних навантажень, тобто значна частина коксу повинна надходити, зберігши свої первісні склад і властивості, в нижню зону доменної печі, де вуглець коксу згорає при взаємодії з киснем дуття [1].

У зв'язку з цим вимоги до якості коксу при його частковій заміни іншими видами палива збільшуються, в першу чергу за показниками реакційної здатності (CRI) і міцності коксу після реакції з CO_2 (CSR), які найбільш повно характеризують поведінку коксу в доменній печі. Для доменних печей з технологією вдування ПВП оптимальні значення за цими показниками повинні складати: CRI$\leq$ 30%; CSR $\geq$ 60% .У свою чергу, значення показників CRI і CSR практично повністю залежать від складу вугільної шихти, використаної для виробництва коксу. Тому для досягнення заданих значень якісних показників коксу CRI/CSR необхідно використовувати дороге коксівне вугілля, яке для вітчизняного шахтного фонду є дефіцитом.

У роботах [2, 3] показана можливість поліпшення якості коксу за рахунок використання в шихті для коксування неспікливих об'ємно-модифікуючих присадок.

В даній роботі проведено дослідження щодо оцінки впливу використання об'ємно-модифікуючих присадок при виробництві доменного коксу на техніко-економічні показники виплавки чавуну.

Вплив змін окремих показників якості коксу на його витрату і продуктивність доменної печі оцінюються відповідно до керівного документа металургійного дивізіону ТОВ «Метінвест Холдинг» [4]. Цей документ містить детальну методику, призначену для використання при аналізі коливань питомої

витрати коксу і продуктивності доменних печей під впливом змін технологічних параметрів доменної плавки (пофакторний аналіз). В основі даної методики лежать кількісні залежності між змінними параметрами (факторами) і питомою витратою коксу (продуктивністю доменних печей).

Розрахунок техніко-економічних показників впливу коксу, отриманого з використанням об'ємно-модифікуючих присадок, на його питому витрату і продуктивність доменної печі проводили на основі експериментальних даних, отриманих нами раніше [3]. Для розрахунку використовували показник післяреакційної міцності коксу, отриманого з трьома видами присадок:

1) електрокорунд (α-Al_2O_3), фракція <45 мкм;
2) карборунд (α-SiC), фракція <45 мкм;
3) карборунд (α-SiC) вібромелений (в/м), фракція <12 мкм.

Вміст всіх присадок у шихті для коксування становив 0,25 %. В роботі [3] було показано, що такий вміст присадок у шихті не впливає на рівень зольності одержуваних коксів. Тому в даному розрахунку не враховували вплив зольності коксу на його витрату і продуктивність доменної печі. Результати визначення показника CSR експериментальних коксів представлені у табл. 1. У нижньому рядку цієї таблиці показано поліпшення показника CSR щодо еталонного коксу (отриманого з тієї ж шихти без присадок).

Таблиця 1

Післяреакційна міцність (CSR) коксів, отриманих з використанням об'ємно-модифікуючих присадок

Показник, %	Еталонний кокс	Тип присадки		
		α-Al_2O_3	α-SiC	α-SiC в/м
CSR	35,8	41,3	41,5	43,4
Δ CSR	–	+5,5	+5,7	+7,6

У табл. 2 приведена попередня техніко-економічна оцінка подачі в шихту 0,25 % тонкоподрібнених порошків α-Al_2O_3 і α-SiC з точки зору доменного виробництва з використанням ПВП.

Таблиця 2

Оцінка техніко-економічних показників доменної плавки

	Базовий варіант	Розрахунковий варіант		
		α-Al_2O_3	α-SiC	α-SiC в/м
1	**2**	**3**	**4**	**5**
Вартість 1т присадки, USD*	0	180	276	368
Вартість 0,25 % (2,5 кг) присадки, USD	0	0,45	0,69	0,92
Вартість 1т коксу, USD	292	292,45	292,69	292,92

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5
Питома витрата коксу на 1 т чавуну, кг	350	335,4	334,8	329,8
Різниця питомої витрати коксу:				
%	0	3,85	3,99	5,32
кг	0	–14,6	–15,2	–20,2
Вартість питомої витрати коксу на 1 т чавуну, USD	102,20	98,09	97,99	96,61
Ефект від зниження собівартості 1 т чавуну, USD	0	4,11	4,21	5,59
Збільшення продуктивності доменної печі, %	0	2,7	2,8	3,7

Таким чином, незважаючи на збільшення вартості коксу при введенні в шихту об'ємно-модифікуючих присадок, може бути досягнуто зниження собівартості чавуну за рахунок очікуваного зменшення питомої витрати коксу, викликаного підвищенням його післяреакційної міцності.

Бібліографічний список

1. Филатов Ю.В. Теория и практика производства и применения доменного кокса улучшенного качества: Монография / Ю.В. Филатов, Е.Т. Ковалев, И.В. Шульга, С.И. Кауфман, А.И. Коломийченко[Под.ред. С.Л. Ярошевского]. – Киев: Наукова думка, 2011. – 128 с.
2. Зеленский О.И. Получение кокса улучшенного качества из модифицированных насыпной и трамбованной шихт / О.И. Зеленский, М.А. Соловьев // Углехимический журнал. – 2017. – № 2. – С. 22-26.
3. Zelenskii O.I. Coking of batch with modifying additives at ChAO Zaporozhkoks / O.I. Zelenskii, A.S. Gaidaenko, G.M. Tkalich // Coke and Chemistry. – 2017. – Vol. 60, No. 5. – pp. 189-192.
4. Руководящий документ РД 3409 3721 2015 «Доменные печи. Нормативы расхода кокса и производительности», Металлургический дивизион ООО «МЕТИНВЕСТ ХОЛДИНГ», 2015 г. – 13 с.

ESTIMATION THE INFLUENCE OF COKE OBTAINED WITH NON-CINTERING ADDITIVES ON TECHNICAL AND ECONOMIC INDICATORS OF BLAST FURNACE MELT

O.I. Zelenskii, PhD in technical sciences, (SE "UKHIN")

The results of studies on the technical and economic assessment the feasibility of introducing into the charge 0.25% of finely ground powders α-Al_2O_3 and α-SiC from the point of view of blast furnace production with the technology of pulverized coal fuel injection are presented. The results indicate that, despite the increase in the cost of coke with the introduction of volumetric-modifying additives into the charge, a decrease in the cost of cast iron can be achieved due to the

expected decrease in the specific consumption of coke caused by an increase in its post-reaction strength.

Keywords: *coke, electrocorundum, carborundum, blast furnace, technical and economic indicators.*

УДК 543.657.5: (083.76)

РЕАКЦІЇ З АЦИЛУВАННЯ 4-АМІНО-1,2,4-ТРІАЗОЛУ

О.О. Івах[1], В.М. Назаров[2]

Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний Інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

[1] Івах Олександра Олександрівна, аспірантка, e-mail: alya.tereshenko@gmail.com

[2] Назаров Валерій Миколайович, канд. техн. наук, доц. професор.

В роботі розглянуто питання ацилювання 4-аміно-1,2,4-триазолу. Відомо, що в молекулі 4-аміно-1,2,4-триазолу аміногрупа характеризується зниженою основністю та повільно вступає в реакцію з різними ацилюючими агентами. Виходи амідів кислот, що при цьому утворюються, як правило, невеликі.

Ключові слова: *ацилування 4-аміно-1,2,4-тріазолу, ацилюючий агенти, кислоти, температура плавлення, реакції.*

Була цікавість провести ацилювання 4-аміно-1,2,4-триазолу в однакових умовах, використовуючи для цього агенти різних класів: одноосновні кислоти, ангідриди двоосновних кислот та хлорангідриди, а також порівняти результати дослідів за виходом цільового продукту. З кислот аліфатичного ряду з цією метою були використані пропанова кислота та мигдальна, двоосновними кислотами слугували дифенова та 1,3-циклопентан-дикарбонова, які в реакцію були введені у формі ангідридів. Третю пару реагентів склали хлорангідриди 9-флуоренон-1-карбонової кислоти та 2-метилхінолін-4-карбонової кислоти. Всі досліди проводили в середовищі безводного N,N-диметилформаміду (ДМФА), тривалість нагрівання складала дві години.

В таблиці представлені середні результати з трьох дослідів, що були виконані з кожним з вказаних реагентів.

Ацилюючий агент	Практичний вихід аміда, %	Температура плавлення аміда, ºС
Пропанова кислота	24	96-98
Мигдальна кислота	47	182-183
Дифеновий ангідрид	36	250 розкл.
Ангідрид 1,3-циклопентан-дикарбонової кислоти	33	195-197
Хлорангідрид 9-флуоренон-1-карбонової кислоти	44	244-246
Хлорангідрид2-метилхінолін-4-карбонової кислоти	39	261-263

Наведені результати показують, що ацилювання 4-аміно-1,2,4-триазолу відбувається лише за високої температури та тривалого нагрівання. При цьому утворюються високоплавкі аміди відповідної будови. Виходи амідів кислот

невеликі та мало залежать від структури ацилюючого агенту. Структуру одержаних амідів кислот доведено на основі аналізу ПМР-спектрів.

РЕАКЦІЇ З АЦИЛЮВАННЯ 4-АМІНО-1,2,4-ТРИАЗОЛУ

O.O. Ivakh, , PhD student, V.M. Nazarov, PhD in technical sciences (NTU «KhPI»)

The issue of acylation of 4-amino-1,2,4-triazole is considered in the work. Information that in the molecule of 4-amino-1,2,4-triazole amino group is characterized by a decrease in the base and slowly reacts with various acylating agents. The yields of acid amides that are created, as a rule, are small.

Keywords: *4-amino-1,2,4-triazole acylation, acylating agent, acid, melting point, reactions.*

РОЗМОЛОЗДАТНІСТЬ ВУГІЛЛЯ. БІНАРНІ ВУГІЛЬНІ СУМІШІ

Коваль В.В[1].Мірошниченко Д.В[2].

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

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

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

Визначено коефіцієнти розмолоздатності HGI бінарних вугільних сумішей, до складу яких входили вугілля різного ступеня метаморфізму чотирьох основних марок в змінюваному процентному співвідношенні.

Встановлено наявність систематичних відхилень фактичних значень коефіцієнтів розмолоздатності HGI сумішей від розрахованих за правилом адитивності.

Виявлено математична залежність, що дозволяє за даними значень коефіцієнтів розмолоздатності HGI окремих компонентів прогнозувати величину коефіцієнта їх розмолоздатності в бінарній суміші.

Ключові слова: вугілля, вугільні суміші, коефіцієнт розмолоздатності по Хардгрову HGI, адитивність, математичні рівняння

У даній роботі визначені значення коефіцієнта розмолоздатності по Хардгрову (HGI) бінарних вугільних сумішей в плаваючому процентному співвідношенні (від 0 до 100 %), складені з вугілля основних марок різного ступеня метаморфізму марок «Г», «Ж», «К» і «П».

Для визначення впливу способу підготовки вугільних сумішей на величину їх розмолоздатності, бінарні суміші вугілля різного ступеня метаморфізму готували двома способами, що імітують використання різних схем підготовки вугільних шихт перед їх коксуванням:

1. Роздільна підготовка ($HGI_{факт,\ 1}$, од.). Кожен з двох компонентів вугільної суміші подрібнювався окремо до 100% вмісту класу 0,6-1,2 мм, після чого їх з'єднували згідно їх пайової участі в суміші. Даний спосіб імітує застосування схеми диференційованого дроблення компонентів (ДДК).

2. Спільна підготовка ($HGI_{факт,\ 2}$, од.). Компоненти вугільної суміші з'єднували згідно їх пайової участі, після чого, цю суміш подрібнювали до

100% вмісту класу 0,6–1,2 мм. Даний спосіб імітує застосування схеми дроблення шихти (ДШ).

Таблиця1

Фактичні та розрахункові значення HGI бінарних сумішей

№	Склад суміші, %	Коефіцієнт розмолоздатності по Хардгрову, од.		
		$HGI_{розр.}$	$HGI_{факт,\ 1}$	$HGI_{факт,\ 2}$
1	Г(0)+Ж(100)	63	63	63
2	Г(25)+Ж(75)	57	53	54
3	Г(50)+Ж(50)	50,5	51	46
4	Г(75)+Ж(25)	44	60	43
5	Г(100)+Ж(0)	38	38	38
6	Г(0)+К(100)	67	67	67
7	Г(25)+К(75)	60	59	55
8	Г(50)+К(50)	52,5	52	45
9	Г(75)+К(25)	45	51	43
10	Г(100)+К(0)	38	38	38
11	Г(0)+П(100)	83	83	83
12	Г(25)+П(75)	72	79	69
13	Г(50)+П(50)	60,5	62	50
14	Г(75)+П(25)	49	54	48
15	Г(100)+П(0)	38	38	38
16	Ж(0)+К(100)	67	67	67
17	Ж(25)+К(75)	66	66	64
18	Ж(50)+К(50)	65	65	64
19	Ж(75)+К(25)	64	63	60
20	Ж(100)+К(0)	63	63	63
21	Ж(0)+П(100)	83	83	83
22	Ж(25)+П(75)	79	83	79
23	Ж(50)+П(50)	73,5	71	75
24	Ж(75)+П(25)	68	74	66
25	Ж(100)+П(0)	63	63	63
26	К(0)+П(100)	83	83	83
27	К(25)+П(75)	80	83	80
28	К(50)+П(50)	75,5	82	71
29	К(75)+П(25)	71	75	71
30	К(100)+П(0)	67	67	67

Можна стверджувати, що при спільній підготовці вугільних компонентів, коефіцієнт розмолоздатності суміші прагне до значення HGI більш твердого компонента.

При роздільній підготовці вугільних концентратів ситуація не така однозначна, проте, переважно, величина HGI суміші перевищує значення, розраховане за адитивністю.

Графічні залежності між зазначеними в табл. 1 фактичними і розрахунковими значеннями коефіцієнта розмолоздатності по Хардгрову наведені на рис. 1, 2 і 3, а їх математичний опис в табл. 2.

Таблиця 2

Математичні рівняння та їх статистична оцінка

№ рівняння	Вид рівняння	Статистична оцінка[1]	
		r	*D, %*
(1)	$HGI_{факт,1} = 0,9702 \cdot HGI_{розр.} + 3,5532$	0,960	92,2
(2)	$HGI_{факт,2} = 1,0313 \cdot HGI_{розр.} -3,6162$	0,983	96,6
(3)	$HGI_{факт,2} = 0,839 \cdot HGI_{факт,1} + 15,245$	0,918	84,2

Аналіз залежностей і їх статистичної оцінки показує, що вивчені отримані взаємозв'язки характеризуються високими значеннями коефіцієнтів кореляції (0,918-0,983) і детермінації (84,2-96,6%), виходячи з чого можна зробити висновок про можливість прогнозування коефіцієнта розмолоздатності бінарної суміші за результатами визначення коефіцієнта розмолоздатності, що входять в неї вугільних компонентів.

Аналіз рівнянь (1) і (2) підтверджує і дає кількісну оцінку висловлену раніше твердженням, що значення HGI суміші, при роздільній підготовці вугільних компонентів, перевищує розрахункове значення (в середньому на 3,6 од.), А при спільній підготовці - менше розрахункового значення (в середньому на 3,6 од.).

Виходячи з цього можна зробити практичний висновок, що подрібнення вугілля за схемою ДШ вимагає порівняно великих витрат енергії на подрібнення в порівнянні зі схемою ДДК або ГДК. З іншого боку, використання ДДК вимагає набагато більших початкових витрат на впровадження цієї схеми (придбання додаткового дробильного обладнання та його експлуатація), що зумовлює вибір тієї чи іншої схеми підготовки вугільної шихти і з економічної точки зору.

Таким чином було:1. Визначено коефіцієнти розмолоздатності HGI бінарних вугільних сумішей, до складу яких входили вугілля різного ступеня метаморфізму в змінюваному процентному співвідношенні.2. Розроблено математичні залежності, що дозволяють за результатами визначення коефіцієнта розмолоздатності окремих вугільних компонентів прогнозувати величину HGI вугільної суміші. 3. Показано, що подрібнення вугілля за схемою ДШ вимагає порівняно великих витрат енергії на подрібнення в порівнянні зі схемою ДДК.

Бібліографічний список

1. ISO 5074:2015 (en) Hard Coal. Determination of Hardgrove grindability index // **https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:5074:ed-3:v1:en**

2. Лейбович Р.Е., Яковлева Е.И., Филатов А.Б. Технология коксохимического производства. – М.: Металлургия, 1982. С. 58–63.

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

[1]r – коєфіцієнтмножинноїкореляції; D–коефіцієнтдетермінації, %, σ – среднєквадратичневідхилення, од.

COAL GRINDABILITY. BINARY COAL BLENDS

Koval V.V., Miroshnichenko D.V.

The grinding coefficients of HGI binary coal mixtures were determined, which included coals of varying degrees of metamorphism of the four main grades in a varying percentage ratio.

The presence of systematic deviations of the actual values of the grindability coefficients of HGI mixtures from those calculated according to the additivity rule is established.

A mathematical dependence has been revealed that allows predicting the value of their grinding coefficient in a binary mixture according to the values of the grindability coefficients HGI of individual components.

Key words: *coal, coal mixtures, coefficient of grindability according to Hardgrove, additivity, mathematical equations.*

УДК 621.926.2

АНАЛІЗ ВИКОРИСТАННЯ ДРОБАРОК РІЗНОГО ТИПУ

М.В. Кормер[1], О. Є. Головко[2]

Державний університет економіки і технологій (ДУЕТ),

50000, м. Кривий Ріг, вул. Медична, 16, Україна

[1] Кормер Марина Віталіївна, кандидат хім. наук, доцент, завідувач кафедри хімічних технологій та інженерії, e-mail: maprina1955@gmail.com

[2]Головко Олена Євгеніївна студент, e-mail: ***golovkolena1998@gmail.com***

Проведений аналіз дробарок різних конструкцій. Визначено як дробарки різних конструкцій впливають на вміст класу 0-0,5 мм. Запропоновано критерій якості дроблення у скорегованому вигляді. Запропоновано для дроблення вугільної шихти використовувати роторні дробарки, у яких дрібні фракції проходять через камеру дроблення транзитом, тобто без взаємодії з робочим органом.

Ключові слова: *вугільна шихта, дроблення, дробарки, критерій дроблення*

Для подрібнення твердих матеріалів створено багато типів дробарок, проте пошуки найбільш ефективної досі тривають. На заводах України ступінь подрібнення вугільної шихти (вміст класу 0-3 мм) помітно знизився з 90-93% (1950 рік) до 73-76% (90-ті роки минулого століття). В останні роки змінилася структура здобичі і якості вугілля для коксування, помітно збільшилася частка вугілля низької спікливості, і тільки своєчасне корегуванняступеню подрібнення дозволило зберегти якість коксу на високому рівні.

Вибір оптимального подрібнення забезпечує отримання коксу необхідної якості і властивостей. Для отримання коксу оптимальної якості необхідно вугілля марок Ж і К подрібнювати до 75%, а вугілля марок Г і ПС - до 80 і 85% за вмістом класу 0-3 мм. У той же час необхідно контролювати вміст класу 0-0,5 мм, так як збільшення вмісту цього класу в шихті зменшує щільність насипної маси шихти, погіршується її коксівність, що в свою чергу погіршує фізико-механічні властивості коксу [1].

Метою даної роботи було визначення раціонального способу подрібнення шихти з використанням дробильних машин різної дії.

Для подрібнення використовувалися валкову, щокову, роторну, молоткову дробарки та дезінтегратор. Дослідження проводилося шляхом дроблення проби

вугільної шихти, відібраної безпосередньо з конвеєра в цеху вуглепідготовки КХВПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг». Проба, знята з конвеєра, піддавалася квартуванню.Початкова проба масою 64 кг дозволила сформуватися одноразову пробу масою 2 кг. Гранулометричний склад одноразової проби: 20-50 мм – 5%; 10-20 мм – 60%; 5-10 мм – 20%; 3-5 мм – 5%. Фракція 0-3 мм зі складу вихідної проби виключалася.Дані експериментів наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Експериментальні дані подрібнення вугільної шихти

Вид дробарки	Час дробл ен-ня, хв.	Потужні сть кг/хв	Потужні сть кг/год	Розподіл за класами крупності шихти, %				
				- 0,4	0,4-4	4-5	5-8	+8
Щокова	1,23	1,56	93,6	21	50	3	26	0
Молоткова	2,25	0,89	53,4	1	40	5	54	0
Валкова	6,0	0,33	19,8	2,3	12,5	2,5	23,5	57,5
Дезінтегратор	0,6	3,33	199,8	59	36	5	0	0
Роторна	1,0	2,0	120,0	28	49	19	3	1,0

У практиці підготовки вугільної шихти до коксування використовувався ряд критеріїв оцінки якості подрібнення. Найбільш простим та інформативним є критерій подрібнення:

де $C_{др}$- критерій дроблення; ω_{+6}- масова частка класу +6 мм,%; $\omega_{-0,5}$- масова частка класу 0,5 мм,%; ω_{0-3}- масова частка класу 0-3 мм,%.

Цей критерій побудований виходячи з існуючих уявлень про те, що наявність у готовій шихті фракції (+6) мм і фракції (0-0,5) мм є безумовно негативним, а мета подрібнення - збільшення вмісту в готовій шихті фракції (0-3) мм. Оптимальний вміст фракції (0-0,5) мм в шихті не 0, а 29... 32%. Нами пропонується записати критерій якості подрібненняу скорегованому вигляді:

$$C^{*}_{др} = \frac{\omega_{+6} - [\![(\omega]\!]_{-0,5} - 32\%)}{\omega_{0-3}}$$

У таблиці 2 приведені дані якості подрібнення шихти з використанням критеріїв $C_{др}$та $C^{*}_{др.}$

З таблиці 4 видно, що найбільш ефективним обладнанням для остаточного подрібнення вугілля є роторні дробарки, при необхідних конструктивних змінах, що враховують особливості подрібнення вугілля.

Для отримання шихти оптимального гранулометричного складу раціонально використовувати вибіркове подрібненнятільки крупної її частини. Цього можна досягти при використанні роторних дробарок, у яких дрібні фракції проходять через камеру подрібненнятранзитом, тобто без взаємодії з робочим органом.

Таблиця 2

Порівняння результатівподрібненнявугільної шихти

Дробарка	Вміст фракцій, %						$C_{др}$	$C_{др}^*$
	0 – 3 мм	Δ_{0-3}	- 0,5 мм	$\Delta_{-0,5}$	+ 6 мм	Δ_{+6}		
	~ 80 – 88	–	~30	-	0	–	0,314	0
Вихідна шихта	8	-72	2	-28	82	+82	10,5	12,5
Щокова	56	-24	21	-9	18	+18	0,696	0,161
Молоткова	30	-50	3	-27	36	+36	1,3	0,3
Валкова	12,5	-67,2	2,5	-27,5	55	+55	4,6	6,875
Роторна	55	-25	28	-2	13	+13	0,745	0,272
Дезінтегратор	84	+4	59	+30	0	0	0,7	0,345
Роторна зі збільшеними на 20 %обертами (проєктна)	86	0	32	0	2	+2	0,395	0,02

Аналіз цих даних показує, що якість дроблення в дробарках різного типу різні і може бути показано з використанням наступного ряду (таблиця 3).

Таблиця 3

Значення критеріюподрібнення для різних дробарок

Тип дробарки	$C_{др}^*$
Роторна швидкісна	0,02
Щокова	0,161
Роторна ординарна	0,272
Молоткова	0,300
Дезінтегратор	0,345
Валкова	6,83

Таблиця 4

Технологічні характеристики дробарок

Параметри	Щекова	Молоткова	Валкова	Роторна	Дезінтегратор
Потужність, т/год	0,094	0,053	0,02	0,12	0,20
Вміст класу 0-3 мм	56	30	12,5	55	84
Вміст класу (0-0,5 мм)	20	2	2,5	28	59
Витрати енергіїна 1 т вугілля, кВт	1,7	2,5	1,13	2,7	5,0

Бібліографічний список

1. Фомин А.П. Выборрациональной и технологииизмельчениявуглей для коксования (обзор) / А.П. Фомин, Л.М. Серьга // Кокс и химия. – 1982. –№2. – С. 4-8.

ANALYSIS OF THE USE OF CRUSHERS OF DIFFERENT TYPES

M.V. Kormer, PhD in chemical sciences, H.E. Golovko, student (DUET)

The analysis of crushers of various designs is carried out. Defined as crushers of different designs affect the content of the class 0-0.5 mm. The criterion of crushing quality in the corrected kind is offered. It is proposed to use rotary crushers for crushing the coal charge, in which fine fractions pass through the crushing chamber in transit, without interaction with the working body.

***Keywords**: coal charge, crushing, crushers, crushing criterion*

УДК 378.17:665.347

СОРБУВАННЯ ЕКОТОКСИКАНТІВ З ГРУНТУ ТА ПРИРОДНИХ ВОДОЙМИЩ ЗА ДОПОМОГОЮ ГУМІТІВ

І.О.Лаврова[1], Г.М.Черкашина[2]

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

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

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

Показано можливість модифікації гуматів, екстрагованих з торфу і бурого вугілля, шляхом нанесення на мінеральні та органічні матриці. Це забезпечує не тільки ефективне сорбуванняекотоксикантів з грунту і води, а й ефективне їх зв'язування.

***Ключові слова:**Гумати, сорбенти, екотоксиканти, радіонукліди, гумінові кислоти, торф, буре вугілля.*

В умовах сучасної України, навіть через 30 років після Чорнобильської катастрофи, розробка ефективних сорбентів для вилучення радіонуклідів та солей важких металів з водних розчинів та ґрунту актуальна через вагомість радіоекологічних проблем, обумовлених накопиченням і поширенням радіоактивних забруднень у довкіллі. Розповсюдженню радіонуклідів сприяє їхня висока міграційна здатність (особливо – стронцію, цезію, урану, технецію).

Особливий інтерес в цьому сенсі представляють сорбенти природного походження, модифіковані штучними хімічними речовинами, що сполучують сорбційну ефективність з нешкідливістю (а бажано – і з користю) для довкілля, до того ж, їх використання повинно приносити економічний ефект. Всім цим вимогам повною мірою відповідають гумати та гумінові кислоти, екстраговані з торфу та бурого вугілля українських родовищ і сорбенти, виготовлені на їх основі. Вказані біоорганічні речовини демонструють високу сорбційну здатність по відношенню до радіонуклідів, важких металів та інших екотоксикантів, необоротно зв'язуючи останні в хімічні комплекси. Ця властивість особливо цінна і актуальна в умовах підвищеного техногенного навантаження, коли у ґрунт у вигляді пилу і золи потрапляють виділяються під час роботи великих промислових підприємств шкідливі сполуки, а також підвищується рівень радіаційного забруднення. Внесення гуматних препаратів сприяє утворенню нерозчинних малорухливих комплексів, які виводяться з

кругообігу речовин в ґрунті. Таким чином, продукція вироблена на таких ґрунтах набагато більш екологічна [1].

Завдяки карбоксильним, гідроксильним, карбонільним групам і ароматичним фрагментам гумінові кислоти вступають в іонні, донорно-акцепторні і гідрофобні взаємодії, тобто гумінові речовини здатні зв'язувати різні класи екотоксікантів, що, разом з їх екологічністю та природним походженням, робить гуматидосить ефективними сорбентами, що повністю відповідають принципам «зеленої хімії» [2].

Гетерогенність структури карбонових оксикислот з одного боку, дає надзвичайно широкий спектр властивостей, а з іншого - неспецифичность дії. Це може суттєво ускладнити процес, тому завдання по створенню гумінових речовин більш спрямованої дії не втрачає актуальності.

Модифікація повинна проводитись з метою підсилення відновлювальних властивостей (з метою нейтралізації окиснених актиноїдів, наприклад, плутонію). Фенолформальдегідна конденсація гідрохінона і гумінових речовин дозволяє створити досить екологічний та ефективний відновлював [3].

Прийнятні результати в сенсі підвищення сорбційної здатності отримані прив’язуванням гуматів до мінеральної матриці. З огляду на те, що основна складова природних мінералів - це кремнезем, то найзручніший спосіб - створити зв'язок Si-O-Si між гумінових речовиною і мінеральної матрицею. Тоді можна отримати порошок з поверхнево-активними групами, які після розчинення у водоймі прилипають до мінеральної поверхні.

Змінюючи ступінь модифікації гумінових речовин, можна управляти і властивостями, якими буде володіти гумінова плівка, досягаючи максимального ступеню вилучення радіонуклідів[4].

Подальші експерименти планується проводити в царині отримання ефективних синтетичних матриць для нанесення сорбційного гумінового шару.

Список літератури:

1. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во МГУ, 1990.
2. *Варшал Г.М., Велюханова Т. К., Кощеева И.Я.* Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. В сб. «Гуминовые вещества в биосфере». М.: Наука, 1993.
3. *Левинский Б.В.* Всё о гуматах. Иркутск, 2000.
4. *Лаврова І.О. Слідами CHORNOBYL : навч. посібник / К. О. Мінакова [та ін.] ; Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". – Харків : Друкарня Мадрид, 2019. – 112 с.*

SORPTION OF ECOTOXICANTS FROM SOIL AND NATURAL RESERVOIRS WITH THE HELP OF HUMATES

I.O. Lavrova, PhD in tech. sciences, G.M. Cherkashina PhD in tech. sciences (National Technical University "KPI")

The possibility of modification of humates extracted from peat and brown coal by application on mineral and organic matricesis shown. This ensures not only the effective absorption of ecotoxicants from the soil and water, but also their effective binding.

Keywords:*Humates, sorbents, ecotoxicants, radionuclides, humicacids, peat, browncoal.*

УДК 662.749.2

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ПЕКІВ

Є.І. Малий[1], М. С. Чемеринський[2], І. В. Голуб[3], А. А. Тимошенко[4]

Національна металургійна академія України 49000 м. Дніпро, просп. Гагарина, 4. Україна

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

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

[3]Голуб Ірина Валерівна, доц., канд.техн.наук, e-mail: ***nmetau_mtv@i.ua***

[4]Тимошенко Анатолій Анатолійович, соискатель, e-mail: ***nmetau_mtv@i.ua***

Експлуатаційні характеристики графітованих електродів визначаються властивостями початкових сировинних компонентів і процесами їх взаємодії при термохімічній підготовці. Тому в роботі приведені физико-хімічні процеси, що відбуваються між розплавленим пеком і твердими наповнювачами - компонентами графітованих електродів, і запропоновані методи визначення реологічної поведінки пеку. Дається аналіз ефективності взаємодії рідкої фази пеку в процесі отримання графітованих електродів.

Ключові слова: *крайовий кут змочення, графітовані електроди, кам'яновугільний пек, адгезія, когезія, реологічні характеристики.*

Виробництво графітірованних електродів визначається процесом взаємодії вуглецевих наповнювачів (графітований кокс, графіт, термоантрацит, голчатий нафтовий кокс та ін.) з розплавленим пеком - зв'язуючим компонентом електродних мас (табл.1). Ефективність взаємодії рідкої фази пеку в процесі отримання графітіованих електродів в значній мірі залежить від крайового кута змочування, який утворюється на межі рідкої і твердої фаз. Крайовий кут змочування це є реологійна характеристика. Вона характеризує площу розтікання, початкову швидкість змочування і час розтікання, що взагалі визначається роботою адгезії [1].

Таблиця 1

Характеристика пеку

Показники	Зв'язуючий марки «Б»
Температура розм'якшення, ˚С	67
Вихід летких речовин,%	58
Зольність,%	0,3
Масова частка речовин,%, нерозчинних: в толуолі	30
в хіноліні	7

На графіку (рис.1) зображені криві, які характеризують динаміку поведінки пеку в процесі швидкісного нагріву та повільного нагрівання.

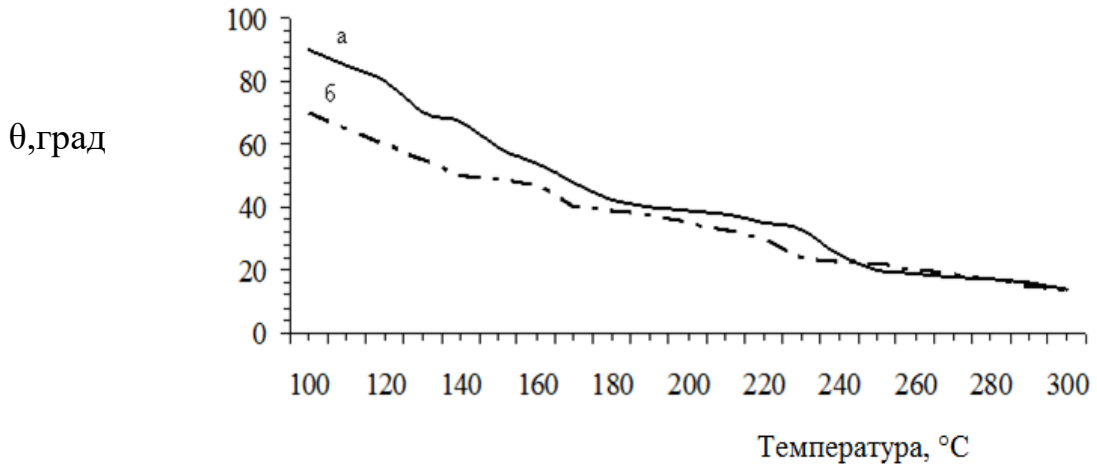


Рис.1. Крайовий кут змочування при нагріванні: а) повільном; б) швидкісном

Библиографічний список

1.Uthaiporn Suriyapraphadilok, characterization of coal- and petroleum-derived binder pitches and the interaction of pitch/coke mixtures in pre-baked carbon anodes. A Thesis in Materials Science and Engineering / Doctor of Philosophy. The Pennsylvania State Universityб The Graduate School //2008.–P.334

INVESTIGATION OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COAL PITCH

The operational characteristics of graphite electrodes are determined by the properties of the initial raw materials and the processes of their interaction during thermochemical preparation. Therefore, the paper presents the physicochemical processes occurring between the molten pitch and solid fillers - components of graphite electrodes, and proposes methods for determining the rheological behavior of pitch. The analysis of efficiency of interaction of a liquid phase of pitch in the course of reception of the graphitized electrodes is given.

Keywords: *wetting edge angle, graphitized electrodes, coal pitch, adhesion, cohesion, rheological characteristics.*

УДК 66.092.89

ВОЛОГІСТЬ ТА НАСИПНА ГУСТИНА ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ

В.І. Мєщанін[1], Д.В. Мірошниченко[2], Н.А. Десна[3], В.В. Коваль[4], І.В. Мирошниченко[5], В.В. Гаврилюк[6]

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

[1] *Мєщанін Валерій Іванович, аспірант, e-mail: valerameshchanin@gmail.com*

[2] *Мірошниченко Денис Вікторович, доктор техн. наук, завідувач кафедри ТПНГ та ТП, e-mail:* ***dvmir79@gmail.com***

[3] *Десна Наталія Анатоліївна, канд. техн. наук, завідувач вугільним відділом ДП «УХІН», e-mail: desnana@ukr.net*

[4] *Коваль Валентин Валерійович, аспірант, e-mail: kovalen79@gmail.com*

[5] *Мирошниченко Ігор Володимирович, аспірант, e-mail: igor.miroshnichenko@metinvestholding.com*

[6] *Гаврилюк Валерій Валерійович, аспірант, e-mail: v.v.gavrilyuk@metinvestholding.com*

Згідно ДСТУ ГОСТ 17070:2019 ГОСТ 17070–2014 «Вугілля. Терміни та визначення» насипна густина – відношення маси вугілля до його об'єму, визначеного в встановлених умовах заповнення ємності.

Ключові слова: *вугілля, насипна густина вугілля, вугільні шихти, вологість.*

Насипна густина вугілля – величина відносна. Це виражається в тому, що результат визначення залежить від умов проведення випробування, від конструкції і розмірів апаратури, способу завантаження вугілля і т.д.

При однакових умовах проведення випробування величина насипної густини вугілля залежить від вологості, гранулометричного складу проби, дійсної і уявної густини [1, 2].

Залежно від цих чинників насипна густина вугілля змінюється у відносно широких межах.

Визначення насипної густини вугільного завантаження необхідне для розрахунку роботи коксових печей. Відомо, що насипна густина вугільного завантаження впливає на фізико-хімічні властивості коксу та на продуктивність коксових печей.

З огляду на постійне вдосконалення процесу підготовки вугільних шихт [3, 4], були проведені спеціальні дослідження щодо визначення впливу вологості вугільних шихт низки підприємств на їх насипну густину.

Розроблено математичні та графічні залежності, що описують вплив збільшення вологості вугільних шихт на вміст в них класу менше 0,5 мм, а також величин їх середнього діаметра та насипної густини.

Встановлено, що вугільні шихти характеризуються мінімальною насипною густиною при їх вологості, рівної 7,2 %. Зниження або збільшення вологості вугільних шихт в інтервалі від 4 до 12 % призводить до зростання їх насипної густини.

При збільшенні вологості вугільних шихт до 12 % відбувається різке зниження вмісту в них класу менше 0,5 мм. Це відбувається внаслідок огрудкування дрібних вугільних зерен, що виражається в збільшенні їх середнього діаметру.

Библиографічний список

1. Белошапка И.В. Влияние качества угольных концентратов на их насыпную плотность / И.В. Белошапка, И.И. Сикан, Б.Я. Василенко, Н.В. Мукина, С.С. Селин, О.А. Кобзарь, И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко, Е.В. Иванова, Н.А. Десна // Углехимический журнал. 2011. №3–4. С. 9–12.

2. Скрипченко Н.П. Разработка метода определения насыпной плотности углей в УПЦ-2 ПАО «АКХЗ» / Н.П. Скрипченко, А.П. Худокормов, А.В. Косминский, А.А. Суханов, Д.В. Мирошниченко, В.И. Мещанин // Углехимический журнал. 2013. №5. С. 23–27.

3. Дроздник И.Д. Совершенствование схем подготовки углей в условиях межбассейновой сырьевой базы коксования / И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко, В.М. Ладыжинский, Ю.В. Бессчастный, Н.И. Топоркова // Углехимический журнал. 2010. №3–4. С. 17–24.

4. Бехтер А.А. Разработка практических рекомендаций по минимизации затрат электроэнергии на измельчение угля и уменьшению содержания класса менее 0,5 мм в измельченной шихте ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС» / А.А. Бехтер, В.В. Плохотников, Т.В.

Корецкая, Е.Т. Ковалев, И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко, Н.А. Десна, В.В. Коваль // Углехимический журнал. 2019. №1. С. 12–23.

HUMIDITY AND BULK DENSITY OF COAL CHARGE

V.I. Meschanin, postgraduate, D.V. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences,
H.A. Desna, V.V., PhD in technical sciences,
I.B. Miroshnichenko, postgraduate, V.V. Havrylyuk, postgraduate (NTU «KhPI»)

According to DSTU GOST 17070: 2019 GOST 17070–2014 "Coal. Terms and definitions "bulk density - the ratio of the mass of coal to its volume, determined in the established conditions of filling the tank.

Keywords: *coal, bulk density of coal, coal charges, humidity.*

УДК 66.092.89

ТРАМБОВАНІ ВУГІЛЬНІ ШИХТИ

Н.В. Мукіна[1], Д.В. Мірошниченко[2]

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

[1] *Мукіна Наталія Володимирівна, аспірант, e-mail: Natalia.Mukina@arcelormittal.com*

[2] *Мірошниченко Денис Вікторович, доктор техн. наук, завідувач кафедри ТПНГ та ТП, e-mail: dvmir79@gmail.com*

Технологія трамбування вугільних шихт, яка розроблена в Європі і яка застосовується в даний час, в основному, в Китаї та Індії, дозволяє використовувати підвищену кількість вугілля з високим вмістом летких речовин (газового), а також інертних добавок, таких як нафтовий кокс і антрацит, без їх негативного впливу на якість одержуваного доменного коксу.

Ключові слова: *трамбування вугільних шихт, вугільні шихти, кокс, механічна міцність коксу.*

Коксували вугільні шихти, що характеризуються вмістом вугілля газової групи до 40% [1–4].

Показано, що збільшення спікливості, яка визначається як пластометричним так і петрографічним методами, і коксівності шихти призводить до поліпшення показників механічної міцності доменного коксу. Побудовані графічні залежності і розроблені математичні рівняння, що дозволяють за даними лабораторних досліджень якості вугільних шихт прогнозувати значення механічної міцності отриманого з них коксу.

Встановлено лінійна залежність між показниками CRI і CSR отриманого дослідного коксу. Розроблено математичні залежності, що дозволять з достатньою точністю прогнозувати значення CRI і CSR лабораторного коксу за даними основно-кислотного відношення і індексу основності вихідних вугільних шихт.

Коксували вугільні шихти, що характеризуються вмістом вугілля газової групи більше 40%.

Встановлено, що максимальний вплив на показники механічної міцності коксу, отриманого з вугільних шихт, надають показники ступеня метаморфізму (V^{daf}, R_0) і тиску розпирання (P^{10}).

Розроблено математичні та графічні залежності, що дозволять прогнозувати показники механічної ($П_{25}$, I_{10}) і послереакціонной міцності (CSR), а також реакційної здатності (CRI) коксу, отриманого з вугільних шихт, що характеризуються підвищеним вмістом вугілля газової групи.

Библиографічний список

1. Jorge Madias, Mariano de Cordova. A review on stamped charging of coals // Technical contribution to the 43rd Ironmaking and Raw Materials Seminar, 12h Brazilian Symposium on Iron Ore and 1st Brazilian Symposium on Agglomeration of Iron Ore, September 1st to 4th, 2013, Belo Horizonte, MG, Brazil.
2. Xue-yan Liu, Xing Han, Huan Cheng, Xi-Tao Yin, RuiGuo, Xue-fei Zhao, Qi Wang. Coal blend properties and evaluation on the quality of stamp charging coke from weakly coking blends // Metallurgical Research and Technology. 2018. Vol. 115 (4). P. 421.
3. Yaru Zhang, Jinfeng Bai, Jun Xu, Xiangyun Zhang, Zhenning Zhao, Hongchun Liu. Effects of stamp-charging coke making on strength and high temperature thermal properties of coke // Journal of Environmental Sciences. 2013. Vol. 25 (1). P. 190–195.
4. Dash P.S., Krishan S.H., Sharma R., Banerjee P.K. Laboratory scale investigation on maximizing utilization of carbonaceous inerts in stamp charging to improve coke quality and yield // Ironmaking and Steelmaking. 2007. Vol. 34 (1). P. 23–29.

COMPACTED COAL CHARGES

N.V. Mukina, postgraduate, D.V. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences (NTU «KhPI»)

Coal charge ramming technology, which is developed in Europe and is currently used mainly in China and India, allows the use of increased amounts of coal with a high content of volatile substances (gas), as well as inert additives such as petroleum coke and anthracite, without their negative impact on the quality of the resulting blast furnace coke.

Keywords: *ramming of coal charge, coal charge, coke, mechanical strength of coke.*

УДК 543.657.5: (083.76)

СКЛАД КУМАРОН-ІНДЕНОВОЇ ФРАКЦІЇ, ВИДІЛЕНОЇ З РІДКИХ ПРОДУКТІВ КОКСУВАННЯ ВУГІЛЛЯ

Ю.В. Присяжний[1], С.В. Пиш'єв[2], Гурі Ісайя Борбеїйонг[3], Л.П. Банніков[4]

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

[1]*Присяжний Юрій Володимирович, канд. техн. наук, доц. кафедри ХТНГ,* ***prysiazhnyi@ukr.net***

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

[3]*Гурі Ісайя Борбеїйонг, аспірант кафедри ХТНГ,* ***isaiah.guri@gmail.com***

[4]*Банніков Леонід Петрович, канд. техн. наук, завідувач хімічним відділом ДП «УХІН»*

Дослідженосклад кумарон-інденової фракції, виділеної з рідких продуктів коксування вугілляр,з огляду на можливість подальшого одержання з неї модифікаторів дорожніх нафтових бітумів.

Ключові слова:*рідкі продукти коксування вугілля, кумарон-інденова фракція, хроматографічний аналіз, модифікатор дорожніх нафтових бітумів.*

До продуктів коксування вугілля, які мають відносно обмежене застосування, відноситься ряд рідких фракцій, що отримуються зі смоли та «сирого» бензолу. Базовим напрямом використання фракцій 120(150)-190(200) °С було виробництво кумарон-інденових термопластичних смол (КІС) [1]. Останні мали широку сферу застосування в промисловості та народному господарстві – для виробництва лаків, фарб, лінолеумів та ін. [2]. Проте на даний момент КІС у вищевказаних напрямках застосування замінені іншими сполуками.Дослідження, які ведуться останні декілька років на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу НУ «Львівська політехніка», показали наявність нового напрямку застосування таких полімерних продуктів – як модифікаторів дорожніх нафтових бітумів [3].

Для одержання кумарон-інденової смоли (КІС) в 2019 році на ПАТ «ЮЖКОКС» (м. Кам'янське, Україна) була відібрана широка кумарон-інденова фракція («важкий бензол»), надалі – ШКІФ. Її фракційний склад див. табл. 1.

Таблиця 1

Фракційний склад широкої кумарон-інденової фракції

Кількість відігнаної фракції, % об.	0 (початок перегонки)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	98,7 (кінець перегонки
Температура, °С	123	131	135	140	143	145	146	150	161	176	179	201

Як видно з табл. 1 основу даної фракції становлять речовини, які википають в приблизному інтервалі температур 140-180 °С. В цьому проміжку википає доволі багато ароматичних речовин, які, зазвичай, сконцентровані в сировині такого типу (підтверджується назвою фракції), зокрема: стирол, ксилоли, інден, фенол, кумарон тощо. Для точного встановлення якісного та кількісного складу ШКІФ здійснювали хроматографічний аналіз (див. табл. 2).

Таблиця 2

Якісна та кількісна характеристики широкої кумарон-інденової фракції

Компонент	Вміст, % мас.
1	**2**
Бензол	2,13
Толуол	15,28
П-ксилол	39,27
М-ксилол	
О-ксилол	7,60
Стирол	**3,61**
1-метил-2-етилбензол	1,56

Продовження таблиці 2

1	2
1,2,4-триметилбензол (псевдокумол)	2,04
1,3,5-триметилбензол (мезитилен)	2,44
Кумарон	**2,05**
Інден	**19,65**
Нафталін	2,51
Інші вуглеводні[1] та неідентифіковані речовини	1,86
Всього	100,00
Кількість смолоутворюючих[2] компонентів, % мас.	**25,31**
Вміст стиролу в смолоутворюючих[2] компонентах, % мас.	**14,26**
Вміст кумарону в смолоутворюючих[2] компонентах, % мас.	**8,10**
Вміст індену в смолоутворюючих[2] компонентах, % мас.	**77,64**

[1] – компоненти, вміст яких у всіх зразках не перевищував 1,0 % мас.[2] – стирол, кумарон, інден.

Аналіз даних, наведених в табл. 2 показує, що основними компонентами відібраної широкої кумарон-інденової фракції є толуол, ксилоли та інден. При цьому кількість смолоутворюючих компонентів дорівнює 25,31 % мас. Основу смолоутворюючих речовин становить інден, вміст якого складає 77,64 % мас. від їх загальної кількості.

Вважається [1,4,5], що оптимальним вмістом реакційноздатних компонентів, з точки зору отримання якісної смоли, є 30,0-35,0 % мас. Тому, для збільшення концентрації ненасичених речовин в сировині з вихідної ШКІФ шляхом атмосферної перегонки була відігнана вузька кумарон-інденова фракція 140-200 °С – ВКІФ.

Якісна та кількісна характеристики вузької кумарон-інденової фракції наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Якісна та кількісна характеристики вузької кумарон-інденової фракції

Компонент	Вміст, % мас.
1	**2**
Толуол	7,34
П-ксилол	39,40
М-ксилол	
О-ксилол	8,26

Продовження таблиці 3

1	2
Стирол	**3,86**
1-метил-2-етилбензол	2,11
1,2,4-триметилбензол (псевдокумол)	2,69
Кумарон	**2,69**
Інден	**27,24**
1,2,4,5-тетраметилбензол(дурол)	1,11
Нафталін	3,54
Інші вуглеводні[1] та неідентифіковані речовини	1,76
Всього	100,00
Кількість смолоутворюючих[2] компонентів, % мас.	**33,79**
Вміст стиролу в смолоутворюючих[2] компонентах, % мас.	**11,42**
Вміст кумарону в смолоутворюючих[2] компонентах, % мас.	**7,96**
Вміст індену в смолоутворюючих[2] компонентах, % мас.	**80,62**

[1] – компоненти, вміст яких у всіх зразках не перевищував 1,0 % мас.[2] – стирол, кумарон, інден.

З даних, наведених в табл. 3 видно, що вміст основних ненасичених компонентів (стиролу, кумарону й індену) у ВКІФ, порівняно з ШКІФ, збільшився і становив 33,79 % мас. Також підвищився вміст індену в сировині з 77,64 до 80,62 % мас., що є позитивним моментом, оскільки з гідно [1,4,5] даний компонент відіграє ключову роль в полімеризаційних процесах з сировиною даного типу.

Висновки

1. Як видно з отриманих даних,досліджувана сировина містить широку гаму індивідуальних речовин, найціннішими з яких (з точки зору одержання кумарон-інденової смоли) є стирол, кумарон, та інден.

2. Для отримання максимальної кількості КІС, яка, з огляду на свої якісніхарактеристики, може бути використана як модифікатор дорожніх нафтових бітумів з широкої кумарон-інденової фракції необхідно виділяти вузьку кумарон-інденову фракцію із температурними межами википання 140-200 °С.

Бібліографічний список

1. Чистяков А.Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол / Челябинск: Металлургия, 1990. – 160 с.

2. Орлова О.В., Фомичёва Т.Н., Окунчиков А.З., Курский Г.Р. Технология лаков и красок / Москва: Химия, 1980. – 392 с.
3. Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Bilushchak Halyna, Pyshyeva Roksolana, Nazar Danyliv. Production of Indene-coumarone Resins as Bitumen Modifiers / Petroleum and Coal. – 2015. – Vol 57, Issue 4. – P. 303 – 314.
4. Соколов В.З. Инден-кумароновые смолы / В.З. Соколов. – М.: Металургия, 1978. – 216 с.
5. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования для производства полимерных материалов / М.С. Литвиненко, И.М. Носалевич. - Харьков: Металлургиздат, 1962. – 430 с.

COMPOSITION OF COUMARONE-IDENE FRACTION SELECTEDFROM LIQUID PRODUCTS OF COAL COKING

Yu.V. Prysiazhnyi, PhD in Technical sciences, S.V. Pyshyev, Doctor of Technical Sciences, Guri Isaiah Borbeyiyong, PhD Student (Lviv Polytechnic National University), L.P. Bannikov, PhD in Technical Sciences (DP. «UKHIN»)

The composition of coumarone-indene fraction selected from liquid products of coal coking was studied taking into the account the possibility of it's further use as modifier of road oil bitumen.

Key words: *liquid products of coal coking, coumarone-indene fraction, chromatographic analysis,modifier of road oil bitumen.*

УДК 543.544.43 + 343.983.4

БАГАТОРАЗОВЕ ВИКОРИСТАННЯ ГУМАТІВ ЯК СОРБЕНТІВ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Руднєва К.Є.[1],Карножицький П.В.[2]

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

[1]Руднєва Катерина Євгенівна, аспірант, e-mail:rudneva770@ukr.net

*[2]Карножицький Павло Володимирович, канд. техн. наук, доц., с.н.с., e-mail: lab.vtii@gmail.com.***mailto:pryklad@pryklad.org.ua**

Запропонований підхід до повторного використання гуматів шляхом їх регенерації після сорбції іонів міді та свинцю. Повний цикл включає переведення гумінових кислот до гуматів лужних металів, зв'язування цільових іонів у комплекс гумат-метал, руйнування отриманого комплексу шляхом зниження pH середовища та отримання регенерованих гумінових кислот.

Ключові слова: *гумінові кислоти, регенерація, сорбція.*

Повторне використання сорбентів – ефективний спосіб зниження вартості процесу очищення середовища від токсичних іонів важких металів. Гумінові кислоти – природній аніонний поліелектроліт-поглинач катіонів [1,2,3]. Їх можливості як сорбента добре вивчені та описані в літературі, проте увага зазвичай приділяється безпосередньо процесу сорбції та його характеристикам, оминаючи шляхи підвищення його ефективності за рахунок повторного застосування сорбента.

В даній роботі було встановлено та доведено ефективність багаторазового використання одних й тих самих гуматів для сорбції іонів міді та свинцю у нелужному середовищі. Це має особливе значення у зв'язку із наступним.

Відома властивість гуматів проявляти максимальну активність у лужному середовищі [4]. При цьому не слід виключати осадження ряду іонів металів за рахунок утворення нерозчинних гідроксидів. Розчини з високою концентрацією (близько 1 г/л) ряду іонів металів (зокрема, міді і свинцю) мають слабокисле середовище. Отже, доцільно перевірити ефективність гуматів без додаткового змінення pH розчинів.

Було встановлено, що використання гуматів лужних металів на прикладі свинцю дозволяє досягти сорбції у нелужному середовищі на рівні 97-99 %. Ступінь десорбції міді та свинцю при проведенні циклу регенерації складав 85-91 %.

Дослідження механізму зв'язування методом ІЧ-спектроскопії у середньому діапазоні показало, що взаємодія іонів металів з аніонами гумінових кислот різного походження відбувається переважно за рахунок утворення хелатних сполук, в яких один іон металу знаходиться у координації з двома атомами кисню карбоксильної групи. Це встановлено завдяки появі інтенсивної смуги поглинання при 1550-1570 $см^{-1}$ при переході від гумінових кислот до гуматів лужних металів, яка залишається сталою після сорбції гуматами іонів міді та свинцю. При цьому спостерігається зсув смуги поглинання при сорбції свинцю у діапазон менших хвильових чисел, що підтверджує спільний механізм утворення зв'язків гумат-метал для різних катіонів.

Библиографічний список

1. Zhou P., Yan H., Gu B. Competitive complexation of metal ions with humic substances // Chemosphere. 2005, Vol. 58. P. 1327–1337

2. Leboeuf E.J., Weber JR W. Macromolecular Characteristics of Natural Organic Matter. 2. Sorption and Desorption Behavior. Environ. Sci. Technol. 2000, Vol. 34. P. 3632 - 3640

3. Hanke D., Dick P. D. Organic Matter Stocks and the Interactions of Humic Substances with Metals in Araucaria Moist Forest Soil with Humic and Histic Horizons. Division - Soil Processes and Properties Commission - Soil Chemistry. 2017. Vol. 41. P. 1-20

4. Waller P.A., Pickering W.F. The lability of zinc humate species.Chemical Speciation & Bioavailability.2015, Vol. 3. P. 9-21.

REPEATED USE OF HUMATES ASSORBENTS OF HEAVY METALIONS

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

An approach to there use of humates by their regeneration after sorption of copper and lead ions is proposed. The completecycleincludes the conversion of humicacids to alkali metal humates, the binding of targetionsto the humate-metal complex, the destruction of the resulting complex by loweringthepH of them edium and obtaining regenerated humicacids.

***Keywords**:* humicacids, recovery, sorption

УДК 66.092.89:665.94

РАЦІОНАЛЬНЕ ВИКОРИСТАННЯ КОКСОВОГО ДРІБ’ЯЗКУ

Д.В. Сагалай, Д.В. Мірошниченко

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,

61002, м. Харків, вул. Кирпичева, 2, Україна

[1]Сагалай Дарина Володимирівна, аспірант, НТУ «ХПІ», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна e-mail: darinasagalay@gmail.com

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

Під час коксування кам'яного вугілля утворюється значна кількість коксового дріб'язку та пилу, які до цього часу не знайшли ефективного кваліфікованого використання. За даними УНВА "Укркокс", в 2019 році в Україні було вироблено 10 млн 26,9 тис. тон валового коксу, при виході коксового дріб'язку близько 4%. Пропонується використовувати коксовий дріб'язок в якості сировини для отримання адсорбційно-активних матеріалів.

***Ключові слова:** коксовий дріб'язок; кокс; брикетування; коксохімічні підприємства; термохімічна активація; вуглецеві сорбенти.*

Коксовий дріб'язок утворюється в процесі будь-яких технологічних операцій (розсортування валового коксу, сухого гасіння коксу, при перевантаженнях коксу тощо). Це цінне паливо з високим вмістом вуглецю. Через складнощі з розвантаженням і транспортуванням, коксовий дріб'язок зазвичай повертається в шихту в кількості 1% до маси шихти (що зменшує обсяг корисного завантаження вугільної шихти). Такі особливості коксового дріб'язку, як тонкодисперснітьта гідрофобність, ускладнюють його зберігання, застосування в чистому вигляді[1,2].Крім того, посилення екологічних вимог до процесів виробництва коксохімічних продуктів диктує необхідність пошуку рішень щодо утилізації і застосування.

На підставі аналізу робіт було визначено, що одним із методів використання коксового дріб'язку є брикетування, яке значною мірою зумовлене збільшенням щільності вугільного шихти в камерах печі та грануляція - процес переробки матеріалу в шматки геометрично правильної, однакової форми і однакової маси, так звані гранули[3].Останнім часом, все частіше стали досліджувати коксовий дріб'язок в якості промислових сорбентів методом термохімічної активації. Виходячи з того, що він містить в собі 88-98% вуглецю, може бути придатний і для термохімічної обробки в якості сировинного матеріалу для виробництва адсорбційно-активних вуглецевих матеріалів [4, 5].

Метою роботи є проведення досліджень на розробку нових ефективних методів та способів використання коксового дріб'язку у виробництві коксу. Найбільш перспективним та економічно виправданим є виробництво вуглецевих сорбентів на основі коксового дріб'язку (пилу). Пориста структура коксового дріб'язку, в якості сорбенту, може використовуватися для очищення хімічних продуктів тощо [6].

Бібліографічний список

1. Солодов В.С. Разработка технологии утилизации коксовой пыли коксохимических производств в виде брикетов повышенной прочности /В.С. Солодов, А. В. Папин, Т. Г. Черкасова, В. И. Косинцев // Ползуновский Вестник. – 2011. – № 4. – С. 159–164.

2. Кузниченко В. М. Влияние пыли УСТК и УБВК на трамбуемость шихты / В. М. Кузниченко //Углехимический журнал. – 2011. – № 5. – С. 39–42.

3. Справочник коксохимика. В 6 томах. Том 2. Производство кокса/ Под. общ. ред В.И. Рудыки Ю.Е. Зингермана.- Харьков: Издательский дом «Инжэк». – 2014. – 728 с.

4.Бутенко Э. О. Адсорбционная очистка загрязненных вод модифицированными сорбентами / Э. О. Бутенко, А. Е. Капустин // Экология и промышленность. – 2009. – № 3. – С. 45–48.

5. Андриянцева С. А. Повышение сортности товарного толуола с применением сорбентов из отходов коксохимического производства / С. А. Андриянцева, А. В. Бондаренко // Вестник ТГТУ. – 2012. – №1. – С. 159–165.

6. Sagalay D.V. The rational use of coke breeze / D.V. Sagalay, D.V. Miroshnichenko // Petroleum and Coal, 2021, Vol. 63, No. 1, pp. 125–138.

THE RATIONAL USE OF COKE BREEZE

D.V. Sahalai, D.V. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences NTU “KhPI”

Coking of hard coal produces a significant amount of coke breeze and dust, which have not yet found effective qualified use. According to the Ukrainian scientific manufacturing association UKRKOKS, in 2019, Ukraine produced ~10 million tons of bulk coke, with a yield of coke breeze about 4 %. It is proposed to use coke crumb as a raw material for the production of adsorption-active materials.

Key words: *coke breeze; coke; briquetting; coke chemical enterprises; thermochemical activation; carbon sorbents.*

УДК 622.33:66.081.63:547.992

ОТРИМАННЯ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН БУРОГО ВУГІЛЛЯ ТА ЇХ СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПО ВІДНОШЕННЮ ДО ІОНІВ МІДІ ТА СВИНЦЮ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАННЯ – УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЯ

А.О. Сініцина[1], П.В. Карножицький[2]

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

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

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

[2]Карножицький Павло Володимирович, канд. техн. наук, доцент кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» НТУ «ХПІ»

Визначено ефективність використання бурого вугілля Олександрійського родовища для отримання гумінових речовин. Досліджено продуктивність та селективність очищення води від іонів металів, із застосуванням методу комплексоутворювання - ультрафільтрація. Доведено, що використання гумінових речовин бурого вугілля Олександрійського родовища, для очищення води від іонів міді та свинцю з подальшою фільтрацією, досить висока та складає 96-99%.

Ключові слова:*буре вугілля,гумінові речовини, гумінові кислоти, ультрафільтрація, важкі метали.*

Балансові запаси бурого вугілля Дніпропетровського буровугільного басейну становлять близько 2,6 млрд тонн, позабалансові запаси оцінюють в 570 млн тонн[1]. Вугілля в основному використовують як енергетичне паливо, але його окислена форма, в тому числі буре вугілля, не придатна для такого використання. Тому напрями розвитку використання такого вугілля є актуальними. Вартість бурого вугілля в середньому нижче в порівнянні з кам'яним. Властивості бурого вугілля характеризуються наявністю в них гумінових речовин та змінюються, в залежності від кількісного вмісту і якісного складу гумінових кислот[2-4].

Гумінові речовини - це комплекс речовин, які включають в себе гумінові та фульвокислоти, які мають високу реакційну здатність, завдяки наявності функціональних груп кислотного характеру: карбоксильні, фенольні, гідроксильні. Вміст карбоксильних і фенольних груп сильно змінюється з підвищенням ступеня вуглефікації - кількість фенольних гідроксилів зростає, кількість карбоксильних – знижується[2]. Одна з головних властивостей гумінових речовин – утворювати стійкі комплекси з іонами важких металів. Механізм взаємодії гумінових кислот з іонами металів досить добре вивчений і складається з трьох основних різновидів: фізична взаємодія - сорбція, хімічна - іонний обмін і комплексоутворення. Останні протікають за рахунок карбоксильних груп і фенольних гідроксилів, а також за рахунок кетонних груп [5-9].

Використання розчину гумінових речовин при очищенні води реалізується в процесі комплексоутворювач - ультрафільтрація (КУУФ). Це гібридний підхід, який полягає в поєднанні ультрафільтрації з попередньою взаємодією та зв’язуванням металу у комплекс. Використовують екологічні чисті, дешеві природні речовини, які мають детоксилогічну дію. Основою методу КУУФ – являється іонообмін. Його перевага у високій селективності поділу, яка обумовлена хімічними властивостями хімічного реагента [9,10].

Як відомо вихід гумінових речовин та їх властивості залежать від початкової сировини [5-7]. Таким чином, ціль даної роботи полягає в дослідженні та порівнянні бурого вугілля для отримання гумінових речовин та вивчення їх селективності по відношенню до водних розчинів металів.

В даній роботі досліджено зразки бурого вугілля Олександрійського родовища та порівняння їх зі зразками бурого вугілля та окисленого кам’яного вугілля. Порівнювали за технічним аналізом, елементним складом та виходом гумінових кислот. Отримували гумінові кислоти обробкою вугілля слабким розчином лугу з подальшим утворенням кислого середовища в розчині гуматів, після чого гумінові кислоти випадали в осад. Характеристики вугілля та вихід на гумінових в перерахунку на суху органічну масу наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

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

Найменування	Технічний аналіз, %				Елементний аналіз, %					$(HA)^{daf}_{f}$, %
	W^a	A^d	S^d_t	V^d	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^d_t	O^{daf}_d	
Буре вугілля (Олександрійське родовище)	16.8	48.7	2.50	29.1	61.13	5.56	0.51	3.64	29.16	79.44
Буре вугілля	30.6	36.7	4.00	43.7	60.71	4.87	1.30	4.00	29.12	75.30
Окислене вугілля	8.1	8.3	1.87	43.7	68.10	4.57	1.35	1.87	24.11	44.27

Ультрафільтрацію проводили в непроточній комірці, із застосування мембрани ПА-10. Досліджено методом комплексоутворення-ультрафільтрація, селективність гумінових речовин по відношенню до Pb та Cu при цьому продуктивність становила від 60-70 л/м^{2}год. Селективність наведено на рис. 1.

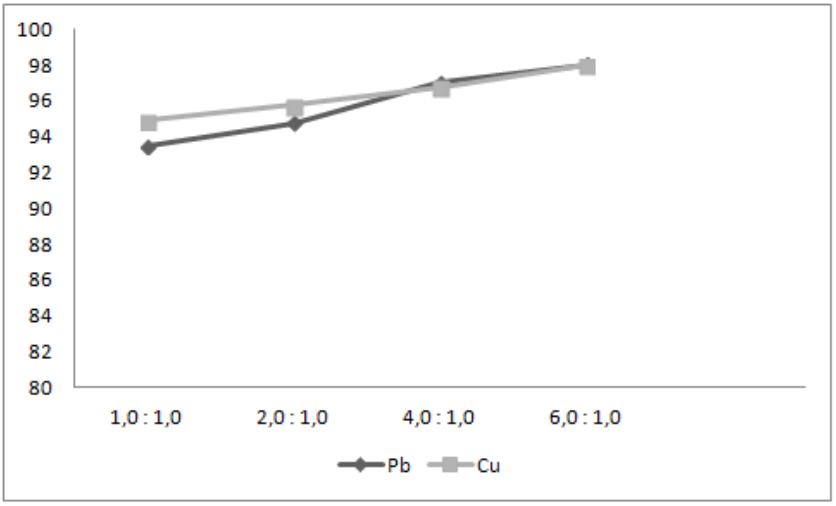


Рис.1. Відношення селективності до концентрації міді та свинцю до гумінових речовин

В результаті дослідження виявлено, що ефективність дії гумінових речовин в процесі комплесоутворення-ультрафільтрація залежить від виду сировини, з якого вони отримані. Встановлено, що отримані гумінові речовини з бурого вугілля Олександрійського родовища, ефективні в застосовуванні в якості сорбента для важких металів, а саме до Pb та Cu. Визначено селективність виділення Pb та Cu з розчину гумінових речовин із подальшою фільтрацією, яка складає 94-98%.

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. Камнева А.И. Химия горючих ископаемых / М.: Химия. – 1974. – С. 272.

3. Саранчук В.І. Основи хімії і фізики горючих копалин / В.І. Саранчук, М.О. Ільяшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – С. 640.

4. Tipping E Cation binding by humic substances / Cambridge environmental chemistry series. – No. 11. – UK: Cambridge University Press. – 2004. – 434 p.

5. Erdogan S. Interaction of metals with humic acid isolated from oxidized coal / Polish Journal of Environmental Studies. – Vol. 16. – No. 5. – 2007. – P. 671-675.

6. Рогова Т.В. Физико-химические характеристики и сорбционные свойства гуминовых веществ бурых углей / Т.В. Рогова, К.В. Сюндюкова, Л.В. Переломов, О.А. Камаева, А.Ю. Шишкова, И.В. Блохин // Известия Тульского государственного университета Естественные науки. – 2013. – Вып. 2. – Ч.1. – С. 273-280.

7. Будаева А.Д. Выделение гуминовых кислот из окисленных бурых углей и их сорбционные свойства / А.Д. Будаева, Е.В. Золтоев, Б.С. Жамбалова // Байкальский институт природопользования – 2009. – С. 14-20.

8.Kostić I. Copper(II) and lead(II) complexation by humic acid and humic-like ligands / I. Kostić, T. Anđelković, R. Nikolić, A. Bojić, M. Purenović, S. Blagojević, D. Anđelković // J. Serb. Chem. Soc. . – No. 76 (9). – 2011. – P. 1325–1336.

9. Kitae Baek Humic-Substance-Enhanced Ultrafiltration for Removal of Heavy Metals / Kitae Baek, Ji-Won Yang // Separation Science and Technology. – No. 40. – 2005. – P. 699–708.

10. Petrov S. Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation–ultrafiltration process / S. Petrov, V. Nenov // Desalination. – No. 162. – 2004. – P. 201–209.

THE REJECTION OF HUMIC SUBSTANCES OF BROWN COAL AND THEIR SORPTION PROPERTIES IN RELATION TO COPPER AND LEAD IONS USING THE METHOD OF COMPLEXATION – ULTRAFILTRATION

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

The efficiency of using brown coal of the Alexandria deposit for obtaining humic substances is determined. The productivity and selectivity of water purification from metal ions have been studied, using the method of complexation - ultrafiltration. It is proved that the use of humic substances of brown coal of the Alexandria deposit, for water purification from copper and lead ions with subsequent filtration, is quite high and is 96-99%.

Key words: *lignite, humic substances, humic acids, ultrafiltration, heavy metals.*

УДК 662.7:628.4

ВИЛУЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ ПРИ КОМПЛЕКСНІЙ ПЕРЕРОБЦІ ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ – ЗОЛЬНИХ ВІДХОДІВ ТЕС

В.П.Соколова[1]

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

[1]Соколова Валентина Петрівна, доцент, канд. техн. наук, доцент кафедри хімічних технологій та інженерії, e-mail: ***vpsletters@gmail.com***

Представлені результати досліджень золошлакових відходів ТЕС, показана можливість отримання вугільних концентратів флотаційним методом при комплексній переробці золошлаків. Флотаційне збагачення із застосуванням реагента-збирача УР-410 дозволяє вилучити в концентрат близько 95% вуглецю. Зольність вугільного концентрату - на рівні 10-15%.

Ключові слова: *золошлакові відходи, вугільний концентрат, флотація,комплексна переробка,збагачення*

В якості додаткового джерела вугільних концентратів можна розглядати золошлакові відходи теплових електростанцій (ТЕС). Їх переробка дозволить

отримати додаткову кількість цінних продуктів, зокрема вуглецевого, та знизити техногенне навантаження на довкілля.

В теперішній час в Україні немає комплексної переробки золошлакових відходів, лише незначна їх кількість (10—15 %) використовується в будівельній галузі [1]. Основна кількість золошлаків накопичується у відвалах.

У складі золошлакової суміші крім золи та шлаку постійно присутні частинки палива, що не згоріло (недопал), кількість якого складає 10–25 %. Кількість золи винесення в залежності від типу котлів, вида палива та режима його спалювання может складати 70–85 % від маси суміші, шлака – 10–20 % [2]. Вугільні частинки можна вілучати із золи методом флотації при використанні гасу та ОП-10, при цьому вилучення його складає приблизно 80 % [3].

Зазвичай золошлаковий матеріал характеризується неоднорідністю речовинного складу. В його складі крім вугілля, що не згоріло, присутні уламки силікатного скла, різноманітні мікросфери та гранули, зерна кварцу, кристобаліту, обпаленої глинистої речовини, в невеликій кількості магнетит, гематит, польовий шпат, карбонати, гідроксиди заліза, сульфіди, металеве залізо. Золошлак крупністю менше 1,0 мм складає близько 95-97% відходів. Більша частина цього матеріалу представлена вуглистими частинками (18-20 %) та мікросферами силікатного скла різного складу (37-39 %), інша частина - це силікати, скло та агрегати. Вуглисті частинки сконцентровані в крупності менше 0,16 мм. Вони представлені щільними зернами вугілля з матовим або металевим блиском або м’якими зернами різної форми, що легко руйнуються до порошку. В зернах вугілля спостерігається вкрапленість магнетита, сульфидів та інших мінералів. Масова частка основних компонентів у золошлакових відходах складає: C = 10-17 %; Fe = 6-10 %; SiO_2 = 35-49 %; Al_2O_3 =16-18% [4].

Зважаючи на характеристику золошлакових відходів, одним з найбільш перспективних направлень утилізації золи ТЕС є їх збагачення різними методами. Зокрема, переробка золошлаків за магнітно-флотаційною схемою збагачення дозволяє отримати вугільний концентрат, залізовмісні та алюмосилікатні продукти (в тому числі так звані мікросфери). Для флотації вугілля в якості реагента-збирача доцільно використовувати флотореагент УР-410, який серійно виробляється з відходів коксохімічного виробництва та використовується при флотаційному збагаченні вугілля на Авдіївському коксохімічному заводі. Це дозволяє значно знизити витрату збирача, в порівнянні з традиційним гасом, та піноутворювача при покращених технологічних показниках. Зольність вугільного концентрату знаходиться в межах 10-15 %, вилучення вуглецю в концентрат флотації близько 95%, масова частка вуглецю у відходах флотації - до 2 %.

В табл. 1 наведена характеристика вугільного концентрату, отриманого пери збагаченні золошлаків [4].

Таблиця 1

Характеристика вугільного концентрату, отриманого із золошлакових відходів

Найменування продукта	Масова частка, %				Дійсна густина, кг/м^3	Насипна щільність, кг/м^3
	Fe	$C_{орг}$	Al_2O_3	SiO_2		
вугільний концентрат	1,3	85,4	1,7	5,5	1730	630

Бібліографічний список

1. Макарченко Н.П. Перспективы утилизации золошлаковых отходов тепловых электростанций / Н.П. Макарченко, А.А. Хлопицкий// Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. 2013. № 1 (1) .URL: http://7universum.com/ru/tech/archive/item/790.

2.Черепанов А.А. Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭЦ /А.А.Черепанов, В.Т. Кардаш//Геология и полезные ископаемые Мирового океана, №2. – 2009. – С.98-115.

3.Мнушкин И.И. Флотационное обогащение золы тепловых электростанций / И.И. Мнушкин, Н.Н. Черныш// Обогащение полезных ископаемых. Киев: Техника, 1987. Вып.37.– С.50-54.

4. Айзенштейн С.А. К вопросу комплексной переработки золошлаковых отходов ГРЭС и ТЭЦ / С.А. Айзенштейн, В.П. Соколова, А.Г. Радчук и др.// Сб. науч. трудов ин-та Механобрчермет «Новое в технологии и технике переработки минерального сырья», 2007.– с. 169-176.

RECOVERY OF COAL AT COMPLEX PROCESSING OF TECHNOGENIC RAW MATERIALS – ASH ANL SLAG WASTES TPP

V.P.Sokolova, PhD of technical sciences (NNTI DUET)

The presented results of ash and slag wastes TPP researches, shown possibility of coal concentrates receipt by a flotation method at the complex processing of ash and slag wastes. Flotation benefication with application of collector UR-410 allows to withdraw in a concentrate close to the 95% carbon. Ash-content of coal concentrate - at the level of 10-15%.

Keywords: *ash and slag wastes, coal concentrate, flotation, complex processing, benefication*

УДК 662.74

ПІДВИЩЕННЯ НАСИПНОЇ ЩІЛЬНОСТІ ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ ОРГАНІЧНИМИ ДОМІШКАМИ У ВИРОБНИЦТВІ КОКСУ

В.П.Соколова[1]

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

[1]Соколова Валентина Петрівна, доцент, канд. техн. наук, доцент кафедри хімічних технологій та інженерії, e-mail: ***vpsletters@gmail.com***

Досліджено змінення насипної щільності вугільної шихти для коксування при обробці її органічними речовинами. В якості органічних речовин використано гас та полімери бензольного відділення. Показано, що додавання гасу або полімерів до шихти дозволяє збільшити її насипну щільність на 13 відн.%. Оптимальна витрата полімерів становить 0,8

%, гасу - 0,3 %. При використанні полімерів змінення насипної щільності має повільний характер, у випадку застосування гасу характерне різке її змінення.

Ключові слова: *насипна щільність, вугільна шихта, органічна домішка, гас, полімери бензольного відділення, якість коксу*

Підвищення насипної щільності вугільної шихти у коксохімічному виробництві, зокрема обробкою органічними домішками, є ефективним методом покращення якості металургійного коксу. Дослідження з використання органічних домішок до шихти направлені, головним чином, на встановлення оптимальної їх витрати, яка в значній мірі залежить від в'язкості застосованої вуглеводневої рідини та визначається максимальним значенням насипної щільності вугільної шихти. Однією з найбільш вивчених домішок до вугільної шихти з метою підвищення насипної щільності є гас. Зокрема, досліджено залежність між оптимальною витратою гасу та вологістю вугільної шихти [1,2].

Більш доцільним в якості домішки використовувати відходи коксохімічного виробництва, зокрема полімери бензольного відділення, що дає можливість одночасно їх утилізувати [3,4].

Для дослідів використовувалась вугільна шихта наступного гранулометричного складу – вміст класів крупності, %: > 6 мм – 4,4; 3-6 мм – 8,5; 0-3 мм – 87,1, у тому числі 0-0,5 мм – 49,3. Вологість вугільної шихти склала 8 %. Великий вміст тонких класів та дана вологість зумовили низьку насипну щільність вихідної дослідної вугільної шихти – 662 кг/м^3. Для порівняння було проведено досліди з використанням в якості домішки до вугільної шихти гасу та полімерів бензольного відділення.

На рис.1 наведено залежність насипної щільності вугільної шихти від витрати застосованих домішок – полімерів та гасу.

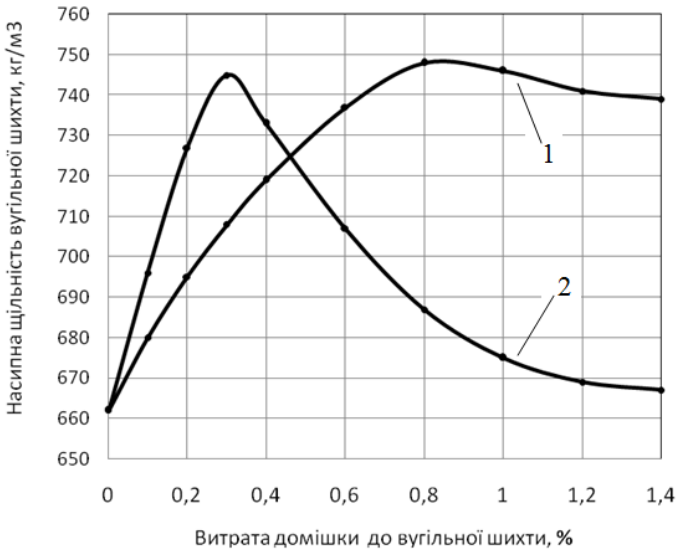


Рис. 1. Залежність насипної щільності вугільної шихти від витрати домішок:1 – полімери бензольного відділення; 2 - гас

Як видно з експериментальних даних, додавання гасу або полімерів до шихти дозволяє збільшити її насипну щільність на 13 відн.%. Оптимальна витрата полімерів, що забезпечує максимальне значення насипної щільності

748 кг/м^3 , становить 0,8 %, оптимальна витрата гасу - 0,3 %, насипна щільність вугільної шихти при цьому – 745 кг/м^3. Більша в 2,7 разів витрата полімерів в порівнянні з гасом зумовлена більшим значенням їх в'язкості. Подальше збільшення витрати домішок приводить до зменшення насипної щільності вугільної шихти. Причому, у випадку застосування гасу характерне різке її зменшення. В середньому, при збільшенні витрати гасу на 0,1 % понад оптимального значення насипна щільність зменшується на 11,5 кг/м^3.

При збільшенні витрати полімерів понад оптимального значення спостерігається повільне зменшення насипної щільності аналогічно повільному характеру її зростання до максимального значення. В середньому, при збільшенні витрати полімерів на 0,1 % понад оптимального значення насипна щільність зменшується лише на 1,5 кг/м^3.

Відсутність різкого зменшення насипної щільності шихти при надмірній витраті полімерів, в порівнянні з оптимальною, може запобігти погіршенню якості коксу при випадковому передозуванні домішки.

Крім того, полімери бензольного відділення є високоароматизованим продуктом та містять до 50-75% ненасичених сполук, тому вони ініціюють реакції конденсації та приймають участь в процесах спікання та коксоутворення. Гас в більшій мірі є аліфатичною, ніж ароматичною, сполукою та суттєво не впливає на інтенсивність поліконденсаційних процесів продуктів термічної деструкції вугілля.

Бібліографічний список

1. Пат. 109323 Україна, МПК С10В 57/00. Спосіб підготовки вугільної шихти до коксування/Соколова В.П., Толкачов Д.Ф. - № u 2016 01129; Заявл. 10.02.2016; Опубл.25.08.2016, Бюл.№ 16/2016.
2. Соколова В.П. Определение рационального расхода органической добавки к влажной угольной шихте для повышения её насыпной плотности/В.П.Соколова, Н.Ю.Свист, Н.Н.Хорошко// Стратегия качества в промышленности и образовании: Материалы 7-й Междунар. конф., 3-10 июня 2011 г., г. Варна, т.2. - С. 282-285.
3. Бондаренко В.Ю. Дослідження впливу полімерів бензольного відділення на насипну щільність вугільної шихти у виробництві коксу/ Бондаренко В.Ю., Соколова В.П.//Молоді вчені 2019 – від теорії до практики: Матеріали X Міжнар.конф. молодих вчених, 07 березня 2019 р. НМетАУ, м. Дніпро. – С.17-20.
4. Спосіб підготовки вугільної шихти для коксування.Патент України № 143153. Україна, МПК С 10 В 57/12. Соколова В.П., Кормер М.В., Толкачов Д.Ф. Заявл. 21.02.2020. № u 2020 01157. Опубл.10.07.2020. Бюл.№13.

INCREASE OF PACKING DENSITY OF COAL BATCH IN THE PRODUCTION OF COKE BY ORGANIC ADMIXTURES

V.P.Sokolova, PhD of technical sciences (NNTI DUET)

The change of packing density of coal batch for coking is investigational at treatment of it by organic substances. As organic substances kerosene and polymers of benzol recovery plant are used. It is shown that adding to kerosene or polymers to the batch allows to increase her packing density on 13 relativities%. The optimal expense of polymers presents 0,8 %, to kerosene - 0,3 %.

At the use of polymers change of packing density has slow character, in case of application of kerosene there is it dramatic characteristic change.

Keywords: *packing density, coal batch, organic admixture, kerosene, polymers of benzol recovery plant, coke qualityf*

УДК 662.74

ФОРМУВАННЯ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК ПРИ СПІЛЬНОМУ СПАЛЮВАННІ ВУГІЛЛЯ РІЗНОГО МЕТАМОРФІЗМУ І СОЛОНОСТІ

А.І.Фатеєв[1], Т.Г. Шендрік.[2]
Інститут вугільних енерготехнологій(ІВЕ) НАНУ, вул. Андріївська,19, м. Київ, Україна
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії (ІнФОВ) ім. Л.М. Литвиненка НАНУ, Харківське шосе,50,м. Київ, Україна
*[1]Фатеєв Антон Ігорович – науковий співроб. відділу ЕВТП ІВЕ НАНУ, e-mail:*antonfateev86@gmail.com
*[2]Шендрік Тетяна Георгіївна –докт. хім. наук, професор, головн. наук. співроб. відділу хімії вугілля ІнФОВ НАНУ, e-mail :*shendriktg@gmail.com

Обговорена перспективність використання солоного вугілля в процесах спільного спалювання з вугіллям вищого рангу і незначної солоності. Визначено ефекти неаддитивності (4-12%) щодо золоутворення при спільному спалюванні довгополум'яного солоного (Україна) та несолоного пісного (РФ) вугілля.Встановлено факт формування нових тугоплавких сполук в цьому процесі. За допомогою рентгенофазового аналізу визначено склад мінеральних фаз сумішевих зол. Визначено наявність в них нефелінів ($NaAlSiO_4$, $KNa_3(AlSiO_4)_4$,$K_{0.86}Na_{0.16}AlSi_2O_6$), ультрамарину ($Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$), а такожкомбіту ($NaCaSiO_4$), алюмінату натрію ($NaAlO_2$, $Na_2Al_2O_4$) тощо. Розраховано, що температура плавлення золи сумішевих палив буде на 50^0С вища, ніж золи одного солоного вугілля.

Ключові слова*: солоне та пісне вугілля, спільне спалювання, неаддитивність, фазовий аналіз, тугоплавкі сполуки.*

Викопне вугілля належить до непоновлюваних джерел енергії, а придатні до безпроблемного використання його поклади в світі вже майже вичерпані. Людство змушене залучати до енергетичного використання все менш якісне паливо та відходи (вуглецевмісні відходи, торф, низькоякісне вугілля, вуглецеві суміші різного походження тощо).

Тим не менш, вугілля як складова паливної бази ще довгі роки буде відігравати в енергетиці багатьох країн світу (Китай, США, Польща, РФ, Казахстан, Австралія тощо) значну роль. Незважаючи на проблеми (посилене шлакування, швидка корозія), що виникають при спалюванні вугілля з високим вмістом солей (Na_2O у золі >2%), так званого «солоного» вугілля (СВ), воно залишається реальним енергоносієм не тільки в Україні, але й у США, Австралії, Китаї, Польщі, РФ тощо [1].

Перспективним шляхом використання СВ вважається його спільне спалювання з іншим вугіллям, яке має вищу температуру плавлення золи, тобто, з таким, що не утворює низько плавких евтектик через малий вміст лужних солей та не викликає надмірного шлакування поверхонь нагріву.З вітчизняним солоним вугілля таких досліджень не проводили.

Для експериментів обрано довгополум'яне солоне вугілля Північного Донбасу (Богданівське родовище та Старобільська промислова площа)і пісне (П) вугілля Кузбасу, що використовується наразі на українських ТЕС (табл.1).

Таблиця 1

Технічні характеристики зразків дослідженого вугілля

Вугілля	Зольність A^d, %	Вихід летких V^{daf}, %	Вологість W, %	Вміст Na_2O у золі, %	Сірка, S^{daf} %	Хлор, Cl %
Довгополум'яне солоне	7,3	43,7	20,3	6,5	2,8	0,84
Пісне несолоне	12,2	17,9	1,1	0,7	0,5	0,04

Для складання сумішей використали зразки вугілля розміром частинок 0-0,2 мм. Наважки (3 г) вихідного вугілля або суміші прирізному співвідношенні компонентів (60:40, 50:50 та 40:60) насипали у стандартні човники, які розташовували у муфелі. Протягом 1 год піч (зі зразками в ній) нагрівалася до 850^0 С, потім 2 години зразки витримували при цій температурі. Отриманий зольний залишок зважували на аналітичних вагах для визначення відхилення від аддитивності за масою золи.Експерименти зі спалювання сумішей показали наявність ефекту, оскільки маса золИ сумішей при цьому була більша за теоретично розраховану (табл.2). Відхилення від аддитивності складає від 4 до 12 % для різних за складом сумішей (табл.2).

Таблиця 2

Маси зол та відхилення від аддитивності для сумішей солоного і пісного вугілля

Номер досліду	Зразок	Маса золи, г (експеримент)	Маса золи, г, (розрахунок)	Відхилення від аддитивності, %
1	СВ №19 (100%).	0,29	-	-
2	Пісне вугілля (ПВ) (100%)	0,52	-	-
7	СВ №19 (50%) : ПВ (50%)	0,44	0,41	+7,3%
3	СВ №25 (100%)	0,18	-	-
5	СВ №25 (60%): ПВ (40%)	0,33	0,32	+4,3
4	СВ №25 (50%): ПВ (50%)	0,40	0,35	+12,5
6	СВ №25 (40%): ПВ (60%)	0,42	0,38	+9,4

Результати вагового аналізу процесу озолення сумішей дають підґрунтя для дослідження мінеральних фаз у сумішевих золах, якісний склад яких можна визначити за допомогою рентгенофазового аналізу. Умови запису дифрактограм (ДФГ) та методику ідентифікації мінералів викладено у роботі [2]. Одержану ДФГ сумішевої золи (50:50) із визначеними міжплощинними відстанями для основних рефлексів подано на рисунку.

З використання рентгенофазового аналізу (РФА) зольних залишків та програми MATCH! встановлено, що більшість інтенсивних рефлексів на дифрактограмахвихідного вугілля відповідають мінеральним фазам, які відносяться до групи оксидів – SiO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4 та Al_2O_3. В значній кількості визначені ангідрит ($CaSO_4$), силікат кальцію ($CaSiO_3$),алюмосилікат (Al_2SiO_5) тощо. Крім означених фаз в ДФГ сумішевих зол виявлено нові рефлекси, що

свідчать про формування іншихсполук, не характерних для зол вихідних компонентів.

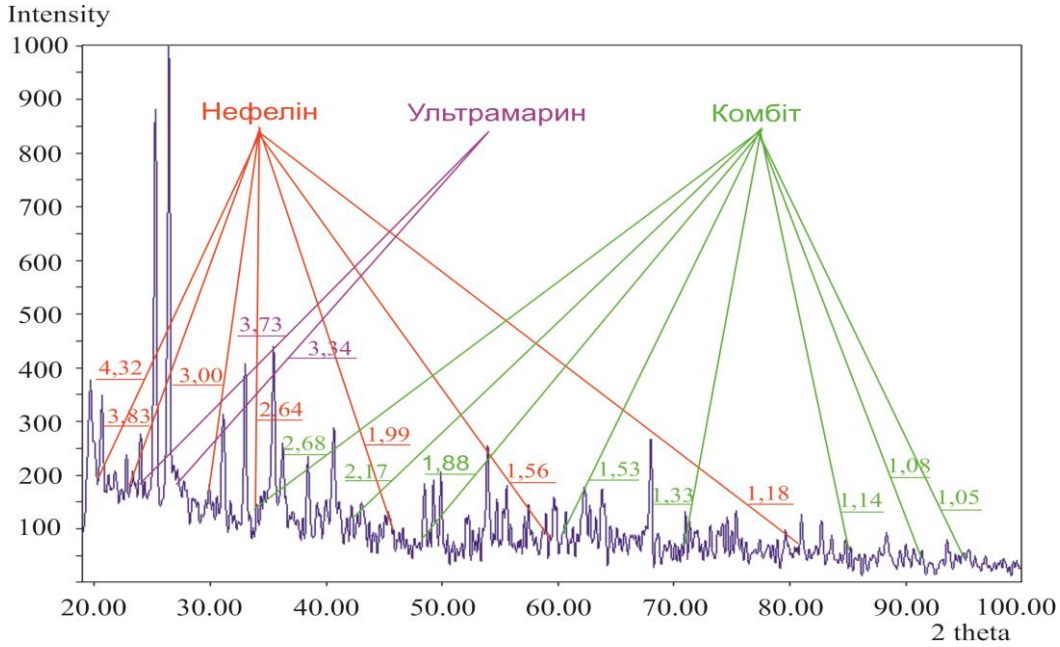


Рисунок 1. Дифрактограма зольного залишку суміші (50:50) солоного і пісного вугілля

Особливу увагу заслуговують результати з визначення мінеральних фаз за участю натрію. У порівнянні з солоним вугіллям у зольному залишку сумішейспостерігається значно менша кількість силікату (Na_2SiO_4) та сульфату натрію (Na_2SO_4). Натомість визначено утворення більш складних та тугоплавких мінералів – нефелінів ($NaAlSiO_4$, $KNa_3(AlSiO_4)_4$,$K_{0.86}Na_{0.16}AlSi_2O_6$), ультрамарину ($Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$), а також інших нових сполук – комбіту ($NaCaSiO_4$) та алюмінату натрію ($NaAlO_2$, $Na_2Al_2O_4$) (рисунок 1).

Відомо, що значення $t_{шл}$золизалежить від співвідношення компонентівкислотних $\sum K=SiO_2+Al_2O_3+TiO_2$та основних оксидів $\sum O=CaO+MgO+K_2O+Na_2O$. Проведені розрахунки за емпіричними формулами температури шлакування одного солоного та суміші солоного з пісним вугіллям дозволили встановити, що для сумішей СВ з вугіллям, в складі якого майже відсутні лужні металів, $t_{шл}$ золи підвищується на декілька десятків градусів. Так, для суміші солоного вугілля з пісним у співвідношенні 50 на 50 розрахована $t_{шл}$збільшується на ~ 50 °С.

Одержані результати дають реальні підстави вважати, що перспективним напрямом використання вітчизняного солоного вугілля може стати його спільне спалювання з іншим вугіллям, яке не має в своєму складі підвищеного вмісту Na та Cl. При цьому вирішуються і такі проблеми. як от зниження у паливній суміші загального вмісту солей, формування при спалюванні тугоплавких натрієвих сполук та підвищення загальної реакційної здатності сумішевого палива.

Бібліографічний список

1. Іванова А.В. Генезис і еволюція солоноговугілля України та проблеми його освоєння // Дис. на здобуття наук. ступ. докт. геол. наук. – Київ. – 2016. – 336 с.
2. Fateyev A.I., Shendrik T.G., Polishchuk S.S., Dunayevska N.I. Theenergytechnologicalbackgroundofinvolvingsaltycoalsintoenergybalanceof Ukraine. 1. Compositionofwaterextractsandtheprospectsfortheirutilization. NaukovyiVisnykNatsionalnogoHirnychohoUniversytetu, 2018, №6, p. 40-47.

FORMATION OF REFRACTORY COMPOUNDS DURING CO-COMBUSTION FOR COAL OF DIFFERENT METAMORPHISM AND SALINITY

A.I.Fateyev (ICE), T.G. Shendrik, Doctor of Chemical Sciences, Prof. (IPOCC)

Prospects for salty coals usage in the processes of joint combustion with high rank and loss salinity coals are discussed. The effect of non-additivity (4-12%) for ash formation at joint combustion of long flame coal (Ukraine) andlean coal(RF) is determined. The formation of new refractory compounds in this process is established. The composition of the mineral phases of the mixed ashes is determined by X-ray phase analysis. In them the presence of nephelines ($NaAlSiO_4$, $KNa_3(AlSiO_4)_4$,$K_{0.86}Na_{0.16}AlSi_2O_6$), ultramarine ($Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$), kombite ($NaCaSiO_4$), sodium aluminate ($NaAlO_2$, $Na_2Al_2O_4$) are determined too. It is calculated that the melting point of ash of mixed fuels will be 50^0C higher than the ash of one salty coal.

***Keywords**: salty and lean coal, joint combustion,non-additivity,melting of ash temperature, refractory compounds.*

УДК 662.641

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ХІМІЧНИХ РЕАГЕНТІВ ДЛЯ ЗАПОБІГАННЯ ЗМЕРЗАННЮ ВУГІЛЬНОЇ СИРОВИНИ НА ЇЇ ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

К.О. Шмельцер[1], М.В. Кормер[2], В.О. Жижич[3], О.Є. Головко[4]

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

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

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

[3]*Жижич Валентина Олексіївна, лаборант кафедри хімічних технологій та інженерії*

[4]*Головко Олена Євгенівна, студентка кафедри хімічних технологій та інженерії*

Авторами вивчені фізико-хімічні характеристики, способи отримання, характер впливу на змерзання вугільної сировини ацетатів, хлоридів лужних та лужно-земельних металів, а також кремнійорганічного полімеру. Досліджено вплив хлоридів, ацетатів та кремнійорганічного полімеру на спікливу здатність вугільних концентратів, яку оцінювали, вимірюючи індекс Рога (RI). Результати показують, що обробка хлоридами і ацетатами не погіршує спікливість вугільних концентратів, введення силіконового полімеру суттєво її підвищує, і ступінь впливу залежить від властивостей вугільної сировини.

***Ключові слова:** вугілля, ацетати металів, змерзання, кремнійорганічні сполуки, спікливість.*

В ході досліджень [1-3] з пошуку найбільш ефективного хімічного профілактичного засобу, що попереджає процес змерзання вугільних концентратів в зимовий період при низьких температурах під час їх транспортування, а також є безпечним для навколишнього середовища і обслуговуючого персоналу вуглепідготовчого і коксового цехів, встановлено, що найбільш перспективним є використання наступних реагентів: хлоридів лужних і лужно-земельних металів [1, 2], ацетатів лужних і лужно-земельних металів [3] і кремнійорганічних сполук [4].

З огляду на те, що хімічний реагент, яким обробляється вугільний концентрат, умовно стає компонентом вугільної шихти, проходячи всі технологічні операції по підготовці до коксування, він може як негативно, так і позитивно впливати на якість вугільної шихти, і, відповідно, коксу.

Було проаналізовано вплив хлоридів, ацетатів та кремнійорганічного полімеру на спікливу здатність вугільних концентратів, яку оцінювали, вимірюючи індекс Рога (RI) – показник, який характеризує спікливу здатність вугілля і визначається за міцністю нелеткого залишку, отриманого при швидкому нагріванні суміші вугілля з інертним матеріалом у встановлених стандартом умовах [5].

Зміни спікливої здатності вугілля можна бачити на гістограмах, наведених на рисунках 1 і 2.

Отримані результати показують, що обробка хлоридами і ацетатами не погіршує спікливість вугільних концентратів. Тоді як введення силіконового полімеру суттєво її підвищує, і ступінь впливу залежить від властивостей вугільної сировини.

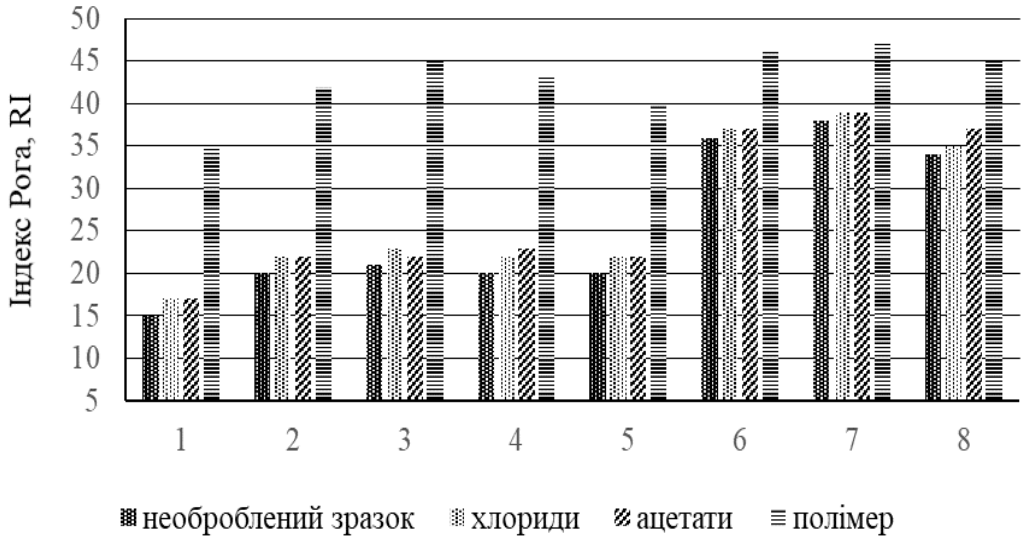


Рис. 1 – Вплив профілактичних реагентів (2,5 % добавки) на спікливу здатність за методом Рога

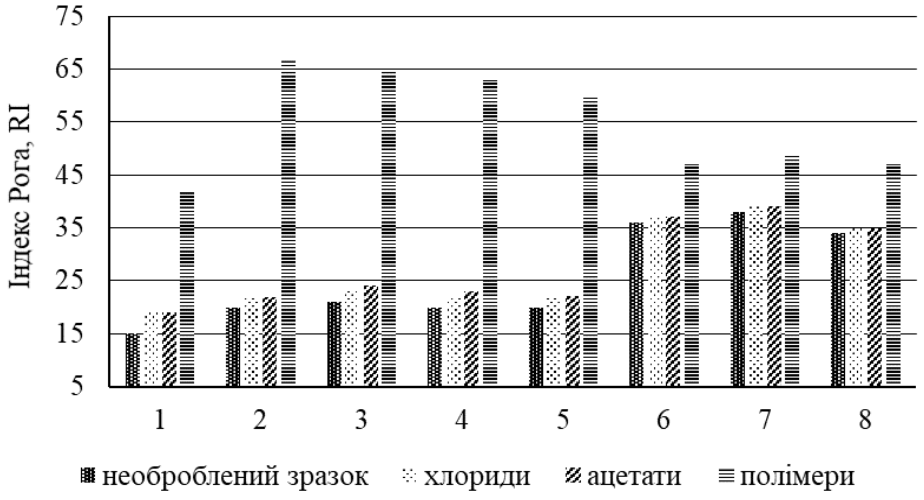


Рис. 2 – Вплив профілактичних реагентів (5 % добавки) на спікливу здатність за методом Рога

Так, індекс Рогу збільшується від 34-38 до 45-47 для добре спікливого вугілля, і від 15-21 до 60-65 для вугілля зниженої спікливості. Можна припустити, ґрунтуючись на висновках А.І. Зеленського, представлених в роботі [6], що введення сполук кремнію в певних концентраціях дозволяє впливати на процеси, що протікають на стадії пластичного стану вугілля.

Обробка профілактичними реагентами дозволяє не лише попереджувати змерзання вугільних концентратів у зимовий період при їх транспортуванні від виробника до коксохімічного заводу, а також зменшити собівартість коксу за рахунок зниження витрат на розморожування (в тепляках) та розвантаження вугілля, зберегти від корозії вагони та устаткування вуглепідготовчих цехів коксохімічних заводів. Необхідно зазначити, що використання зазначених профілактичних реагентів не здійснює негативного впливу на якість вугільних концентратів. Встановлено збільшення спікливої здатності при введенні силіконового полімеру в кількості 2,5 і 5 %. Кремнійорганічні сполуки менш токсичні. Використання кремнійорганічних речовин ефективніше застосування ацетатів та хлоридів металів. Висока активність кремнійорганічних речовин пояснюється їх елементним складом і будовою молекул.

Бібліографічний список

1. Лялюк В.П. Проблемы транспортировки угольных концентратов в период отрицательных температур окружающей среды / А.Д. Учитель, М.В. Кормер, В.П. Лялюк, Е.О. Шмельцер и др. // Кокс и химия. – 2013. – №5. – С.13-19.
2. Кормер М.В. Зависимость температуры смерзания угля от его гранулометрического состава / М.В. Кормер, Е.О. Шмельцер В.П. Лялюк и др. // Кокс и химия. – 2015. – №1. – С.10-15.
3. Шмельцер Е.О. Об использовании солей карбоновых кислот для предотвращения смерзания угля в зимний период / Е.О. Шмельцер, М.В. Кормер, В.П. Лялюк, А.Д. Учитель и др. // Кокс и химия. – 2016. – С.2-7.
4. Патент № 113500 Украина: МПК (2006.01) С09К 3/18 / М.В. Кормер, В.П. Лялюк, Е.О. Шмельцер, И.А. Ляхова, Д.А. Кассим; опубл. 25.01.2017, Бюл. № 2.
5. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 1. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию / Под общ. ред. Л.Н. Борисова, Ю.Г. Шаповалова. – Харьков: Издательский Дом “Инжек”, 2010. – 536 с.

6. Зеленский О.И. Современные направления использования неспекающихся добавок в производстве кокса / О. И. Зеленский // Углехимический журнал. – 2013. – № 3. – С.21-28.

STUDY OF THE EFFECTS OF CHEMICAL REAGENTS TO PREVENT FREEZING COAL RAW MATERIALS ON ITS TECHNOLOGICAL PROPERTIES

E.O. Shmeltser, PhD in technical sciences, M.V. Kormer, PhD in chemical sciences, V.P. Lyaluk, Doctor of Technical Sciences, VA. Zhizhich, laboratory assistant, E.E. Holovko student
(Technology institute of State University of Economics and Technology)

Attention focuses on physicochemical characteristics, methods of production, the impact on the freezing of coal raw materials of acetates, chlorides of alkali and alkaline earth metals and organosilicon polymer. The effect of chlorides, acetates and organosilicon polymer on the sintering capacity of carbon concentrates was investigated, which was evaluated by measuring the Horn Index (RI). The results show that treatment with chlorides and acetates does not impair the sintering nature of coal concentrates, the introduction of silicone polymer significantly increases it, and the degree of exposure depends on the properties of coal.

***Keywords**: coal, freezing point, acetates of metals, freezing, organosilicon polymer, clinkering capacity.*

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ ПИТОМОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ ЯК ПОКАЗНИКА ГОТОВНОСТІ КОКСУ

І.В. Шульга[1], В.В. Владимиренко[2]

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

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

[1]*Шульга Ігор Володимирович, канд. техн. наук, доц., с.н.с., зав. коксовим відділом, e-mail:* ***ko@ukhin.org.ua***

[2]*Владимиренко Владислава Віталіївна, магістрант кафедри ТПНГ та ТП, e-mail: vladislavavladimirenko@gmail.com*

Згідно із зонною теорією твердих тіл залежність питомого електричного опору коксу від кінцевої температури коксування має експоненціальний вигляд. Перед-експоненціальний множник характеризує властивості вихідного вугілля, зокрема його спікливість, вміст мінеральних домішок та їх здатність до утворення вільних носіїв струму (електронів або дірок). Коефіцієнт в показнику ступеня є швидкістю спадання логарифму опору зі збільшенням температури. Ці дві величини можна визначити експериментально. Для кожного складу шихти вони визначають кінцеву температуру коксування, потрібну для формування певної готовності коксу з урахуванням напрямку його використання.

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

Раніше [1] було показано, що формування підвищеної електропровідності коксу, в порівнянні з вихідним вугіллям, відбувається внаслідок термічного крекінгу бічних ланцюгів вугільних макромолекул з наступною поліконденсацією, яка призводить до утворення полі-ароматичних графітоподібних структур.

Зростання кінцевої температури коксування знижує питомий електричний опір отримуваного коксу з одночасним підвищенням його готовності, що суттєво поліпшує практично весь комплекс його споживацьких властивостей [2].

Тому питання формування низького питомого електричного опору коксу викликає не лише теоретичний інтерес, а й має велике практичне значення.

Згідно із зонною теорією твердих тіл Френеля [3], залежність питомого електричного опору отримуваного коксу ρ від кінцевої температури коксування *T* має експоненціальний характер:

$$\rho=\rho_o e^{-aT}.$$

Тут ρ_o – перед-експоненціальний множник, що залежить від природи та властивостей вихідного вугілля, зокрема, його спікливості, яка характеризує здатність матеріалу утворювати за нагріву без доступу повітря міцний матеріал з графітоподібною структурою, а також вмісту мінеральних домішок, який характеризується зольністю матеріалу, та хімічного складу золи, зокрема вмісту в ній хімічних елементів з валентністю, відмінною від чотирьох (валентності вуглецю). Це визначає здатність таких елементів до утворення носіїв струму - переважно дірок (вакансій) за сполучення вуглецю з елементами з меншою валентністю. Множник в показнику ступеня *a* характеризує швидкість спадання логарифму опору зі зростанням температури.

Внаслідок логарифмування записаного рівняння отримуємо:

$$\ln\rho=\ln\rho_o-aT.$$

Це – рівняння прямої в координатах *T*-lnρ. В ньому множник *a* є взятим зі зворотнім знаком кутовим коефіцієнтом прямої, а $\ln\rho_o$ є ординатою точки перетину продовження побудованої за експериментальними даними прямої з віссю ординат. Ці величини можуть бути визначені шляхом обробки експериментальних результатів, наприклад, методом найменших квадратів [4].

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

Однак слід мати на увазі, що на величину питомого електричного опору засипки коксу суттєвий вплив справляє також порозність матеріалу, тобто об’ємна частка заповнених повітрям порожнин в засипці. Величина порозності залежить від ситового складу коксу. Для виключення впливу цього фактору, який досить важко врахувати, слід визначати питомий електричний опір за однакових умов, що досягаються достатньо тонким подрібненням матеріалу з реалізацією практично всіх тріщин. Саме такі умови передбачені діючим стандартом, згідно з яким для отримання зіставних результатів питомий електричний опір визначають для порошку коксу [5].

Для виявлення впливу вмісту та природи мінеральних речовин слід також виключити вплив спікливості. На нашу думку, цього можна досягти, взявши для дослідів вже спечений матеріал – наприклад, пів-коксовий залишок (т. зв. «корольок») від визначення пластометричних показників вугілля [6]. Щоб повністю виключити вплив спікливості, цей залишок слід попередньо

подрібнити до крупності, потрібної для визначення питомого електричного опору коксового порошку.

Нагрів залишку до різних кінцевих температур (700-1100 °С) дозволить впорядкувати структуру матеріалу внаслідок здійснення полі-конденсаційних процесів незалежно від спікливості вихідного матеріалу. За таких умов вплив на величину питомого опору справлятимуть лише кінцева температура нагріву, а також кількість і склад мінеральної частини.

Реалізація пропонованого експерименту дозволить окремо визначити вплив різних чинників (спікливість вихідного вугілля, кількість та склад його мінеральної частини, кінцева температура коксування) на величину питомого електричного опору отримуваного коксу. Практичне значення отриманих результатів полягатиме у визначенні кінцевої температури коксування, потрібної для формування певної готовності коксу та величини його питомого електричного опору з урахуванням напрямку його використання.

Бібліографічний список

1. Шульга І.В., Владимиренко В.В. Питомий електричний опір як показник готовності коксу //Сучасні технології переробки пальних копалин. Тези доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції. – Харків: НТУ «ХПІ» - ДП «УХІН» - ПСНЦ НАНУ та МОН України, 2019. С. 64.

2. Филатов Ю.В., Ковалев Е.Т., Шульга И.В. и др. Теория и практика производства и применения доменного кокса улучшенного качества. – К.: Наукова думка, 2011. – 128 с.

3. Савельев И.В. Курс общей физики. В 5 т. Т. 5. Квантовая оптика. Атомная физика. Физика твердого тела. Физика атомного ядра и элементарных частиц – М.: Лань, 2011. – 380 с.

4. Барский В.Д., Коган Л.А. Практический математико-статистический анализ в коксохимии. – М.: Металлургия, 1977. – 268 с.

5. ДСТУ 8831:2019. Кокс. Метод визначення питомого електричного опору порошку коксу кам’яновугільного. – К.: ДП УкрНДНЦ, 2019. – 18 с.

6. ДСТУ 7722:2015. Вугілля кам’яне. Метод визначення пластометричних показників. – К.: ДП «УкрНДНЦ», 2015. – 21 с.

THEORETICAL BASIS OF SPECIFIC ELECTRICAL RESISTANCE DETERMINATION METHOD IMPROVEMENT AS AN INDICATION OF COKE READY

I.V. Shulga, PhD in technical sciences (SE “UKhIN”), V.V. Vladymyrenko, undergraduate (NTU “KhPI”)

According to the total theory of solids, the dependence of coke specific electrical resistance on the final coking temperature is exponential. The pre-exponential multiplier characterizes the properties of the source coal, in particular its sintering, the content of mineral impurities and their ability to form free carriers (electrons or holes). The coefficient in the exponent is the rate of decline of the resistance log with increasing temperature. These two values can be determined experimentally. For each coal blend they determine the final coking temperature required to form a certain readiness of coke, taking into account the direction of its use.

Keywords: *coal coke, electrical resistivity, coke availability, final coking temperature*

СЕКЦІЯ ІІ
НАФТОПЕРЕРОБКА І НАФТОХІМІЯ, ХІМОТОЛОГІЯ ПАЛЬНО-МАСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК: 544.653.1

BASICS OF CONTROLLED OXIDATION OF DIMETHYL SULFOXIDE AS A SIDE-COMPONENT OF PETROLEUM MINERAL OIL

ABDULHADI SAIF ALI, A.G. TULSKA, D.E. CHIZHIKOV

Abdulhadi Saif Ali – National technical university "Kharkiv polytechnic institute", post-graduate student; Kharkiv, Ukraine; e-mail: abdulhadi.ali@khpi.edu.ua
*Alona Gennadiivna Tulska –National technical university "Kharkiv polytechnic institute", PhD, associate professor; Kharkiv, Ukraine; ORCID: https://orcid.org/**0000-0003-3982-6996**; e-mail: alona.tulska@khpi.edu.ua*
Dmytro Eduardovich Chizhikov - Alona Gennadiivna Tulska –National technical university "Kharkiv polytechnic institute", student; Kharkiv, Ukraine

***Keywords**: dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone, methane sulfonic acid, controlled synthesis, platinum electrode, oxygen release, peroxide radicals, ultimate current*

Petroleum base oils (petroleum mineral oils) are manufactured from crude oils by vacuum distillation to produce several distillates and a residual oil that are then further refined. Aromatics including alkylated polycyclic aromatic compounds (PAC) are undesirable constituents of base oils because they are deleterious to product performance and are potentially carcinogenic. Three short-term, non-animal assays all involving extraction of oil with dimethylsulfoxide (DMSO) have been validated for predicting potential carcinogenic activity of petroleum base oils.

On the other hand, dimethyl sulfoxide is a feedstock for a large number of organic substances syntheses. Nowadays research is considerably focused on the production of general products of dimethyl sulfoxide oxidation - dimethyl sulfone and methane sulfonic acid. Dimethyl sulfone is well-known as a food supplement for the treating and strengthening of human joints and ligaments. dimethyl sulfone is basically synthesized by oxidation of dimethyl sulfoxide in hot 30% hydrogen peroxide in glacial acetic acid. Synthesis is accompanied by significant losses of hydrogen peroxide, the target product has to be significantly purified. It becomes possible to control the synthesis of pure dimethyl sulfone and methane sulfonic acid when using the electrochemical method of oxidation of dimethyl sulfoxide in its aqueous solution with chemically resistant anode and high overvoltage of oxygen reaction Controlled synthesis is relevant because sulfur tends to change the oxidation rate. Study of kinetics of anodic processes at platinum electrode was performed in the dimethyl sulfoxide concentration range about 1.0…4.0 $mol \cdot dm^{-3}$. Current raise was observed at potentials that are more positive than 1.3…1.4 V. This potential range corresponds to oxygen release. Dissolved sulfuric acid (0.2 $mol \cdot dm^{-3}$) was added in order to inhibit the oxygen release and achieve the potential for the formation of peroxide radicals in aqueous solutions of dimethyl sulfoxide. It is known that sulfate

ions are adsorbed on the surface of the platinum anode, displacing molecules of protonated water. This allows to shift the potentials and increase of the electrolysis current in 0.2 mol·dm^{-3} H_2SO_4 to 1.7…1.9 V. It indicates the processes of formation of peroxide radicals on the surface of the platinum anode. Further shift of the anode potential into more positive area than 2.00…2.05 V leads to a rapid increase in current density. At such potentials, dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfone are oxidized to methane sulfonic acid with a parallel oxygen and hydrogen peroxide release. Current-voltage study has shown that the oxidation of dimethyl sulfoxide in aqueous solutions runs through the formation of dimethyl sulfone. When conducting electrochemical synthesis with control of the anode potential, it is possible to produce dimethyl sulfone without further oxidation to methane sulfonic acid. The addition of 0.2 mol·dm^{-3} H_2SO_4 to aqueous dimethyl sulfoxide solutions inhibits oxygen release and intensifies oxidation of dipole dimethyl sulfoxide molecules adsorbed on the platinum surface. The influence of adsorption processes on the kinetics of anode processes at the platinum anode in aqueous solutions of dimethyl sulfoxide at high anode potentials has been studied.

REFERENCES

1. Nejland O.Ya. Organy`cheskaya xy`my`ya: uchebny`k dlya xy`m. specz. vuzov. – M.: Vysh. shk., 1990. – 751 s.
2. Walsh Frank C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueousmethanesulfonic acid / Frank C.Walsh, Carlos Ponce de León // Surface and Coatings Technology. – 2014. – V 259. – № 11. – P. 676 – 697.
3. Bilous T.A., Tul`s`ka A.G., Shaxin I.X., Samojlenko S.O. Obg`runtuvannya vy`boru promotoriv utvorennya perokso-grup dlya elektroximichnogo sy`ntezu peroksy`ocztovoyi ky`sloty`. Visny`k NTU «XPI». Seriya: Ximiya, ximichna texnologiya ta ekologiya, 2018. – № 39 (1315). – S. 14-18.
4. Bilous T.A, Tul`s`ky`j G.G., Matrunchy`k O.L. Obg`runtuvannya skladu elektrolitu dlya elektroximichnogo sy`ntezu peroksy`ocztovoyi ky`sloty`. Visny`k NTU «XPI». Seriya: Ximiya, ximichna texnologiya ta ekologiya, 2017. № 49 (1270). S. 10−14.
5. Kravchenko K. M., Pavlov B. V., Tul`s`ky`j G. G. Sumishheni anodni procesy` u rozchy`nax sul`fatnoyi ky`sloty` // Visny`k NTU «XPI». − Seriya: Novi rishennya v suchasny`x texnologiyax. − X.: NTU «XPI». − 2020. − № 4 (6). − S. 99 − 106.

УДК 665.6

OBTAINING PROCESS FUEL FROM HEAVY OIL RESIDUES

El Mir Yamen.[1], Сінкевич І.В.[2]

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

1. El Mir Yamen post-graduate student of the department of oil, gas and solid fuel refining technologies. e-mail: yamen.elmir@gmail.com

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

***Key words**: oil residues, thermal cracking, catalytic cracking, hydrocracking.*

A significant part of the extracted natural materials during subsequent processing ends up in production waste. Utilization of waste and by-products of

production provides direct cost savings for the growth of primary raw materials, expanding the export opportunities (reducing imports) of natural raw materials.

An increase in the depth of oil refining in order to obtain an additional amount of light fractions in comparison with the potential is achieved by introducing secondary processes for processing heavy oil fractions (thermal cracking, catalytic cracking, hydrocracking, etc.) into the refinery scheme [1]. These processes have been introduced and are actively used at oil refineries. However, the problem of utilization of the heaviest products (tar, heavy catalytic gas oils, etc.) remaining after primary and secondary processes remains. Their traditional processing into boiler fuel is rapidly losing its relevance due to the widespread gasification of power plants [2]. Another relatively large consumer of heavy oil residues - bitumen production - is characterized by a seasonal mode of operation, which also does not sufficiently solve the indicated problem. In connection with the above, increasing the efficiency of processing heavy oil residues into light oil products and raw materials of the main organic and petrochemical synthesis is a very urgent task.

Currently, there is no shortage of technical solutions for the processing of heavy sour oil residues in the world oil refining industry, but most of these solutions require significant capital investments. Therefore, the efforts of many researchers today are aimed at finding methods to increase the efficiency of processes that are already in widespread use, such as coking and visbreaking [3]. To intensify the processes of thermal destruction, oil raw materials are subjected to activation using an arsenal of physical and chemical methods. Thus, the use of various chemical additives makes it possible to take into account the characteristics of raw materials from the point of view of intermolecular interactions and thereby influence the rate and direction of chemical transformations in the system.

Along with the development of hydrogenation methods for processing heavy oil residues in modern oil refining, thermodestructive processes remain relevant: thermal cracking, visbreaking, and coking. The use in such processes of additives of chemical compounds that perform the functions of oxidizing agents / reducing agents, initiators / inhibitors of free radical processes, compensators of paramagnetic centers, regulators of phase transitions in a dispersed system, etc., makes it possible to have a significant effect on the mode and results of thermodestructive processing. petroleum feedstock, leading to an increase in the yield of light distillates and vacuum gas oils and a decrease in coke formation. At the same time, for the introduction of successful promoting compositions into the industry, no significant changes in the technological scheme and equipment design are required. Therefore, studies aimed at the development of effective methods for the chemical activation of the processes of processing heavy oil residues are very promising.

Бібліографічний список

1. Jackson, K. M. HPIN Construction / K. M. Jackson // Hydrocarbon Processing. – 2006. – Vol. 85, № 3. – P. 33–38.

2. Zuideveld, P. New methods upgrade refinery residuals into lighter products / P. Zuideveld, J. Wolff // Hydrocarbon Processing. – 2006. – Vol. 85, № 2. – P. 73–79.

3. Гареев, Р. Г. Висбрекинг: теория и практика / Р. Г. Гареев // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 5. – С. 3–7..

OBTAINING POLYMER-CONTAINING BITUMEN

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

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

The scientific and technical literature along with refineries technological structure has been analyzed from the heavy petroleum residue utilization viewpoint. It has been determined that the necessity of reduction of high-viscosity sour ash-rich residual fuel oil output exists. The combination of thermal decomposition, hydrogenolysis, and gasification of heavy residues has been shown to be proposed to solve the above problem. The visbreaking process upgrading expediency has been proved from the point of view of Belarusian refineries technological structure. The heavy oil fraction thermolysis intensification has been shown to be possible due to the use of activating additives of chemical compounds.

Keywords: *oil residues, thermal cracking, catalytic cracking, hydrocracking.*

УДК 665.73-026.782:662.6

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОБЛЕМИ ЕМІСІЇ ВУГЛЕВОДНІВ ІЗ ГОРИЗОНТАЛЬНИХ РЕЗЕРВУАРІВ МЕТОДОМ ІСІКАВИ

Бойченко С. В., д.т.н., професор., Калмикова Н. Г., аспірант.
Національний авіаційний університет, м. Київ, Україна

Науково-прикладним завданням цієї праці є створення теоретичних засад для удосконалення методології прогнозування втрат бензинів від випаровування та їх мінімізації під час виконання різних технологічних операцій. Методом цього дослідження було обрано причинно-наслідковий аналіз за методом «Діаграма Ісікави», графічний спосіб дослідження та визначення найбільш суттєвих причинно-наслідкових взаємозв'язків між чинниками (факторами) та наслідками емісії вуглеводнів і втрат бензинів у горизонтальних резервуарах.

Ключові слова: *бензин, горизонтальні резервуари, емісія вуглеводнів, діаграма Ісікави.*

Підвищення європейських вимог до якості моторних палив під час використання та до норм викидів пари (емісії вуглеводнів) в атмосферу спричинили актуальність науково-прикладного завдання мінімізації втрат нафтопродуктів від випаровування. Гіпотезу цієї праці ми сформулювали таким чином: вивчення впливу причин, факторів, джерел на процес емісії вуглеводнів із горизонтальних резервуарів дозволить удосконалити технології обліку емісії компонентів бензинів, оптимізувати та підвищити ефективність технологічних операцій, економити цінну вуглеводневу сировину та мінімізувати техногенний вплив на довкілля.

Для дослідження проблеми емісії вуглеводнів із горизонтальних резервуарів, виявлення та вивчення впливу сукупності причин, факторів, джерел, їх наслідків було використано метод Ісікави [1,2,3,4], що представлено у вигляді причинно-наслідкових зв'язків. Алгоритм побудови причинно-наслідкової діаграми зв'язків передбачав формулювання проблеми для її вирішення.

На рис. 1 представлено отриману нами сукупність чинників впливу на процес емісії вуглеводнів із горизонтальних резервуарів.

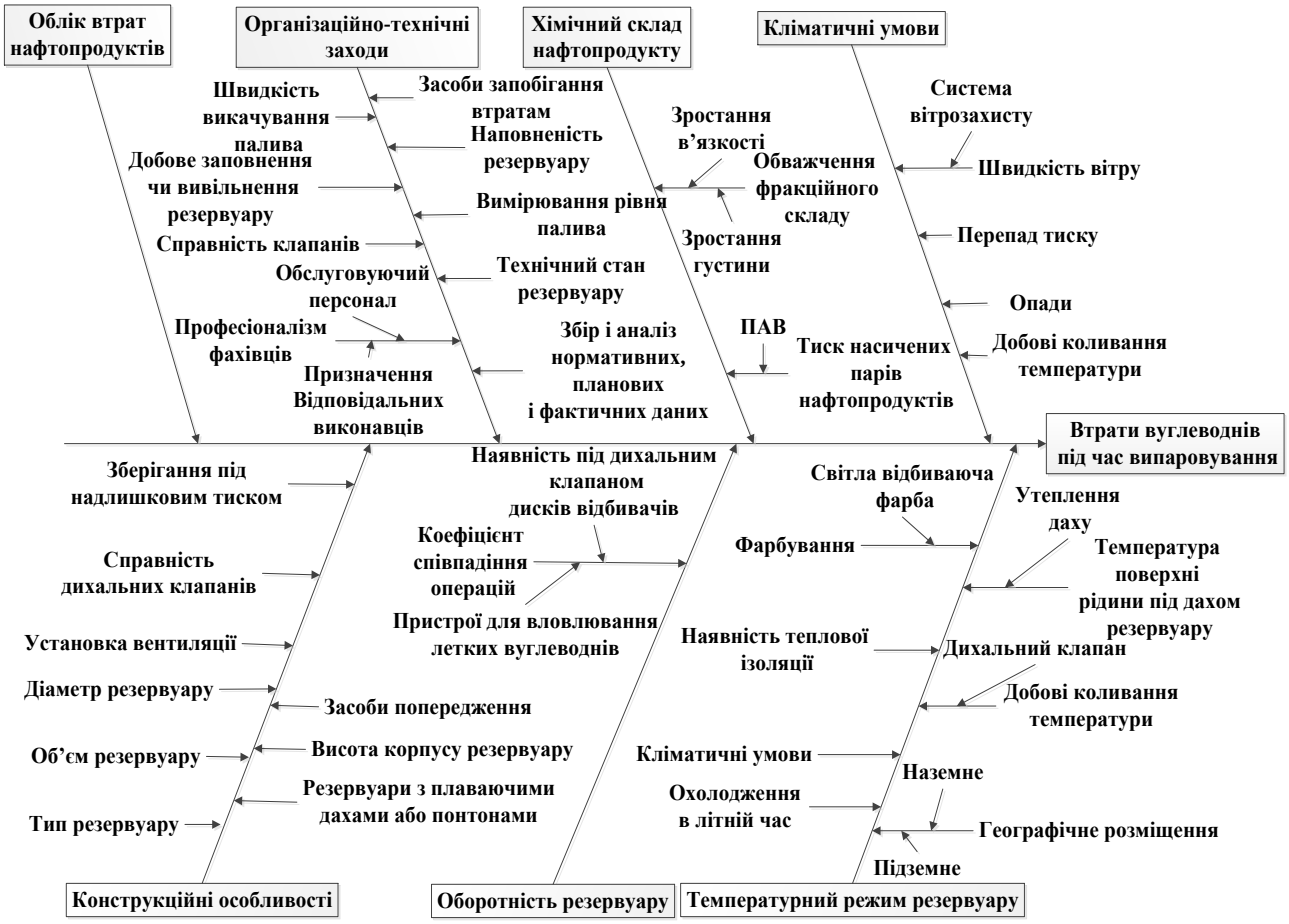


Рис. 1. Причинно-наслідкова діаграма емісії вуглеводнів із горизонтальних резервуарів.

Деталізація причинно-наслідкової діаграми зв'язків дозволила встановити найбільш вагомі і проблемні чинники, фактори, джерела, що впливають на процес емісії вуглеводнів із горизонтальних резервуарів, виявити негативні наслідки втрат бензинів та спрогнозувати методи та засоби мінімізації та попередження випаровування вуглеводнів.

Причинно-наслідковий аналіз за методом Ісікави дозволив встановити та систематизувати основні фактори, що найбільше впливають на величину втрат під час випаровування бензинів, а саме: температура навколишнього середовища; тиск насиченої пари нафтопродукту; швидкість вітру; температурний режим резервуару; тип резервуару; нафтопродукт, що зберігається (бензини мають у своєму складі найбільшу кількість легких вуглеводнів); колір фарби резервуару; об'єм резервуару; оборотність резервуару; ефект місця знаходження; кровельна арматура; справність дихальних клапанів; наявність чи відсутність засобів попередження втратам.

Основними джерелами втрат нафтопродуктів під час технологічних операцій є викиди пари палив при великих та малих «диханнях», вентиляції

газового простору, неякісного стану ущільнень технологічного обладнання, порушення правил відвантаження - наповнення палив, недотримання строків регламентних робіт резервуарного парку (корозія резервуарної поверхні, «відпотіння», дефекти зварювальних швів тощо). У резервуарних парках втрати від випаровування (природні втрати) досягають 75% всіх втрат нафтопродуктів [5].

Основними технологічними операціями з резервуарами горизонтальними сталевими (РГС) є відвантаження, приймання, зберігання та перекачування. Під час перекачування у бензині змінюється температура та густина через те, що температура бензину в резервуарі та того, що перекачується можуть відрізнятися.

При відвантаженні зменшується рівень бензину, температура, тиск насиченої пари в газовому просторі (ГП) резервуара. У процесі викачування бензину із резервуара проходить процес всмоктування повітря та додаткове випаровування легких вуглеводнів, що супроводжується зростанням тиску до величини, на яку налаштовано дихальний клапан (ДК). Якщо тиск у ГП перевищить налаштування ДК, виникне «зворотний видих». Зберігання бензину супроводжується зміною температури, густини, рівня, тиску в ГП. Рівень бензину в резервуарі під час зберігання змінюється через випаровування легких вуглеводнів, зміну густини та температури. Густина змінюється внаслідок випаровування легких вуглеводнів та денного коливання температури. Температура бензину змінюється через денне коливання температури. При збільшенні тиску в ГП до тиску, на який налаштовано ДК, виникає викид легких вуглеводнів - протікає «мале дихання». Під час приймання в бензині змінюється температура (бензин, що закачується, змішується із залишком у резервуарі). Кількість витисненої пароповітряної суміші (ППС) у даному випадку та концентрація легких вуглеводнів у ній буде визначатися закритим чи відкритим струменем - протікає заповнення. У випадку заповнення відкритим струменем спостерігається більша турбулізація поверхні та інтенсифікація процесу випаровування, отже, збільшення концентрації легких вуглеводнів у ППС, що витискається. При заповненні закритим струменем до турбулізації схильні внутрішні шари рідини, а випаровування з поверхні менш інтенсивне [6].

Основними наслідками, виявленими нами за методом Ісікави є наслідки економічного, екологічного та технологічного характеру:

1. Втрати від випаровування призводять до погіршення експлуатаційних властивостей нафтопродуктів, а саме: пускових і антидетонаційних [7].
2. Втрати від випаровування призводять до економічних збитків [8].
3. Емісія летких вуглеводнів чинить значний вплив на якість довкілля. Не менш актуальною проблемою на сьогодні є забруднення атмосферного повітря токсичними речовинами внаслідок випаровування нафтопродуктів, що ставить під загрозу екологічну рівновагу та здоров’я людини, завдає матеріального збитку та значно скорочується технічний ресурс двигуна транспортного засобу [9].

Висновки

Причинно-наслідковий аналіз з використанням методу Ісікави дозволив виявити взаємозв'язки між різними факторами, вивчити причини, систематизувати джерела та їх вплив на процес емісії вуглеводнів із горизонтальних резервуарів. Ми вважаємо, що системний аналіз причин і наслідків дозволить удосконалити технології обліку емісії компонентів бензинів, оптимізувати та підвищити ефективність технологічних операцій, а також економити цінну вуглеводневу сировину та мінімізувати техногенний вплив на довкілля. Цей висновок є безпосереднім підтвердженням нашої гіпотези.

Перелік посилань

1. Федюкін В. К. Управління якістю процесів. Спб.:Питер, 2005. 202 с.
2. Ісікава К. Японські методи управління якістю / Сокр.пер. с англ. / Під ред. Гличева А. В. М: Економіка, 1988. 214 с.
3. Ishikawa K. What is Total Quality Control The Japanese Way. London, Prentice Hall, 1985.
4. Ishikawa K. Guide to Quality Control. Tokyo, Asian Produktivity Organization, 1976.
5. Бойченко С. В. Раціональне використання вуглеводневих палив: монографія. Київ: НАУ, 2001. 216 с.
6. Бойченко С. В., Шутко В. М., Чернобаєва Н. А. Визначеня факторів, що впливають на величину втрат легких вуглеводнів від випаровування з бензинів у резервуарах сталевих. *Наукоємні технології*. 2014. №2. С. 236-239.
7. Бойченко С. В., Іванов С. В., Федорович Л. А., Черняк Л. М. Взаємозв'язок втрат від випаровування та кондиційності бензину. *Вісник НАУ*. №4. 2004. С. 151-154
8. Матвєєва О. Л. Еколого-економічна оцінка діяльності підприємств авіапаливозабезпечення. *Вісник НАУ.* 2001. №3. С. 178-181.
9. Топчій Р. І., Іванченко О. В., П'янков А. А., Греков В. П. Шляхи зниження втрат бензину та підвищення пожежної й екологічної безпеки на складах та пунктах заправки паливними матеріалами. *Вісник Донецької академії автомобільного транспорту*. 2013. №2. С. 58-64.

INVESTIGATION OF THE PROBLEM OF HYDROCARBON EMISSIONS FROM HORIZONTAL TANKS BY THE ISIKAVA METHOD

Boichenko SV, DoctorofTechnicalSciences, Professor, Kalmykova NG, graduatestudent.
NationalAviationUniversity, Kyiv, Ukraine

The scientific and applied task of this work is to create theoretical foundations for improving the methodology for predicting the loss of gasoline from evaporation and their minimization during the performance of various technological operations. The method of this study was chosen causal analysis by the method of "Isikavi Diagram", a graphical method of research and determination of significant causal interactions of users between factors (factors) and the consequences of hydrocarbon emissions and gasoline losses in horizontal tanks.

Key words: *gasoline, horizontal tanks, hydrocarbon emissions, Isikavi diagram.*

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЗУТУ МАРКИ М40

Л.С. Головчук[1], О.В. Богоявленська[2]
Національниу технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»), 60002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

[1] *Головчук Лілія Станіславівна, студентка групи ХТ-317 НТУ «ХПІ», e-mail:* ***lilya.golovchuk@gmail.com***
[2] *Богоявленська Олена Володимирівна, канд. техн.. наук, доц., НТУ «ХПІ», e-mail:* ***evbsob@gmail.com***

Досліджено фізико-хімічні властивості проби мазуту марки М40 та за стандартними методами визначення технічних характеристик: густина, в'язкість умовна, зольність, масова доля механічних домішок , води, сірки, температура спалаху у відкритому тиглі, температура застигання, зольність. Проведено порівняння отриманих значень показників з стандартними. Запропоновано методику зменшення вмісту води.
Ключові слова: *вологовміст, в'язкість, густина, домішки, зольність, мазут, спалах.*

Мазут є основним видом рідкого палива, яке отримують з нафти. Мазут марки М40 призначений для використання у транспортних засобах, стаціонарних котельнях, технологічних установках. Експлуатаційні характеристики мазуту визначаються в умовах зберігання, транспортування та використання.

Зокрема, в'язкість визначає зливні та наливні операції, умови транспортування, ефективність роботи обладнання.

Вміст сірки у мазуті визначається характеристиками нафти, з якої його отримують. В остаточних фракціях сірка не є активною, однак наявність оксиду сірки у димових газах підвищує температуру початку конденсації газа та сприяє утворенню крапель сульфатної кислоти на поверхнях котла.

Показник зольності характеризує вміст солей металів у паливі. Чим вище значення зольності, тим меншою є тепловіддача при згорянні палива.

Температура застигання характеризує умови зберігання та перекачки палива та залежить від якості нафти та способу отримання палива.

Густина мазуту хоча і не є нормативним показником, однак визначає якість палива та визначає спроможність до відстоювання води, яка може потрапляти у мазут при його морському транспортуванні, при нагріванні з використанням сухого пару.

Результати дослідження експлуатаційних характеристик мазуту наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Показник	Стандартизоване значення показника	Експериментальне значення показника
Густина при 20°С, кг/м^3, не нормується, визначення обв'язкове	-	818
Масова доля води, % на більше	1,0	3,6
Зольність, % не більше	0,04-0,12	0,25
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С, не нижче	90	78
Масова доля сірки, % не більше	0,5-3,5	0,71

Порівняння отриманих значень показників мазуту з стандартними віявило підвищений вміст вологи майже в чотири рази, що може призвести до зниження

теплоти спалювання мазуту та нерівномірності згоряння у топочній камері. У теперішній час найбільш ефективним методом використання обводненного мазуту є використання у якості палива спеціально приготовлених водо-мазутних емульсій як нового виду синтетичного рідкого палива, яке відрізняється від мазуту за фізико-хімічними властивостями та особливостями вигоряння.

Бібліографічний список

1. Анисимов И.Г., Бадыштова К.М., Бнатов С.А. и др. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости / И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Бнатов и др. – М:, Издательский центр «Техинформ». 1999. – 596 с.
2. Адамов В.А. Сжигание мазута в топках котлов / В.А. Адамов. – М: Недра. 1989. – 304 с.
3. Аверин А.А., Кудрявцев Н.Ю., Усов А.В. Образование серного ангидрида в дымовых газах паровых котлов при сжигании сернистого мазута / А.А. Аверин, Н.Ю. Кудрявцев, А.В. Усов. – Теплоєнергетика.– 1993. – №1. – с. 66-70.

PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF M40 FUEL OIL

L.S. Golovchuk[1] student of XT-317 group, NTU «KhPI», O.V. Bogoyavlenskaya[2] Ph.D. Tech. of Sciences, docent NTU «KhPI»,
National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute» (NTU «KhPI»),
60002, Kharkiv, street Kirpychova, 2, Ukraine

Physico-chemical properties of M40 fuel oil sample and standard methods for determining technical characteristics were studied: density, conditional viscosity, ash content, mass fraction of mechanical impurities, water, sulfur, flash point in open crucible, solidification temperature, ash content. The obtained values of indicators are compared with standard ones. A method of reducing the water content is proposed.

Key words: *moisture content, viscosity, density, impurities, ash content, fuel oil, flash.*

УДК 665.637.8

ПОРІВНЯННЯ ОКИСНЕНОГО ТА ЗАЛИШКОВОГО БІТУМІВ ЗА ЇХ СТІЙКІСТЮ ДО СТАРІННЯ

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

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

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

[2] Гринишин Олег Богданович, док. техн. наук, проф. кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, e-mail: ***ogrynyshyn@ukr.net***

[3] Хлібишин Юрій Ярославович, канд. техн. наук, доц. кафедри технології органічних продуктів, e-mail: ***yurii.y.khlibyshyn@lpnu.ua***

Проведено порівняння особливостей старіння окисненого та залишкового нафтових бітумів, одержаних із нафт українських родовищ. Процес старіння здійснювався в тонкій плівці, товщиною 2 мм, за температури 163°С при дії на неї атмосферного кисню протягом 5-ти та 10-ти годин. При порівнянні основних характеристик зістареного та вихідного зразків бітуму різного походження вдалось дослідити зміни, які відбуваються під час старіння та проаналізувати особливості їх протікання у кожному зі зразків.

Ключові слова: *старіння бітуму, залишковий бітум, окиснений бітум, окиснення гудрону, технологічне старіння, експлуатаційне старіння, дорожнє покриття.*

Встановлено, що найперші втрати бітумом своїх властивостей відбуваються ще на стадії виготовлення продукту, більшою чи меншою мірою, в залежності від технологій його виробництва. З цієї причини, саме технологіям варто приділити особливу увагу, порівнюючи вплив способу одержання бітуму на схильність в'яжучого до старіння.

Найбільш розповсюдженим способом одержання бітуму з нафтової сировини в Україні є метод окисного дегідрування, згідно якого, сировиною для одержання в'яжучого є відходи переробки нафти та гудрони. Одержані в такий спосіб бітуми не мають такої високої якості, як скажімо, залишкові, проте все ж саме окиснені бітуми характеризуються термостабільністю, еластичністю та довговічністю, що не поступається природнім бітумам [1,2]. В свою чергу, виробництво залишкових бітумів із сировини, що має високий вміст асфальто-смолистих сполук, які входять до складу високосмолистої, багатої на сірку, нафти надає їм ряд переваг над окисненими. Залишкові бітуми характеризуються більшою пластичністю та хорошими адгезійними властивостями, сприяють забезпеченню підвищеної гідрофобності асфальтобетонів та збільшують тривалість служби дорожнього покриття [3].

Під час проведення досліджень встановлено, що у обох зразках бітуму спостерігається стрімке погіршення їх властивостей внаслідок процесів старіння. Серед основних – різке падіння глибини проникності голки: на 55,5% для окисненого зразка та на 26% – для залишкового, а також зростання температури розм'якшення на 22,5% та 24,5% для окисненого та залишкового бітумів відповідно. Різко погіршуються пластичні властивості окисненого бітуму, дуктильність якого знижується більш ніж на 90%. З іншого боку, пластичність залишкового зразка залишається на дуже високому рівні та не зменшується навіть після 10-ти годинного старіння. З огляду на індекс пенетрації, який для залишкового бітуму є вищим, можна також стверджувати, що даний бітум володіє кращою теплостійкістю [4].

Таким чином, описані характеристики демонструють, що процеси старіння, які протікають у залишковому бітумі є менш інтенсивними за зміни, що супроводжують окиснений зразок, однак, обидва бітуми вже після кількох годин зістарювання втрачають свої марочні характеристики.

Бібліографічний список

1. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: **https://mplast.by/novosti/2018-03-27-kak-delayut-bitum/**

2. Домокеев А.Г. Строительные материалы. / Домокеев А.Г. // Высшая школа, Москва. – 1989. .

3. Суховило Н.П. Особенности структуры и свойств дорожных битумов, полученных по различным технологиям. / Суховило Н.П., Ткачев С.М. // Вестник Полоцкого Государственного Университета. Серия В. – 2016. – № 3. – С. 153-159.

4. Донченко М.І. Особливості старіння окисненого нафтового бітуму марки БНД 60/90 ПАТ «Укртатнафта». / Донченко М.І., Гринишин О.Б., Кочубей В.В., Хлібишин Ю.Я. // Chemistry, Technology and Application of Substances. – 2020. – Vol.3, No.1. – P. 83-89.

COMPARISON OF OXIDIZED AND RESIDUAL BITUMENS BY THEIR RESISTANCE TO AGING

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

The peculiarities of aging of oxidized and residual oil bitumens obtained from oils of Ukrainian fields are compared. The aging process was carried out in a thin film, 2 mm thick, at a temperature of 163°C under the action of atmospheric oxygen for 5 and 10 hours. By comparing the main characteristics of aged and original bitumen samples of different origins, it was possible to investigate the changes that occur during aging and analyze the features of their course in each of the samples.

***Keywords**: bitumen aging, residual bitumen, oxidized bitumen, tar oxidation, technological aging, service aging, road surface.*

УДК 621.791.75

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИДІЛЕННЯ ВОДНЮ МЕТОДОМ АНОДНО-ІСКРОВОГО ОКСИДУВАННЯ

О.О. Калініченко[1], К.В. Роєнко[2]

Державний вищий начальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет» 49005, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 8, Україна

[1] *Калініченко Олег Олександрович, канд. техн. наук, e-mail:* ***kalinichenkooleg1@gmail.com***

[2] *Роєнко Катерина Володимирівна, канд. техн. наук, e-mail:* ***katia_i@i.ua***

*Розглянуто процес виділення газу при плазмово-електролітичному оксидуванні алюмінію. Встановлено, що склад газу включає в себе водень і кисень, із співвідношенням 1.6 - 1.8 при густині струму 1000-3000 А*м$^{-2}$. Доля анодного водню склала (1.17 - 1.38)% в загальному об'ємі всього водню, що виділяється в процесі плазмово-електролітичного оксидування з обох електродів. Розглянуті гіпотетичні реакції, що відповідають за утворення водню в анодному газі.*

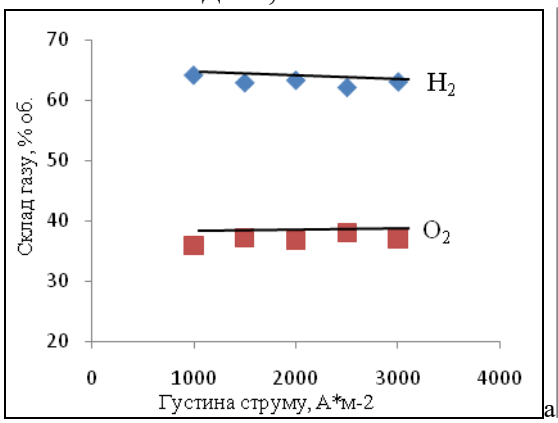
***Ключові слова:** плазмово-електролітичне оксидування, водень, кисень, газ.*

Водень - це найпоширеніший елемент на Землі, який можна використовувати як енергоносій, так і як основне джерело енергії. Він має вищу енергоємність, ніж природний газ і може замінити викопні джерела енергії. Використання водню як палива замість газу, нафти та вугілля може не лише позитивно вплинути на екологію та економічне зростання нашої держави, але і на її енергетичну безпеку [1, 2].

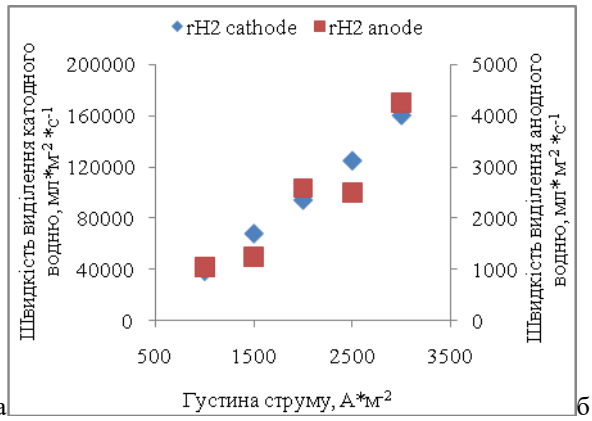
В Україні водень можна застосовувати фактично у всіх ключових галузях економіки: у паливно-енергетичній - замість природного газу, в металургії - замість вугілля, в нафтопереробній - для отримання палива з важкої високосірчаної сировини та для роботи установок гідрознесірчення, гідрокрекінгу дистилятів, гідроочищення, ізомеризації, виробництв мастильних матеріалів тощо. Використання водню не просто скоротило б викиди CO_2, а й суттєво заощадило кошти, оскільки суміш природного газу і водню більш енергоємна, ніж звичайний газ [3, 4].

Анодно-іскрове оксидування – процес отримання оксидних покриттів на сплавах алюмінію, титану, магнію. Електролітами слугують водні розчини солей (лужні метали, силікати), а оксидні покриття проявляють гарні захисні, антикорозійні, біомедицинські, декоративні властивості [5]. Побічним продуктом є анодний газ, що за своїм складом містить близько 65% водню і 35% кисню. Цей газ було зібрано та досліджено.

Анодом служив дріт зі сплаву алюмінію 1199 (ENAW-1199). В якості електроліту використовували розчин КОН кваліфікації ХЧ. Процес вели на позитивних імпульсах в режимі однонапівперіодного випрямлення (частота 50 Гц) при середній густині струму (Iav) 1000, 2000 і 3000 А*м$^{-2}$. Ванну охолоджували проточною водою і льодом, щоб температура електроліту не перевищувала 17°С. Тривалість процесу становила 10 хвилин. Після електролізу зразки промивали дистильованою водою і сушили на повітрі. Анодний газ збирали в дві бюретки об'ємом 100 мл, з'єднані між собою газовим пікнометром. Одна з бюреток була припаяна до воронки, під отвором якої знаходився анод. Перед початком процесу вся система заповнювалася електролітом. Газ виділявся з поверхні анода, заповнював воронки і пікнометр, витісняючи електроліт. Таким чином, за обсягом витісненого електроліту визначали обсяг отриманого газу з урахуванням температури газу в пікнометрі і атмосферному тиску. Катод був розташований над робочим електродом таким чином, щоб водень, що виділяється на його поверхні, не потрапляв в систему збору анодного газу. По завершенню процесу газовий пікнометр відокремлювали від системи і гравіметричним методом визначали густину отриманого газу (ГОСТ 17310-2002). Зважували пікнометр на аналітичних вагах з точністю до 0,0001.



а



б

Рис. 1. Склад газу (а), швидкість виділення водню (б)

Аналізи анодного газу показали, що кількість водню в ньому значно перевищує кількість кисню і співвідношення водню і кисню в ньому коливається в межах приблизно 1.78 - 1.62. Розглянемо два можливих механізму, що призводять до появи водню в анодному газі.

1. Взаємодія в розрядах мікрочастинок металу з водяною парою:

$$Al + 3H_2O = Al(OH)_3 + 1.5H_2 + Q_1 \quad (1)$$

$$2Al + 4H_2O \rightarrow 2AlOOH + 3H_2 + Q_2 \quad (2)$$

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2 + Q_3, \quad (3)$$

де Q_1=16.3 кДж г$^{-1}$, Q_2 =15.5 кДж г$^{-1}$ и Q_3 = 15.1 кДж г$^{-1}$ відповідно.

Як правило, пряма взаємодія між Al і водяною парою при звичайних умовах неможлива через існування на металі тонкої і міцної природної оксидної плівки. Реакції, наведені вище, можуть протікати тільки після руйнування цієї плівки і активації поверхні алюмінію.

2. Термічне розкладання водяної пари, при якому одночасно виділяються газоподібні водень і кисень, утворюючи «гримучу суміш»:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2. \quad (4)$$

Розклад води по реакції (4) протікає з утворенням атомарних кисню, водню і ОН груп при температурі вище 3300°С, в той час як при температурі близько 2700°С і тиску 0.1 МПа дисоціює близько 35% води. В інтервалі температур 2000 – 3000°С 90%-ва дисоціація води встановлюється достатньо швидко – за 10^{-2} – 10^{-4} с відповідно.

ВИСНОВКИ

Вимірювання обсягу та густини анодного газу в процесі плазмово-електролітичного оксидування показали, що співвідношення водню і кисню в ньому становить приблизно 1.6-1.8, і знижується з ростом густини струму. Зроблено припущення, що наявність водню в анодному газі визначається продуктами розкладання водяної пари і парової конверсії алюмінію, диспергованого в розрядах. Частка анодного водню, отриманого в результаті термохімічних процесів, становить (1.17-1.38)% в загальній кількості всього водню, що виділяється в процесі плазмово-електролітичного оксидування з обох електродів.

Бібліографічний список

1. Козін, Л.Х. Дослідження закономірностей анодного синтезу пероксиду водню та розробка процесу альтернативного анодному виділенню кисню при одержанні водню електролізом лужного розчину [Текст] / Л.Х. Козін, Ф.Д. Манілевич, А.В. Куций, Н.М. Лісогор // Цільова комплексна програма наукових досліджень НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях», наукова звітна сесія. – 2014. – с 14.

2. Martin J., Melhem A., Shchedrina I., Duchanoy T., Nominé A., Henrion G., Czerwiec T., Belmonte T. Effects of electrical parameters on plasmaelectrolytic oxidation of aluminium. SurfaceandCoatingsTechnology2013, 221, 70–76.

3. Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Pilkington A., Gurevina N.L., Misnyankin D.O., Leyland A. Matthews A. Anodicprocessesinplasmaelectrolyticoxidationofaluminiuminalkalinesolutions. ElectrochimicaActa – 2004. – с 49.

4. Тащеев, Ю. Зелений водень як основа декарбонізації енергетичних систем // Матерріали дев'ятої міжнар. науково-практ. конф. Економіка підприємства: сучасні проблеми теорії та практики, Одеса, 11-12 вересня – 2020. – V.: 93-94.

5. Головенко, В. А. Анализ газообразных продуктов плазменного электролитического оксидирования алюминия [Текст] / В. А. Головенко, К. В. Роєнко, О. О. Калиниченко, Н. Л. Гуревина, Л. А. Снежко // Электронная обработка материалов. – 2018. – № 54(6). – Р. 24–29. ISSN: 0013-5739.

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF HYDROGENE VOLUTION BY ANODIC-SPARK OXIDATION

O.O. Kalinichenko, PhDintechnicalsciences; K.V. Roienko, PhDintechnicalsciences

*The process of gas evolution during plasma-electrolytic oxidation of aluminum is considered. It is established hat the composition of the gas includes hydrogen and oxygen, with a ratio of 1.6 - 1.8 at a current density of 1000-3000 A*m^{-2}. The share of anodichydrogen was (1.17 - 1.38)% in the totalvolume of totalhydrogen released during plasmaelectrolytic oxidation from bothelectrodes. Hypothetical reactions responsible for the formation of hydrogenin the anode gas are considered..*

***Keywords**: plasma-electrolytic oxidation, hydrogen, oxygen, gas.*

УДК 502/504+622

РОЗРОБКА КОМПОНЕНТІВ ПАКЕТІВ ПРИСАДОК ДЛЯ ВАЖКИХ ДИЗЕЛІВ І СПЕЦТЕХНІКИ ГІРНИЧОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

О. Є. Кофанов[1], О. І. Василькевич[2], О. В Кофанова[3]

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", 02000, м. Київ, вул. Борщагівська, 115, Україна

[1] Кофанов Олексій Євгенович, кандидат техн. наук, кандидат екон. наук, старший викладач кафедри геоінженерії, e-mail: aleckof@gmail.com

[2] Василькевич Олександр Іванович, кандидат хім. наук, доцент кафедри органічної хімії та технології органічних речовин, e-mail: vasylkevych@ukr.net

[3] Кофанова Олена Вікторівна, доктор пед. наук, канд. хім. наук, проф., професор кафедри геоінженерії, e-mail: alexina555@gmail.com

Метод фізико-хімічного регулювання властивостей палив за допомогою добавок і присадок є доволі перспективним у контексті покращення експлуатаційних і екологічних характеристик автотранспортних засобів. Тому проведено дослідження спрямоване на підвищення екологічної безпеки дизелів важких вантажних автомобілів і спецтехніки гірничої промисловості саме за рахунок упровадження спеціальних багатофункціональних пакетів присадок, розроблено й обґрунтовано пакет присадок до дизельного палива.

***Ключові слова:** моторне паливо, присадки, пакети присадок, фізико-хімічне регулювання властивостей палива, автотранспортні засоби, гірнича промисловість.*

Еколого-економічні й експлуатаційні характеристики палив залежать від їх фракційного складу і, відповідно, від їх фізико-хімічних властивостей (ФХВ). Отже, метод зміни ФХВ за допомогою добавок та/або присадок (пакетів присадок) отримав назву метода фізико-хімічного регулювання (ФХР) властивостей палив. На думку фахівців [1; 2], за цим методом можна досягти значного покращення як експлуатаційних, так і екологічних характеристик автотранспортних засобів (АТЗ).

Автором роботи [3] досліджено практичні аспекти щодо застосування методу ФХР для покращення властивостей паливних сумішей, вивчено вплив цих модифікації на економічні, експлуатаційні та екологічні характеристики дизеля. Перспективним напрямом вважається розробка комплексних, поліфункціональних пакетів присадок, які ефективно діють у різних умовах експлуатації АТЗ. Отже, мета дослідження полягає у підвищенні екологічної

безпеки дизелів важких вантажних автомобілів і спецтехніки гірничої промисловості за рахунок розробки і упровадження спеціальних багатофункціональних пакетів присадок.

Одними з основних компонентів пакету присадок до дизельного палива (ДП) нами обрано речовини, які здатні проявляти антиокиснювальні (антиоксидантні) властивості у нафтопродуктах і паливно-мастильних матеріалах (ПММ) – речовини різної природи й будови, здатні бути інгібіторами процесів окиснення. Вони повинні бути беззольними, мати певну термічну стабільність (тобто зберігати властивості за температур ≥200 °С) і містити у молекулах гетероатоми, циклічні фрагменти тощо саме для прояву поліфункціональних властивостей у ПММ.

З літературних джерел відомо, що, наприклад, сульфуровмісні алкілфенольні похідні сим-триазину виявляють антиокиснювальні властивості у нафтопродуктах і ПММ. Вони також є певною мірою термостабільними й беззольними компонентами присадок. Проте реагентом для їх традиційного одержання є тритіоціанурова кислота (ТТЦК), виробництво якої створює певні екологічні проблеми. Тому нами запропоновано удосконалену методику синтезу полімеру тіоціанової кислоти $(N{\equiv}C{-}SH)_n$, що є лінійним аналогом ТТЦК, за реакцією амоній роданіду NH_4SCN з безводним натрій гідросульфатом $NaHSO_4$ [4; 5].

Для того щоб перевірити антиокиснювальні властивості синтезованих компонентів присадок застосовували метод поглинання кисню в розчині вазелінової оливи (t = 200 °С) за тиску 1 атм на установці барботажного типу. Зауважимо, що аналіз індукційного періоду окиснення показав, що властивості синтезованих продуктів є співставними із властивостями сполуки, отриманої на основі ТТЦК; вони володіють поліфункціональними властивостями аналогічно до трис-(гідроксибензилтіо)-триазинату та не поступаються йому за термічною стабільністю, а їх протикорозійні й антиокиснювальні властивості навіть є дещо вищими [5].

Для синтезу цільового продукту застосовується ксантангідрид $C_2H_2N_2S_3$. У літературних джерелах описано спосіб його отримання шляхом оброблення водного розчину роданіду амонію NH_4SCN сульфатною кислотою H_2SO_4 [6]. Для підвищення екологічності процесу нами пропонується замість сульфатної кислоти H_2SO_4 використовувати концентровану хлоридну кислоту HCl, оскільки за цією реакцією вихід ксантангідриду не зменшується, проте його легше очистити до аналітично чистого стану [5].

Емпіричним шляхом встановлено, що при конденсації ксантангідриду з параформом й \2,6-ди-*трет*-бутилфенолом (2,6-ДТБ) відбувається утворення суміші продуктів. Зокрема, наприкінці реакції спостерігається випадіння осаду, який є сумішшю продуктів (1) і (2) (рис. 1, 2). Сполука (1) − білий дрібнокристалічний порошок (С − 49,4 %; Н − 6,1 %, N − 6,0 %, S − 21,1 %) найпростішою емпіричною формулою $C_{19}H_{27}N_2O_{(3–5)}S_3$. Структурні формули сполуки (1) подано на рис. 1.

Сполука (2) − жовта, низькоплавка, кристалічна речовина, добре розчинна в бензені (С − 65,3 %; \Н − 8,4 %, N − 4,0 %, S − 12,3 %) найпростішої емпіричної формули $C_{43}H_{65}N_2O_{(3–5)}S_3$. Нами досліджено антиокиснювальну ефективність продукт (2) у порівнянні з TTS та іншими промисловими

додатками, такими як Борін, діалкілдитіофосфат Цинку ДФ-11 і присадка Irganox 565 (2-(3,5-ди-*трет*-бутил)-4-гідроксианіліно)-4,6-біс-(н-октилтіо)-1,3,5-триазин).

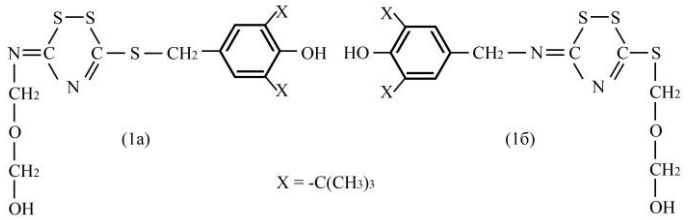


Рисунок 1 − Структурні формули продукту (1).

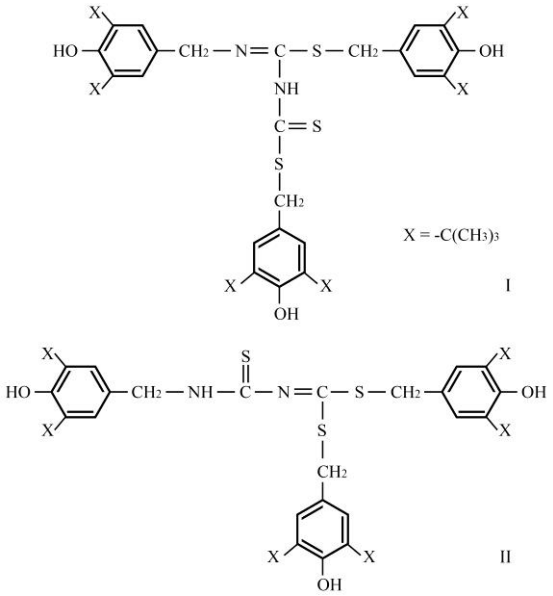


Рисунок 2 − Структурні формули продукту (2).

За результатами випробувань [5] встановлено, що всі досліджені речовини є практично рівноцінними за захистом ПММ від окиснення у тонкому шарі (~250 °С) та корозією на міді. Однак синтезований нами продукт (2) краще від інших захищає ПММ від окиснення в об’ємі (за температури ~200 °С) при цьому не спричинюючи корозії свинцю. Таким чином, у дослідженні доведено, що отримані під час синтезу алкілфенольні похідні тіоціанової кислоти й ксантангідриду є перспективними як інгібітори окиснення і корозії у паливних присадках.

Бібліографічний список

1. Казначевский В. Л. Повышение энергетических, экономических и экологических качеств дизеля 8413/14 регулированием физико-химических свойств топлива : дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец.: 05.04.02 − тепловые двигатели. М., 2006. 156 с.

2. Патрахальцев Н. Н. Регулирование ДВС методом изменения физико-химических свойств моторного топлива. *Транспорт на альтернативном топливе.* 2010. № 3 (15). С. 26−32.

3. Патрахальцев Н. Н. Повышение экономических и экологических качеств двигателей внутреннего сгорания на основе применения альтернативных топлив: учеб. пособ. М.: РУДН, 2008. 248 с.

4. Nisar A., Warsi N. A. Studies on the synthesis of 2,4,6-trimercapto-S-triazine and a polymer of thiocyanic acid. *Pakistan J. Sei. Jnd. Res.* 1972. v. 15. No. 3. P. 157−158.

5. Alkylphenol derivatives of the polymer of thiocyanic acid and 5-amino-1,2,4-dithiazole-3-thione as an effective additives to fuels and lubricants. O. Vasylkevych, O. Kofanova, K. Tkachuk, O. Kofanov. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2016. № 3/6 (81). С. 45–51; DOI : 10.15587/1729-4061.2016.71267.

6. Wobig D. Acylamino-1,2,4-dithiazolinthione aus Xanthanwasserstaff und Acylchloriden / D. Wobig // Lieb. Ann. Chem. 1971. Bd. 754. P. 119−123.

DEVELOPMENT OF ADDITIVE PACKAGES COMPONENTS FOR HEAVY DIESELS AND SPECIAL EQUIPMENT FOR THE MINING INDUSTRY

O. Kofanov, Ph.D. in Engineering Sciences, Ph.D. in Economics,
O. Vasylkevych, Ph.D. in Chemistry, O. Kofanova, Doctor of Pedagogical Sciences, Ph.D. in Chemistry (Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute)

The method of physico-chemical regulation of fuel properties by special additives is quite promising in the context of improving the operational and environmental performance of vehicles. Therefore, a study aimed at improving the environmental safety of diesels of heavy trucks and special equipment of the mining industry through the usage of special multifunctional additive packages was conducted, a package of additives for diesel fuel was developed and substantiated.

***Keywords**: motor fuel, additives, additive packages, physical and chemical regulation of fuel properties, motor vehicles, mining industry.*

УДК 54.01/.08

СКЛАД РІДКИХ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН

Ю.В. Липко[1], С.В. Пиш'єв[2], Ю.В. Присяжний[3], І.П. Полюжин[4]
Національний університет «Львівська політехніка»,
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна

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

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

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

[4]*Полюжин Ігор Петрович,канд. техн. наук, доц. кафедри ФАЗХ,* ***ihor.p.poliuzhyn@lpnu.ua***

Дослідження рідких продуктів піролізу, одержаних з автомобільних шин. Можливості застосування рідких продуктів піролізу, як компонент автомобільного палива.

***Ключові слова:** автомобільні шини, піроліз, рідкі продукти піролізу, хроматографічний аналіз.*

Більше ніж 3.3 мільйона тонн використаних автомобільних шин утворюється щороку в країнах Європейського Союзу (EU), а приблизна загальна кількість у Європі складає 5.7 мільйона тонн згідно інформації Європейської асоціації виробників шин та гуми (ETRMA - EuropeanTyreandRubberManufacturersAssociation) [1]. За даними [2] ще 1996 році приблизно 50% відпрацьованих шин вивозили на сміттєзвалища, а сьогодні ця цифра становить у EU лише 4% (0,13 млн. тонн на рік).

Полімерна складова (каучук, корд) та наповнювач полімеру (технічний вуглець) в шинах мають високу теплотворну здатність, однак при використанні шин як твердого палива виникають проблеми зумовлені викидами в повітря небезпечних сполук, зокрема поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ) та металів [3].

Альтернативою спалюванню шин (у цементних печах, ТЕС тощо) можуть бути процеси їх термічної деструкції (піролізу). Використані шини піролізують за температури в межах 400–700 °С та відсутності кисню. Їх перерробляють у спеціальних піролітичних печах при нормальному тиску або при вакуумі, а також в атмосфері інертного газу (переважно азоту) [4, 5].

При термічній деструкції (піролізі) відпрацьованих шин виробляються такі корисні продукти, як газ, рідка фракція та технічний вуглець. Піроліз відпрацьованих шин досліджувався в багатьох роботах [6, 7].

Відносні кількості продуктів піролізу та склад газової та рідкої фракцій залежить від способу та умов проведення процесу. Компоненти рідких продуктів піролізу шин(РППШ) – це циклічні та ароматичні вуглеводні, які після вилучення сірковмісних сполук та фракціонування зазвичай змішуються з відповідним паливом, зокрема дизельним, в також використовують у інших нафтохімічних виробництвах. На склад рідких продуктів піролізу шин суттєво впливають умови процесу, першочергово температура, швидкість її зміни, тривалість, крупність частинок сировини.

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

Об’єктом дослідження була фракція з температурою кипіння в межах п.к.-200°С, яку відігнали від РППШ.

Хроматографічні дослідження для визначення складу фракції РППШ (температура кипіння в межах 140-200°С) проводилися з використанням хроматографа марки Кристалл-4000М-ЛЮКС (www.meta-chrom) [8].

На рис. 1 приведено хроматограму досліджуваної проби відгону від РФПШ. Ця хроматограма містить 413 піків.

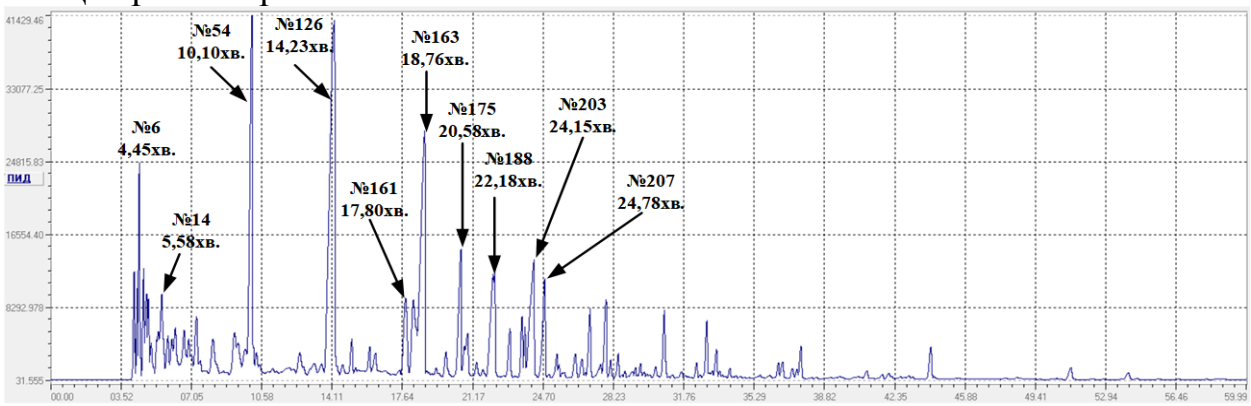


Рис. 1. Хроматограма досліджуваної проби відгону від РФПШ (час утримування піка – хв.)

На ділянці першої ізотерми 40 °С (5 хвилин) знаходиться група 10 піків з

часткою площі S=7,46 %. В ділянці ізотерми при 160°С після 35 хвилин спостерігається 129 піків з часткою площі S=4,96 %. На ділянку збільшення температури колонки припадає 274 піки з часткою площі S=87,58 %. В табл. 1 подано характеристики хроматограми та вміст речовин, частка піків яких у загальній площі перевищувала 2 %, а також розраховані індекси утримування та величини з бази даних.

Таблиця 1

Склад досліджуваної фракціїп.к.(140)-200°С
(лінійні температурні індекси [9])

№ піка[1]	Часи утримування, хв.	Вміст, % мас.	Речовина	Індекс утримування	
				Розрахунок	База даних
6	4,45	1,88	неідентифіковано	-	-
14	5,58	2,30	2,4-диметил-гексан	834	834
54	10,10	7,27	Бензол	944	939
126	14,23	16,55	Толуол	1044	1046
161	17,80	2,37	Етилбензол	1131	1133
163	18,76	7,97	пара-Ксилол	1154	1152
175	20,58	3,03	Лімонен	1198	1195
188	22,18	3,31	1-Етил-3-метил-бензол	1237	1235
203	24,15	2,61	Стирол	1285	1285
207	24,78	2,38	1,2,4-Триметил-бензол	1300	1292
-	-	50,33	Інші речовини	–	–
	Разом	100,00	–	–	–

[1]Приймалися до уваги піки, частка яких у загальній площі перевищувала 2 %

Висновки

3. Як видно з отриманих даних, більшість ідентифікованих сполук містять одне ароматичне ядро (бензол та його похідні). Враховуючи це та порівняно високий вміст ненасичених компонентів (лімонен, стирол), не рекомендується застосовувати досліджувану фракцію, отриману з рідких продуктів піролізу шин, як компонент товарних бензинів, першочергово, зважаючи на екологічні вимоги нормативних документів [10] до товарних бензинів стосовно допустимого вмісту в них бензолу та ароматичних сполук.

4. Дану бензинову фракцію можна застосовувати як сировину для виробництва ароматичних розчинників, аренових олігомерів (смол) тощо, що й буде метою подальших досліджень.

Бібліографічний список

1. ETRMA, 2011. EndofLifeTyres: A ValuableResourcewithGrowingPotential- https://www.etrma.org/
2. Williams, P. T. (2013). *WasteManagement*, 33(8), 1714–1728.
3. Fernández, A.et al. (2012).*JournalofHazardousMaterials*, 203-204, 236–243.

4. Berrueco, C.et al. (2005). *JournalofAnalyticalandAppliedPyrolysis*, 74(1-2), 245–253.
5. Oledzka, E.et al. (2006). *Polimery*, 51(06), 407–414.
6. Sienkiewicz, M. et al. (2017). *JournalofCleanerProduction*, 147, 560–571.
7. Sienkiewicz, M.et al. (2012). *WasteManagement*, 32(10), 1742–1751.
8. Golovnya, R. V. et al. (1992). *Chromatographia*, 34(9-10), 497–501.
9. Zellner, B. D.et al. (2008). *FlavourandFragranceJournal*, 23(5), 297–314.
10. ДСТУ 7687:2015 Бензини автомобільні Євро. Технічні умови

COMPOSITION OF LIQUID FRACTION OF PYROLYSIS OF CAR TIRES

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

Investigation of liquid pyrolysis products obtained from car tires. Possibilities of using liquid pyrolysis products as a component of automotive fuel.

***Keywords**: car tires, pyrolysis, liquid pyrolysis products, chromatographic analysis.*

УДК 620.193.01

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРВМІСНИХ БІТУМНИХ МАТЕРІАЛІВ

Мардупенко О.О.[1], Сінкевич І.В.[2]
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
[1]*Мардупенко Олексій Олександрович аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива. e-mail:* **alekseym93@ukr.net**
[2]*Сінкевич Ірина Валеріївна професор кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива. e-mail:* ***ivsaam@gmail.com***

***Ключові слова**: нафтовий шлам, полімер, композиція,бітум.*

Завдяки своєму хімічному складу товарні нафтопродукти та вуглеводневі фракції, що виділені з нафти, відносяться до класу неполярних діелектриків у зв’язку з чим, мірою їх електричних властивостей є відносна діелектрична проникність (ε) [1 .

Так як ε характеризує сили взаємодії між зарядами в даному середовищі по відношенню до вакууму, то цей показник може побічно характеризувати вміст полярних груп в бітумі, а отже і адгезійні властивості. У результаті аналізу існуючої технічної літератури, присвячено виробництву бітумів та підвищенню їх функціональних властивостей, було встановлено, що параметр ε, використовується як для контролю процесу окиснення так і для характеристики адгезійних властивостей [2].

Розглядаючи сировину для виробництва бітуму відмітимо, що величина ε фракції тим вище, чим вище середня температура її кипіння [3], яка буде напряму залежати від методу концентрування фракції. Припустимо, що ця залежність зберігається і у випадку з температурою початку кипіння ($t_{п.к.}$, °C) фракції, яку характеризує її пожежо- вибухонебезпечність та впливає на компоновку технологічної схеми її отримання (наприклад, є або немає потреби в використанні апаратів в вибухобезпечному виконанні).

Зважаючи на це, експериментальним шляхом, визначимо характер залежності між величиною ε та температурою початку кипіння КВФ у діапазоні значень від 350 до 400°С (див. рис1).

Отримані результати свідчать про те, що залежність величина ε від $t_{п.к.}$ для КВФ адекватно (R^2 =0,9586) описується квадратичним рівнянням регресії наступного вигляду

$$\varepsilon = 0{,}0001\ t_{п.к.}^{2} - 0{,}0752\ t_{п.к.} + 13{,}072,$$

Причому, середня похибка апроксимація для отриманого рівняння регресії, дорівнює 2,4262%.

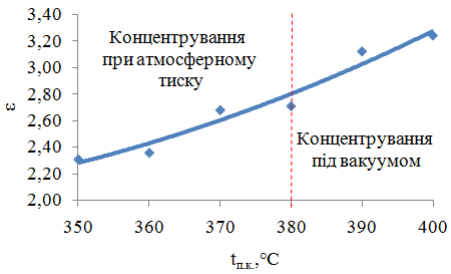


Рис. 1. Залежність величини ε від $t_{п.к.}$ для КВФ.

На рис. 1 проведена умовна межа між методами концентрування вуглеводневої фракції, яка дорівнює 380°С. Тобто, цю температуру $t_{п.к.}$ слід вважати максимально-припустимою при використанні концентрування при атмосферному тиску. При перевищенні цієї температури будуть протікати більш глибокі реакції термічної деструкції, які разом з утворенням більшої кількості реакційно здатних молекул, що є позитивним моментом, будуть супроводжуватися зменшенням такого важливого показника від якого залежить собівартість кінцевого продукту, як його масовий вихід

Бібліографічний список

1. Евдокимов И.Н. Особенности электрофизических свойств жидких углеводородных сред с повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ / И. Н. Евдокимов, Н. Ю. Елисеев // Химия и технология топлив и масел.− 2001.− № 1.− С. 29−31.

2. Кортянович К.В. Диэлектрическая проницаемость как показатель, характеризующий адгезионные свойства битумов : [Електронний ресурс] / К.В. Кортянович, Н.Г. Евдокимова, Б.С. Жирнов // Нефтегазовое дело. – 2006. - №2. – С. 1-9. Режим доступу: http://www.ogbus.ru

3. Григоров А.Б. Влияние состава нефти на ее диэлектрические свойства /А.Б. Григоров // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. -2011. - №7 (89). – С. 21-24.

OBTAINING POLYMER-CONTAINING BITUMEN

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

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

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

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

УДК 621.382:665.63

ПРО ЕНЕРГОЕФЕКТИВНІСТЬ ПЕРЕРОБКИ НАФТОВОЇ СИРОВИНИ НА НАФТОПЕРЕРОБНИХ ЗАВОДАХ УКРАЇНИ

Набиль Абдель Сатер[1], А.В. Чернявський[2]

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

[1]Набиль Абдель Сатер, аспірант кафедри ТПНГтаТП, e-mail: nabil.abdelsater@outlook.com

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

Розглянуто основні напрямки та заходи щодо підвищення енергоефективності процесу переробки нафтової сировини, які необхідно впроваджувати на нафтопереробних заводах України.

Ключові слова: *нафтова сировина, моніторинг, інтегральний показник, переробка, енергоефективність, цеоформінг .*

Відомо, що нафтопереробні заводи (ППЗ) істотно впливають на економічну розвиненість регіону, де вони територіально розташовані. Це, насамперед, зумовлено створенням робочих місць та розвиненням інфраструктури регіону. Але при цьому, у свою чергу, до НПЗ висувається ряд вимог, основними з яких є екологічність та енергоефективність виробництва.

Екологічність НПЗ характеризується мінімізацією шкідливих викидів до навколишнього середовища та забезпечується за рахунок підвищення загальної культури технологічного процесу та удосконаленням існуючих систем очищення шкідливих викидів.

Енергоєфективність НПЗ тісно пов’язано з екологічністю та забезпечується безперервним моніторингом та своєчасним регулюванням технологічного процесу, а також підвищенням глибини переробки нафтової сировини і виходом світлих нафтопродуктів.

Сьогодні, задля функціювання системи глобального моніторингу (СГМ) використовуються інтегральні показники, зокрема електрофізичні, які адекватно характеризують хімічний і фракційний склад сировини, фракцій та товарних нафтопродуктів. До числа таких показників відноситься: відносна діелектрична проникність (ε), тангенс кута діелектричних втрат (tgδ) та електропровідність (σ) [1].

Глибина переробки нафтової сировини досягається за рахунок впровадження у виробництво вторинних термокаталітичних процесів переробки, зокрема процесів модифікування вуглеводнів: риформінгу та цеоформінгу (Zeoforming). Відмітимо, що процес риформінгу успішно використовуються у світовій практиці нафтопереробки на протязі останніх чотирьох десятиріч, а цеоформінг, на відміну від риформінгу, отримав значний розвиток лише в останній час.

Процес цеоформінгу має ряд суттєвих переваг перед риформінгом, до яких відносяться [2]:

- м’які умови процесу (температура – 305÷450°С, тиск – 0,5÷1,5 МПа);
- відсутність водневого господарства;
- немає потреби у попередньому гідроочищенні сировини;
- менша вибухонебезпечність виробництва;
- одержувані бензини більш адаптовані до екологічних вимог завдяки значно меншому вмісту в них ароматичних вуглеводнів і низькому вмісту бензолу, що відповідає сучасним міжнародним стандартам;
- каталізатор не містить рідких та цінних металів;
- широкий спектр сировини (вуглеводні з температурою кипіння до 200 °С; гази, що містять олефіни;

кисеньвмісні з'єднання) та продуктів виробництва (автомобільні бензини марок А-80, А-92 та А-95).

Завдяки означеним перевагам, процес цеоформінгу можна розглядати як один з найбільш перспективних серед вторинних термокаталітичних процесів, які дозволяють отримати додаткову кількість та широкий асортимент товарних нафтопродуктів.

Таким чином, підвищити енергоефективність існуючого виробництва товарних нафтопродуктів в Україні можна використовуючи комплекс заходів, який буде включати у себе як систему моніторингу та регулювання процесів, так і впровадження передових технологій переробки, які сприяють збільшенню глибини переробки нафтової сировини.

Бібліографічний список

1. Набиль Абдель Сатер. Повышение качества нефти и экологических показателей ее переработки / Н. Абдель Сатер, А.Б. Григоров, О.И. Зеленский // Экология и промышленность. – 2018. -№ 2 (55). - С. 25-30.

2. Силидович Е.В. Технология переработки нефти и газа / Е.В. Силидович. – Москва: Альянс, 2011. – 328с.

ON ENERGY EFFICIENCY OF CRUDE OIL REFINING AT UKRAINIAN REFINERIES

Nabil Abdel Sater, postgraduate student, (NTU "KhPI")
A.V. Chernyavsky, postgraduate student, (NTU "KhPI")

The main directions and measures to increase the energy efficiency of the refining process, which need to be implemented at refineries in Ukraine, are considered.

Key words: *crude oil, monitoring, integrated indicator, refining, energy efficiency, zeoforming.*

УДК 665.6; 665.7

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ «СТАРІННЯ» НАПІВСИНТЕТИЧНОЇ МОТОРНОЇ ОЛИВИ ПІДЧАС ЇЇ ВИКОРИСТАННЯ У ДИЗЕЛЬНОМУ ДВЗ АВТОМОБІЛЯ КОМЕРЦІЙНОГО КЛАСУ

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

Національний університет «Львівська політехніка», кафедра хімічної технологій переробки нафти та газу 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна

[1] Прокоп Роман Іванович, асп. каф. ХТНГ,e-mail: romekprokop@gmail.com

[2] Гринишин Олег Богданович, д-р. техн. наук, професор, e-mail: ***ogrynyshyn@ukr.net***

[3] Червінський Тарас Ігорович, канд. хім. наук, доцент, e-mail: ***chervinskijt@gmail.com***

Описано отримані результати проведених досліджень з вивчення зміни експлуатаційних властивостей свіжої та відпрацьованої напівсинтетичної моторної оливи Castrol 10W-40 для дизельних двигунів автомобілів комерційного класу використання. Вивчено зміну фізико-хімічних властивостей напівсинтетичної моторної оливи до та після її використання у дизельному ДВЗ. Подано результати дериватографічного та ІЧ-спектроскопічного досліджень цих олив. Методом рентгенофлуоресцентного дослідження встановлено склад неорганічної частини досліджуваних напівсинтетичних олив.

Ключові слова:*напівсинтетична моторна олива, відпрацьована олива, термічний розклад, старіння оливи, рентгенофлуоресцентний аналіз, ІЧ-спектри.*

Підчас експлуатації у ДВЗ моторні оливи зазнають істотних змін: обводнення, забруднення механічними домішками та незгорілим паливом, зміни хімічного складу тощо. Токсичність відпрацьованих олив зростає із збільшенням їх молекулярної маси, значення кислотного числа, із збільшенням у їх складі частки аренів, асфальто-смолистих речовин та сполук сірки. У таких ВО ідентифіковано значну кількість канцерогенних сполук, зокрема, бенз(α)пірен, фенатрен тощо. Кількість цих небезпечних сполук збільшується із збільшенням часу експлуатації моторної оливи у ДВЗ, що негативно впливає на стан довкілля та здоров’я населення. Сукупність цих процесів, що призводить до погіршення експлуатаційних властивостей моторної оливи, отримало назву – «старіння» оливи. Однак, зміст явища «старіння» попри численні дослідження залишається суперечливим та до кінця не вивченим.

На сьогоденні, однією з найбільш масових груп олив, що використовують у дизельних ДВЗ автомобілів регіональних й міжнародних перевезень (комерційного класу використання) є напівсинтетичні моторні оливи. У зв’язку з незначною приділеною увагою щодо вивчення процесів старіння моторних олив цієї групи, їх було обрано як об’єкт досліджень. Вивчення зміни властивостей таких олив після її використання в ДВЗ дозволить встановити ймовірні причини та механізм старіння олив цієї групи, а також здійснити вибір оптимальної технології регенерації відпрацьованих моторних напівсинтетичних олив (ВМНО).

У роботі вихідними об’єктами досліджень було обрано напівсинтетичну моторну оливу марки Castrol 10W-40, яка широко використовується у дизельних двигунах автомобілів комерційного класу, та відпрацьовану оливу цієї ж марки, що були злита з картера дизельного ДВЗ після закінчення нормативного терміну її експлуатації.

Основні експлуатаційні показники свіжої та відпрацьованої олив Castrol 10W-40 (кінематична в’язкість, густина, показник заломлення, коксивність, вміст води та механічних домішків, температури застигання й спалаху, кислотне число) визначали за стандартними методиками.

Дослідження термічної стійкості зразків олив проводили на дериватографі Q-1500D системи «Паулік-Паулік-Ердей» з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп’ютера.

Визначення елементного складу олив здійснювали рентгенофлуоресцентним спектральним аналізом з використанням мобільного прецизійного аналізатора EXPERT 3L, що призначений для визначення масової частки хімічних елементів в однорідних монолітніх та порошкоподібних об’єктах.

З метою підтвердження утворення та ідентифікації продуктів старіння оливи (альдегідів, кетонів, етерів, естерів, органічних кислот) здійснювали ІЧ-спектроскопічне дослідження зразків вихідної та відпрацьованої оливи за допомогою спектрометра Spectrum Two FT-IR spectrometer фірми Perkin Elmer в кюветі з селеніду цинку товщиною 0,1036 мм. з допомогою програми Spectrum v.10.03.06.

На основі отриманих результатів проведених досліджень можемо констатувати, що ВМНО Castrol 10W-40 характеризується погіршенням значень вищезазначених експлуатаційних показників; відзначається нижчою термічною стійкістю, порівняно з вихідною новою оливою; підчас її експлуатації у ДВЗ відбувається зміна складу неорганічної частини (накопичення механічних домішків, продуктів зношення деталей кривошипно-шатунного механізму тощо) й утворенням та накопиченням кисневмісних продуктів «старіння» оливи підчас її використання у ДВЗ.

STUDY OF THE PROCESS OF "AGING" OF SEMI-SYNTHETIC MOTOR OIL DURING ITS USE IN A DIESEL ENGINE OF A COMMERCIAL VEHICLE

R.I. Procop, postgraduate; O.B. Grynyshyn, ScD in technical sciences; T.I. Chervinskyi, PhD in chemical sciences

The changes in operational and physico-chemical properties of original and used semi-synthetic motor oil Castrol 10W-40 before and after its use in a diesel engine have been investigated. Derivatographic studies were carried out to examine a thermal stability; IR spectroscopy was used to confirm the presence of oil aging products. The composition of the inorganic part of the studied semi-synthetic oils was established by X-ray fluorescence analysis.

Keywords: *semi-synthetic motor oil, used oil, thermal decomposition, oil aging, X-ray fluorescence analysis, IR spectroscopy.*

УДК 665.7.038.3

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОБАВОК ДВОХАТОМНИХ СПИРТІВ НА ВЕЛИЧИНУ ДЕТОНАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ

В. М. Рейві[1], П.В. Карножицкий[2], Д.Ю. Білець[3]

ТОВ «Сан Оіл Груп»

[1]Рейві В. М., начальник лабораторії ТОВ «Сан Оіл Груп» e-mail: ***vnreyvi@gmail.com***

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

[2] Карножицкий Павло Володимирович , канд. техн. наук, доцент кафедри «Технології переробки нафти, газу та твердого палива» НТУ «ХПІ»

[3]Білець Дар'я Юріївна, старший викладач кафедри ТПНГ та ТП, ***dariabilets@gmail.com***

Досліджено вплив концентрації антидетонаційних кисневмісних добавок до низькооктанових бензинів на величину збільшення їх ОЧМ та ОЧД. Встановлено, що серед кисневих, протестованих як антидетонаційних добавок до автомобільного бензину, найбільш бажаними є етиленгліколь та МТБЕ, які дозволяють при низьких кінцевих показниках виробляти значне збільшення октанових чисел, характеризуючи таким чином високе прийняття моторного палива до цього виду добавок.

Ключові слова: *низькооктановий бензин, оксигенати, ОЧМ та ОЧД*

Низькооктановий бензин викликає детонацію і нестабільну продуктивність двигуна. Октанова кількість повинна бути збільшена за допомогою введення оксигенатів (кисневмісних органічних сполук) і їх сумішей.

У багатьох країнах спирти і ефіри широко використовуються для підвищення характеристик антидетонації палива. В Україні металовмісні та деякі інші добавки вже заборонені. Виробники октанопідвищуючих добавок не можуть задовольнити зростаючий попит на такі кисневмісні добавки як: МТБЕ (метил-треть-бутиловий ефір), ЕТВЕ (етил-треть-бутиловий ефір), ТАМЕ (треть-аміл-метиловий ефір) та інші паливні добавки які дозволенні у використанні згідно ДСТУ. При забороні використання таких протидетонації добавок як: ММА (монометиланіліну), анізолу (метилфеніл ефір), а також металовмісних добавок, виникла потреба у реконструкція і модернізація НПЗ.

З переходом на Євро-5 використання МТБЕ для виробництва палива в Україні збільшилось. Існує можливість поставок ефірів з Європи в кількості 100-200 тисяч тонн на рік, але цього, звичайно, недостатньо. Можливі альтернативи МТБЕ та ЕТВЕ такі як : ізопропіловий спирт, біобутанол, біоетанол, изобутанол.

Використання багатофункціональних добавок в бензині, в основному оксигенатів, включаючи кетони, ефіри та інші сполуки, поліпшують його екологічні та експлуатаційні властивості.

Використання «інших оксигенатів» надає особливого значення пошуку кисневмісних сполук, як добавок до бензину.

В даний час, щоб перейти на використання палива з більш висококласними екологічними класами, особливу увагу слід приділити розвитку композитних добавок, так як компоненти, що складають суміші, здатні виробляти більший (синергічний) ефект або ефект менш очікуваного (антагоністичного) ефекту, ніж може бути застосований правилом аддитивністі. У зв'язку з цим загальним завданням є виявлення синергічного ефекту при спільній дії компонентів протидетонаційних добавок, що дозволяє значно збільшити октанове число бензину при низьких концентраціях добавок.

Метою дослідження є вивчення впливу концентрацій кисневмісних сполук, в якості компонентів автомобільних бензинів.

Було обрано два зразки прямих бензинів виділених з газового конденсату видобутого з добутку «Сахалінка» та «Руденковка», розраховано об’ємний вміст компонентів (етиловий спирт (біоетанол), аміловий спирт, ізоаміловий спирт, ізобутіловий спирт, етіленгліколь, МТБЄ) в суміші.

Для отриманих, за розрахунковими рецептурами сумішей, з октанопідвищуючими компонентами, вимірювалися октанове число за моторним методом (ОЧМ) і октанове число за дослідним методом (ОЧД), оцінювалось їх зростання. Отримане значення представлено у таблицях 1 та таблиці 2.

Таблиця 1

Оцінка сумішей з різними октанопідвищуючими компонентами за октаном прямого бензину з видобутку «Сахалінка»

Зразок	ОЧД	ОЧМ	Збільшення ОЧД, абс	Збільшення ОЧМ, абс
Прямий бензин з видобутку Сахалінка	68,9	65,8		
+етанол 2% мас.	70,1	65,8	1,2	0
+етанол 3% мас.	77,5	70,2	8,6	4,4
+етанол 5% мас.	79	71,6	10,1	5,8
+аміловий спирт 4% мас.	77,6	70,8	8,7	5
+аміловий спирт 8% мас.	80,2	73,6	11,3	7,8
+аміловий спирт 10% мас.	80,8	74	11,9	8,2
+ізоаміловий спирт 4% мас.	78,4	69,8	9,5	4
+ізоаміловий спирт 8% мас.	81,3	73,1	12,4	7,3
+ізоаміловий спирт 10% мас.	81,4	73,3	12,5	7,5
+ізобутанол 4% мас.	80,1	70,7	11,2	4,9
+ізобутанол 8% мас.	82,5	73,4	13,6	7,6
+ізобутанол 10% мас.	82,5	73,4	13,6	7,6
+етиленгліколь 4% мас.	78	72,6	9,1	6,8
+етиленгліколь 8% мас.	87,4	76,8	18,5	11
+етиленгліколь 10% мас.	87,6	77	18,7	11,2
+МТБЕ 5% мас.	90,6	79	21,7	13,2
+МТБЕ 10% мас.	90,8	79,1	21,9	13,3
+МТБЕ 15% мас.	90,8	79,1	21,9	13,3

Таблиця 2

Оцінка сумішей з різними октанопідвищуючими компонентами за октаном прямого бензину з видобутку «Руденковка»

Зразок	ОЧД	ОЧМ	Збільшення ОЧД, абс	Збільшення ОЧМ, абс
Прямий бензин з видобутку Руденковка	70	67		
+етанол 2% мас.	71,2	67,6	1,2	0,6
+етанол 3% мас.	81,1	73	11,1	6
+етанол 5% мас.	82,3	73,6	12,3	6,6
+аміловий спирт 4% мас.	81,7	73,3	11,7	6,3
+аміловий спирт 8% мас.	85,3	75,6	15,3	8,6
+аміловий спирт 10% мас.	85,3	75,6	15,3	8,6
+ізоаміловий спирт 4% мас.	80,8	72,8	10,8	5,8
+ізоаміловий спирт 8% мас.	85,3	75,5	15,3	8,5
+ізоаміловий спирт 10% мас.	84,9	75,3	14,6	8,3
+ізобутанол 4% мас.	81,9	73,4	11,9	6,4
+ізобутанол 8% мас.	85,4	75,6	15,4	8,6
+ізобутанол 10% мас.	85,6	75,8	15,6	8,8
+етиленгліколь 4% мас.	77,2	75,5	7,2	8,5
+етиленгліколь 8% мас.	88,8	77,8	18,8	10,8
+етиленгліколь 10% мас.	88,8	77,8	18,8	10,8
+МТБЕ 5% мас.	90,5	79	20,5	12
+МТБЕ 10% мас.	90,8	79,1	20,8	12,1
+МТБЕ 15% мас.	90,8	79,1	20,8	12,1

З таблиць видно, що додавання етиленгліколю і МТБЕ до прямого бензину дає найбільший приріст октанового числа як за дослідницьким методом так і за моторним.

RESEARCH OF INFLUENCE OF ADDITIVES OF DIATOMIC ALCOHOLS ON DEFINITION OF DETONATION STABILITY OF AUTOMOBILE GASOLINES

Reyvi V.N.[1], Karnozhytskyi P.V.[2], Bilets D.Yu.[3]

The influence of the concentration of anti-knock oxygen-containing additives to low-octane gasolines on the magnitude of the increase in their MON and RON was studied. It was established that among the oxygen tested as anti-knock additives to gasoline, the most desirable are ethylene glycol and MTBE, which allow at low endpoints to produce a significant increase in octane numbers, thus characterizing the high acceptance of motor fuel for this type of additives.

Key words: *low-octane gasoline, oxygenates, MON and RON*

УДК 66.074.52+544-971

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОКИСНЕННЯ ХЕМОСОРБОВАНОГО СІРКОВОДНЮ ДО СІРКИ

Слюзар А.В., Знак З.О. Калимон Я.А., Буклів Р.Л.
Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери,12, м. Львів, 79013 Україна.
Слюзар Андрій Володимирович, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри хімії і технології неорганічних речовин (ХТНР), e-mail: savasl2000@yahoo.com,
Знак Зеновій Орестович, д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри ХТНР,), e-mail:znak_zo@ukr.net
Калимон Ярослав Андрійович, д-р техн. наук, професор, професор кафедри ХТНР,
Буклів Роксоляна Любомирівна, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри ХТНР,

Здійснено оцінку термодинамічно можливих реакцій для системи S-H_2O на основі побудови діаграм Пурбе. Показано, що за pH=6…8,5 існує порівняно вузька зона термодинамічно стійкого стану сірки за потенціалів E=-0,15…-0,20 В. Тому запропоновано здійснювати непрямі методи окиснення розчиненого сірководню до сірки за допомогою окисників – каталізаторів (носіїв кисню). Окиснення хемосорбованого сірководню до сірки у хінгідронному методі очищення газів від сірководню здійснюється за рахунок невисокого окисно-відновного потенціалу хінгідронного окисника – каталізатора.

Ключові слова: *хемосорбований сірководень, окиснення, сірка, окисно-відновні потенціали, діаграми Пурбе, хінгідронний окисник*

Важливою ланкою розробки хімічних і електрохімічних технологій перероблення водних розчинів є глибокий термодинамічний аналіз системи: хімічний елемент – розчинник (вода) [1]. Для системи S-H_2O, яка характеризується наявністю великої гами сульфуровмісних продуктів з різними ступенями окиснення (H_2S, S, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, SO_4^{2-} та ін.) це дасть змогу передбачити можливий перебіг процесів і визначити області існування продуктів електролізу.

Стандартні (E^o) і рівноважні потенціали (E) відповідних реакцій, проходження яких можливе в зазначеній системі, розраховували за значеннями енергії Гіббса (ΔG^0_{298}) для іонів і речовин та за рівнянням Нернста. Отримані рівняння рівноважних потенціалів і обмінних рівноваг для різних можливих реакцій у системі S-H_2O (у вигляді відповідних ліній) були використані для побудови діаграм стану (діаграм Пурбе) у координатах E-pH.

Розрахунки проводили для розчину, який містить, г/дм^3 : Na_2CO_3 - 3, $NaHCO_3$ -11 і NaHS – 1 за температури 298К. Окремо проведені розрахунки для цього ж розчину, що додатково містить 300 г/дм^3 натрію тіосульфату. Розрахунки проводились з врахуванням коефіцієнтів активності іонів, які для однозарядних іонів (за іонної сили розчину I ~ 0,5) рівні 0,84, а двозарядних – 0,5.

У досліджуваній системі залежно від pH існує рівновага між формами розчиненого сірководню.

$$HS^- + H^+ = H_2S \quad pH = 7,00 + \lg\frac{a_{HS}}{a_{H_2S}} \qquad (1)$$

$$S^{2-} + H^+ = HS^- \quad pH = 13,9 + \lg\frac{a_{S^{2-}}}{a_{HS^-}} \qquad (2)$$

Тобто у кислому середовищі сірководень знаходиться в молекулярному вигляді (H_2S), за pH>7 – у вигляді гідрогенсульфід- (HS^-) і у сильнолужному середовищі (pH>13,9) - сульфід- іонів (S^{2-}). Як показують дослідження, хемосорбційні процеси очищення газів від сірководню здійснюють за pH = 7…9,5 [2,3].

Отже термодинамічно стійкий стан сірки за pH>7 обмежується такими основними рівняннями

$$S + H^+ + 2\bar{e} = HS^-$$
$$E = -0,065 - 0,02951 \cdot pH - 0,02951 \cdot \lg a_{HS^-} \qquad (3)$$

$$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4\bar{e} = 2S + 3H_2O$$
$$E = 0,465 - 0,089 \cdot pH + 0,0148 \cdot \lg a_{S_2O_3^{2-}} \qquad (4)$$

$$SO_3^{2-} + 6H^+ + 4\bar{e} = S + 3H_2O$$
$$E = 0,584 - 0,0886 \cdot pH + 0,0148 \cdot \lg a_{SO_3^{2-}} \qquad (5)$$

$$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6\bar{e} = S + 4H_2O$$
$$E = 0,357 - 0,0788 \cdot pH + 0,0098 \cdot \lg a_{SO_4^{2-}} \qquad (6)$$

Однак реакції окиснення HS^- до $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, SO_4^{2-} відбуваються за менших потенціалів, ніж окиснення сірки (реакції 4-6)

$$S_2O_3^{2-} + 8H^+ + 8\bar{e} = 2HS^- + 3H_2O$$
$$E = 0,199 - 0,0591 \cdot pH + 0,0074 \cdot \lg\frac{a_{S_2O_3^{2-}}}{a^2_{HS^-}} \qquad (7)$$

$$SO_3^{2-} + 7H^+ + 6\bar{e} = HS^- + 3H_2O$$
$$E = 0,368 - 0,0689 \cdot pH + 0,00985 \cdot \lg\frac{a_{SO_3^{2-}}}{a_{HS^-}} \qquad (8)$$

$$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8\bar{e} = HS^- + 4H_2O$$
$$E = 0,252 - 0,0665 \cdot pH + 0,0074 \cdot \lg\frac{a_{SO_4^{2-}}}{a_{HS^-}} \qquad (9)$$

Рівноважний потенціал окиснення гідрогенсульфід-іону до сульфат-іонів майже однаково залежить від pH середовища і є дещо вищий, ніж до тіосульфат- і нижчий, ніж до сульфіт-іонів. Тому швидкість процесів окиснення гідрогенсульфіду до того чи іншого продукту буде зростати в ряду сульфіт-сульфат-тіосульфат.

На діаграмах Пурбе системи $S\text{-}H_2O$ можна виділити вузьку зону стійкого стану сірки. Для сірки більш стійкою є відновлена (HS^- або H_2S) або окиснена (SO_4^{2-}) форма. З розглянутих рівноваг випливає, що електрохімічним методом можна одержати сірку анодним окисненням розчиненого сірководню лише здійснюючи електроліз в кислому (pH = 1…4 E ~ 0,1…-0,05В, pH = 4…6 E ~ -0,05…0,15В) і нейтральному або слабколужному середовищі (pH 6…8,5 E ~ -0,15…-0,20 В).

Всі рівняння наведених електродних процесів проходять за потенціалів, які значно менші потенціалів виділення кисню на аноді, що дасть змогу вилучити його з зони реакції. Тобто електрохімічний метод окиснення сірководню в лужних розчинах на основі карбонатів приведе як до одержання сірки так і продуктів її окиснення. Тому необхідно застосувати непрямі методи окиснення розчиненого сірководню.

У промисловості для цього використовують різні окисники (каталізатори, носії кисню) на основі сполук Феруму (методи Lo-Cat та Sulferox); хінонного типу (Stretford та Takahax); Арсену (арсено-содовий, Thylox та Giammarco-Vetrocoke), Ванадію (Unisulf та Sulfolin) тощо [4].

У хінгідронному методі очищення газів від сірководню окиснення гідрогенсульфід-іону до сірки здійснюють окисною формою хінгідронного каталізатора {Q}, який під час того переходить у відновну форму$\{Q\}H_2$. Каталізатор з відновної форми регенерують до окисної шляхом окиснення його киснем повітря, яке продувають через розчин [2]. Регенерований каталізатор у розчині знову взаємодіє з гідрогенсульфід-іоном. Так здійснюється хінонооберт:

$H_2S + \{Q\} \rightarrow \{Q\}H_2 + S$ (окиснення) (10) $\{Q\}H_2 + 1/2O_2 = \{Q\} + H_2O$ (регенерація) (11)

У результаті сумування рівнянь (10) і (11) одержуємо рівняння

$$H_2S_{(p)} + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{kat} S + H_2O, \qquad (12)$$

з якого видно, що хінгідрон виконує роль окисника-каталізатора - носія кисню до гідрогенсульфіду.

Одним із головних критеріїв оцінки таких каталізаторів служить їх окисно-відновний потенціал щодо окиснення гідрогенсульфід-іону. Оцінимо окисно-відновний потенціал хінгідронного окисника E_X. Кожне з окисно-відновних рівнянь (10) і (11) опишемо двома півреакціями (13) і (14) та (15) і (16), відповідно

$HS^- = H^+ + S + 2e$ $E_1 = 0{,}065$В (13) $\{Q\} + 2H^+ + 2e = \{Q\}H_2$ E_X (15)
$\{Q\} + 2H^+ + 2e = \{Q\}H_2$ E_X (14) $2OH^- = H_2O + 1/2O_2 + 2e$ $E_2 = 0{,}41$ В (16)

Як відомо, потенціал окисника повинен бути більшим потенціалу відновника. Різниця потенціалів рівнянь (13) і (14) дорівнює E_X – 0,065. Рушійна сила другої окисно-відновної системи (рівняння 15 і 16) дорівнює 0,41 – E_X. Тобто потенціал хінгідронного окисника для досягнення високих швидкостей окиснення хемосорбованого сірководню і регенерації його киснем повітря повинен бути в межах 0,065…0,41В (середнє значення 0,17…0,18 В). Якщо окисно-відновний потенціал хінгідронного каталізатора E_X буде занадто великий, то ступінь окиснення H_2S буде надмірною і утворюватиметься не сірка, а сполуки Сульфуру у вищих ступенях окиснення. Аналіз роботи діючих сіркоочисних установок за хінгідроннним методом показав, що різниця E_n – 0,065 повинна бути у межах 0,05...0,2 В [2], тобто потенціал хінгідронного каталізатора повинен бути в межах 0,115…0,265 В.

Як показали дослідження, за рахунок олігомеризації хінгідрону у лужному розчині за певних умов відбувається утворення хінгідронного каталізатора, окисно-відновний потенціал якого менший ніж розчин хінгідрону до олігомеризації [3]. Тому спостерігається м’яка селективна дія цього окисника - каталізатора щодо окиснення гідрогенсульфіду до сірки.

Бібліографічний список

1. Pourbaix M., Pourbaix A. Potential - pH equilibrium diagrams for the system S-H_2O from 25 to 150°C. Geochimica and Cosmachimica Acta, 1992. – Vol.56. – P.3157-3178.

2. Слюзар, А. В., Знак, З. О., Калимон, Я. А., Буклів, Р. Л. Методи очищення і перероблення сірководеньвмісних газів (огляд). Питання хімії та хімічної технології, 2019. - №3. - С.83-97.

3. Слюзар А.В., Калимон Я.А. Вплив компонентів на окисно-відновні властивості хінгідронного поглинального розчину. Питання хімії та хімічної технології, 2020. - № 5 (132). - С. 88–97.

4. Kohl A, Nielsen R. Gas Purification. – Houston: Gulf Professional Publishing, 1997. – 1103 p.

THERMODYNAMIC STUDIES OF OXIDATION OF CHEMISORBED HYDROGEN SULFIDE TO SULFUR

A.V. Slyuzar, CScTech, Z.O. Znak, DScTech, Ya.A. Kalymon, DScTech, R.L.Bukliv, CScTech
(Lviv Polytechnic National University)

The thermodynamically possible reactions for the S-H_2O system are estimated based on the construction of Pourbaix diagrams. It is shown that at pH = 6…8.5 there is a relatively narrow zone of thermodynamically stable state of sulfur at potentials E = -0.15… -0.20 V. Therefore, it is proposed to carry out indirect methods of oxidation of dissolved hydrogen sulfide to sulfur using oxidants - catalysts (oxygen carriers). Oxidation of chemisorbed hydrogen sulfide to sulfur in the quinhydrone method of gases purification from hydrogen sulfide is carried out due to the low redox potential of the quinhydrone oxidant - catalyst.

Keywords: *chemisorbed hydrogen sulfide, oxidation, sulfur, redox potentials, Pourbaix diagrams, quinhydrone oxidant.*

УДК 665.6.033

ПРОГНОЗУВАННЯ ЗМІНИ В'ЯЗКОСТІ НАФТОВОЇ СИРОВИНИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ ПРИ ЗМІШУВАННІ

О.В. Тертишна[1], К.О. Замікула[2], О.О. Тертишний[3], Л.С.Тиха[4]

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

[1]Тертишна Олена Вікторівна, канд. техн. наук, доц., e-mail: ***elenateert@gmail.com***

[2]Замікула Костянтин Олександрович, аспірант, e-mail: ***zamikula_1994@ukr.net***

[3]Тертишний Олег Олександрович,канд. техн. наук, доц., e-mail: ***Tertyshny@bigmir.net***

*[4]Тиха Людмила Станіславівна, канд. техн. наук, e-mail:****luda.tikhaya@ukr.net***

Для прогнозування зміни в'язкості сумішей нафти та нафтопродуктів запропоновано та випробувано підхід з попереднім розділенням сукупності індивідуальних вуглеводнів однотипної будови на окремі вуглеводневі групи: алкани, циклоалкани і арени. Створено математичну модель розрахунку в'язкості нафтових сумішей та експериментально визначено вплив групового складу.

Ключові слова:*в'язкість, математичне моделювання, відхилення від адитивності, груповий склад.*

В'язкість нафтопродуктів не є адитивною величиною, що призводить до неможливості спрогнозувативластивостісуміші при компаундуванні. Мета дослідження – розробити математичну модель, яка описує в'язкості нафтопродуктів при змішуванні на базі модифікування і уточнення відповідних коефіцієнтів, які входять до формули Вальтера:

$$X_{\Sigma} = \sum_{1}^{n} \psi_j^* \cdot X_j \qquad (1)$$

де X_{Σ} – властивість суміші; X_j – властивість j–го компонента; ψ_j^* – «неадитивна» частка j–го компонента:

В якості дослідних компонентів для розробки математичної моделівикористано нафтаГлинсько-Розбишівського родовища (компонент №1),сумішУкраїнської та Азербайджанської нафти (компонент №2), а також їх залишки після атмосферної перегонки (мазут) (табл.1). Груповий склад кожного з компонентів визначали за значеннями показника заломлення (рефрактометрія), густини, вмісту загальної сірки (ламповий метод) та молекулярної маси (кріоскопія).

Таблиця 1

Фізико-хімічні показникиоб'єктів дослідження

Показник	Компонент №1	Компонент №2	Залишок компоненту №1	Залишок компоненту №2
Густина при 20°С, кг/м^3	840,0	843,3	881,0	896,2
Кінематична в'язкість, мм^2/с	8,10 (20°С)	8,87 (20°С)	24,98 (50°С)	18,00 (50°С)
Молекулярна маса, кг/кмоль	220	200	362	338
Показник заломлення	1,4142	1,4185	1,4884	1,4853
Вміст сірки, % об.	0,70	0,24	0,76	0,53
Вміст алканів, % об.	10,3	5,6	70,0	60,0
Вміст циклоалканів, % об.	67,9	52,9	4,0	4,0
Вміст аренів, % об.	21,8	41,5	26,0	36,0

Для опису властивостей двокомпонентних сумішей використано модель «квазіадитивності» [1].

Для розробки математичної моделі властивості суміші представлено у вигляді:

$$\psi_j^* = \psi_j \cdot \frac{\beta_j}{\sum_1^n \psi_j \cdot \beta_j} \tag{2}$$

де ψ_j – частка компонента в суміші; β_j – коефіцієнт «квазіадитивності», розрахований за формулою:

$$\beta_j = \beta_j^a \cdot \psi_j^a + \beta_j^n \cdot \psi_j^n + \beta_j^{ar} \cdot \psi_j^{ar} \tag{3}$$

де β_j^a – коефіцієнт «квазіадитивності» алканів j-го компоненту; ψ_j^a – частка алканів у j-го компоненті; β_j^n – коефіцієнт «квазіадитивності»циклоалканівj-го компоненту; ψ_j^n – частка циклоалканів у j-го компоненті; β_j^{ar} – коефіцієнт «квазіадитивності»аренівj-го компоненту; ψ_j^{ar} – частка аренів у j-го компоненті;

Коефіцієнти «квазіадитивності» розрахованоза рівняннями:

$$\beta_j^a = 12{,}592 \cdot M_j^{-0{,}578} \tag{4}$$

$$\beta_j^n = -0{,}375 \cdot \ln(M_j) + 1{,}8961 \tag{5}$$

$$\beta_j^{ar} = -0{,}62 \cdot \ln(M_j) + 3{,}1855, \tag{6}$$

де M_j – середня молекулярна маса j-ї фракції.

Кінематичну в'язкість кожного компоненту при температурі суміші t_{Σ} визначено за рівнянням [2]:

$$\nu_j^{t_\Sigma} = \frac{1000}{Z \cdot \rho_j^{t_\Sigma}} \cdot \left(\frac{Z \cdot \nu_j \cdot \rho_j}{1000} \right)^{\chi} \quad (7)$$

де $\nu_j^{t_\Sigma}$ – кінематична в'язкість j-го компонентупри температурі t_Σ, мм^2/с; $\rho_j^{t_\Sigma}$ – густина j-го компонентупри температурі t_Σ, кг/м^3; ν_j – кінематична в'язкість j-го компонентупри вхідній температурі, мм^2/с; ρ_j – густина компонентуj-го компонентупри вхідній температурі, кг/м^3;

Параметр χ розраховано за формулою:

$$\chi = \frac{1}{1 + \alpha(t_\Sigma - t_0) \cdot \lg(Z \cdot \nu_j^n \cdot \rho_j^n)} \quad (8)$$

де α, Z– коефіцієнти, значення яких прийнятовідповідно:

Z=10, α=0,00252 при $\nu_j^n \cdot \rho_j^n \geq 1000$ (9)

Z=100, α=0,00144 при $10 \leq \nu_j^n \cdot \rho_j^n < 1000$ (10)

Z=1000, α=0,00076 при $\nu_j^n \cdot \rho_j^n < 10$ (11)

Після розрахунку в'язкості кожного компоненту при вхідній температурі,в'язкістьсуміші визначено за формулою (1).

Результати визначення в'язкості:експериментальним шляхом, обчислені за розробленою математичною моделлю, за розрахунками, які базуються на правилі адитивності ()та на формулі Вальтера (1) наведені на рисунку 1.

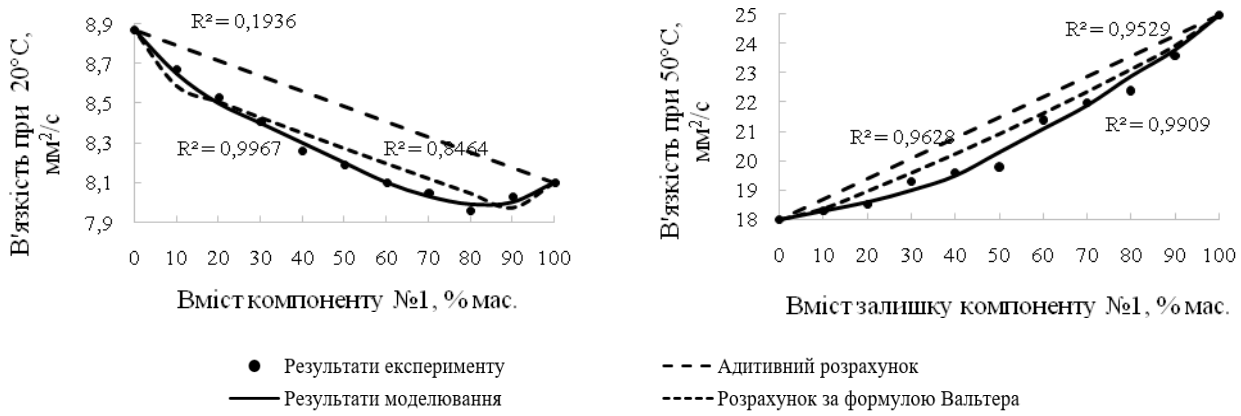


Рис. 1. Порівняння результатів експериментального та розрахункового методів визначення в'язкості сумішей

На основі проведених експериментальних досліджень зміни в'язкості сумішей нафти та нафтового залишку отримано залежність зміни кінематичної в'язкості від групового складу компонентів.

Відхилення в'язкості сумішей від адитивно розрахованої в бік нижчих значень свідчить, що «неадитивна частка» більш в'язкого компонентуменша, ніж його реальна частка у суміші, що, в свою чергу, обумовлено мінімальним вмістом у даному компоненті вуглеводнів алканового ряду та більшим вмістом аренів (табл.1). Розроблена математична дозволить більш точно (R^2=0,9967)прогнозувати значення в'язкості нафтових сумішей залежно від їх групового складу.

Бібліографічний список

1.Букреева И. В. Физико-химический подход к оценке технологических свойств нефтяных фракций / И.В. Букреева, Н.А. Сваровская // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. – 2002. – Т. 305, вып. 8 : Геология и разработка нефтяных и газовых месторождений. – С. 121– 124.

2.Дунюшкин И.И., Мищенко И.Т., Елисеева Е.И. Расчеты физико-химических свойств пластовой и промысловой нефти и воды: Учебное пособие для вузов. М.: Нефть и газ. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина – 2004. – 448 с.

PREDICTION OF CHANGES IN THE VISCOSITY OF CRUDE OIL AND PETROLEUM PRODUCTS DURING MIXING

To predict the change in the viscosity of mixtures of oil and petroleum products, an approach with a preliminary division of the set of individual hydrocarbons of the same type structure into separate hydrocarbon groups: alkanes, cycloalkanes and arenes is proposed and tested. A mathematical model for calculating the viscosity of oil mixtures has been created and the influence of group composition has been experimentally determined.

***Keywords**: viscosity, mathematical modeling, deviation from additivity, group composition.*

УДК 665.63

ВИКОРИСТАННЯ ВАЖКОЇ СМОЛИ ПІРОЛІЗУ ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ БІТУМУ

П.І. Топільницький[1], В.М. Гунька[2],В.В. Романчук[3]

Національний університет «Львівська політехніка»;12, вул. Ст. Бандери. Львів, 79013, Україна

[1]Топільницький Петро Іванович, канд.тех.наук, професор кафедри хімічної технології переробки нафти і газу

[2]Гунька Володимир Мирославович,канд.тех.наук, доцент кафедри хімічної технології переробки нафти і газу

[3]Романчук Вікторія Володимирівна, канд.тех.наук, с.н.с. кафедри хімічної технології переробки нафти і газу

Досліджено використання важкої смоли піролізу бензинових фракційяк пластифікатору для модифікації дорожнього бітуму БНД 70/100. Важку смолу вводили як окремий додаток, а також у поєднанні з модифікаторами імпортного виробництва.Використання важкої смоли разом з модифікаторами до бітуму покращує пластичність бітумів, зменшує його собівартість на 2-3 %, при цьому дозволяє створити бітум іншої категорії якості, який є значно дорожчим на ринку.

***Ключові слова:** важка смола піролізу, бітум, якість бітуму, пластифікатор*

Поліпшення властивостей бітумів удосконаленням технології окиснення гудронів є необхідним, але недостатнім для забезпечення вимог, що пред’являються до бітумних матеріалів[1]. Вивчення властивостей модифікованих бітумів показує, що якість останніх залежить від природи наповнювача і його вмісту в складі бітуму. Робочий інтервал використання бітуму характеризується інтервалом його пластичного стану – різницею між температурами розм’якшення і крихкості та для його збільшення необхідно

знизити температуру застигання і підвищити температуру розм'якшення дисперсійного середовища. Одним з методів досягнення такого ефекту є застосування пластифікаторів. Пластифікатори – низькомолекулярні речовини, здатні частково або необмежено поєднуватись з бітумом, зменшуючи при цьому в'язкість. Вони підвищують морозостійкість бітумів, розтяжність, водостійкість, проте знижують теплостійкість [2].

Модифікація бітумів полімерами на сьогодні є одним з найбільш поширених способів підвищення якості дорожніх бітумів, однак і найдорожчим. Ведення до складу бітумів невеликої кількості пластифікатору (1-10%) наближає його властивості до властивостей полімеру, але підвищує вартість приблизно в 2 рази.

Для модифікування окисненого бітуму марки БНД 70/100, виробленого на ПАТ «Укртатнафта», використовували три промислових додаткизакордонного виробництва як модифікатори, та важка смола піролізубензинових фракцій(ВСП)як пластифікатор [2]. Характеристика ВСП як пластифікатору подано у таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристика ВСП як пластифікатору

Показник	Значення
Густина при 15 ºС, г/см^3	1,08
Температура застигання, ºС	17
Коксивність, % мас.	14
Масовачасткасірки, % мас.	0,1
Зольність, % мас.	0,03
Масова часка нерозчиннихутолуолі, % мас.	0,15
Масова часка нерозчиннихупентані (асфальтени), % мас.	30,2

Характеристика бітумів, модифікованих промисловими додатками 1-3 та ВСП, подано у таблицях 2-4 відповідно.

Таблиця 2

Характеристика бітумів модифікованих Додатком 1 та ВСП

Показник	БНД 70/100	96 % - БНД 70/100 4% - Додаток 1	92% - БНД 70/100 4% - Додаток 1 4% - ВСП
Температура змішування, ºС	-	180	160
Час змішування, год	-	3,0	0,5
Температура розм'якшеності, ºС	46	58,2	55,2
Пенетрація при 25 ºС,0,1 мм	70	50	72
Дуктильність при 25 ºС, см	78	43,6	39,4
Еластичність при 25 ºС, %	-	62,8	68,0

Таблиця 3

Характеристика бітумів модифікованих додатком 2 та ВСП

Показник	БНД 70/100	97% - БНД 70/100 3% - Додаток 2	92% - БНД 70/100 3% - Додаток 2 5% - ВСП
Температура змішування, ºС	-	160	160
Час змішування, год	-	1,0	0,5
Температура розм'якшеності, ºС	46	57,0	56,2
Пенетрація при 25 ºС, 0,1 мм	70	48	64
Дуктильність при 25 ºС, см	78	82	77
Еластичність при 25 ºС, %	-	54,2	62,3

Таблиця 4

Характеристика бітумів модифікованих додатком 3 та ВСП

Показник	БНД 70/100	97 % - БНД 70/100 3% - Додаток 3	92% - БНД 70/100 3% - Додаток 3 5% - ВСП
Температура змішування, ºС	-	160	160
Час змішування, год	-	1,0	0,5
Температура розм'якшеності, ºС	46	72,8	75,2
Пенетрація при 25 ºС, 0,1 мм	70	41	65
Дуктильність при 25 ºС, см	78	48	39
Еластичність при 25 ºС, %	-	-	-

Додавання промислових додатків до окисненого бітуму дозволяє значно збільшити теплостійкість (температуру розм'якшеності) одержаних бітумів, особливо додавання додатку 3. Додавання додатків 2 і 3 дозволяє отримати модифіковані бітуми з еластичністю більше 50 %, що відповідає нормативним вимогам до бітумів модифікованих полімерами (ДСТУ Б В.2.7-135-2014). З іншого боку, додавання цих промислових додатків знижує пластичні властивості отриманих бітумів. З таблиць видно, що цю проблему дозволяє вирішити додавання ВСП, як пластифікатору.Використання ВСП в якості додатку до бітуму покращує пластичність бітумів, зменшує його собівартість на 2-3 %, при цьому дозволяє створити бітум іншої категорії якості, який є значно дорожчим на ринку.

Бібліографічний список

1. Високоякісні бітуми для будівництва українських доріг : Монографія/С.В. Бойченко, М.М. Братичак, А.О. Бєлятинський, О.Б. Гринишин, П.І. Топільницький, А.П. Пушак, С.В. Пиш'єв / За загюред. Проф. Бойченка С.В..- К.: ТОВ «НВФ «Славутич-Дельфін», 2016.-194 с.
2. Ахмедова Н.Ф. Мамедов С.Э Комплекснаяпереработкатяжелойсмолыпиролиза / Успехисовременногоестествознания.Раздел : Технические науки – 2011. – № 7 – С. 74-75 https://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=27032
3. ДСТУ Б В.2.7-135:2014 Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови.

USE OF HEAVY PYROLYSI SRESIN FOR BITUMEN MODIFICATION

P.I.Topilnytsky PhD in technical sciences, V.M. Gunka, PhD in technical sciences, V.V.Romanchuk, PhD in technical sciences (Lviv National University)

The use of heavy pyrolysis resin of gasoline fractions as a plasticizer form odification of road bitumen BND 70/100 was investigated. Heavy resin was introduced as a separateadditive, as well as in combination with modifiers of imported production. The use of heavy resin together with modifiers for bitumen improves the ductility of bitumen, reduces its costby 2-3%, whil ecreating a bitumen of another quality category, which is much more expensive on the market.

Keywords: heavy pyrolysis resin, bitumen, bitumen quality, plasticizer.

УДК 620.2

ВИКОРИСТАННЯ АРОМАТИЧНИХ АМІНІВ У ВИСОКООКТАНОВИХ АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНАХ

О.В. Троценко[1], А.Б. Григоров[2]

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

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

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

Розглянуто сучасні перспективи застосування ароматичних амінів у якості антидетонаційних присадок до високооктанових автомобільних бензинів. Запропоновано їх використання для отримання нових класів сполук, які володіють високою стійкістю до детонації та не підпадають під існуючу заборону.

Ключові слова: *бензини, стійкість до детонації, присадки, ароматичні аміни, монометиланілін.*

Стійкість автомобільних бензинів до детонації, яка виражена у одиницях октанового числа можна віднести до числа основних показників їх якості, від якого залежить надійна та довговічна експлуатація двигуна внутрішнього згоряння (ДВС). У якості добавок/присадок до автомобільних бензинів, що здатні підвищувати їх стійкість до детонації, до недавно використовували різні класи органічних сполук, зокрема ароматичні аміни, які дуже добре зарекомендували себе на протязі багатьох десятиріч. Яскравим представниками цього класу сполук є аніліни, зокрема монометиланіліни (ММА), які стали використовуватися провідними світовими брендами у галузі нафтохімічного виробництва для виробництва широкого ряду присадок – антидетонаторів, які

користувалися значним попитом на ринку нафтопродуктів. Серед основних країн-виробників цих присадок слід виділити США (фірми American Cyanamid, Du Pont (E. I.) de Nemours і Rubicon Chemicals), Російську Федерацію (АТ «Хімпром» і ВАТ «Бератон»), Китай (Roehm Shanghai), Португалію (фірма Quimigal), Німеччину (фірма Bayer AG, BASF) тощо. Антидетонатори на базі ММА вважаються найбільш ефективними в бензинах парафіново-нафтенової основи, для яких притаманна невисока стійкість до детонації. Так, проведені дослідження показали, що в залежності від хімічного складу та вихідного значення стійкості до детонації бензину або бензинової фракції, додавання ММА у кількості до 2% мас. сприяє підвищенню його/її стійкості до детонації, у середньому від 2 до 6 одиниць [1]. Крім антидетонаційних властивостей ММА підвищує якість палива в цілому, знижує витрату бензину на 5 -7%, має низьку летючість в порівнянні з іншими присадками на основі ароматичних амінів, вимагає менших його витрат в абсолютному вираженні для досягнення аналогічного іншим антидетонаторам ефекту.

Але, починаючи з 2016 р, його використання в автомобільних бензинах повністю заборонили [2]. Причинами заборони на ММА у складі автомобільних бензинів є його висока токсичність і зростання концентрації оксидів азоту (NO_x) в відпрацьованих газах. Це, в свою чергу, призвело до того, що на ринку з'явилися антидетонаційні присадки на базі інших ароматичних амінів, які досі не набули широкого розповсюдження: мета-, орта- пара-толуїдин; 2,4-, 2,5-, 2,6-ксілідін; пара-анізідин та N-метил-пара-анізідин.

Слід зазначити, що використання інших сполук ароматичних амінів у якості антидетонаційних присадок має ряд значних технічних недоліків: підвищена схильність до смолоутворення внаслідок окиснення і збільшення зносу деталей циліндро-поршневої групи; низьку фізично-хімічну стабільність; погані органолептичні властивості; погіршення низькотемпературних властивостей бензину, внаслідок високої температури кристалізації (-31,3÷59°С); перевищення меж википання бензину у наслідок високої температури кипіння (200,3÷243°С). Крім цього, ці сполуки є токсичними і чинять приблизно однакову з ММА негативну дію на навколишнє середовище, що пояснюється близькими значеннями частки азоту в їх молекулах.

Отже, заміна однієї сполуки з ряду ароматичних амінів на інші само по собі не є виходом з складної ситуації, яка склалася у галузі виробництва високооктанових бензинів. Більш раціональним та перспективним рішенням у цій ситуації може стати використання ароматичних амінів у якості сировини для синтезу нових сполук, які за своїми антидетонаційними, низькотемпературними та іншими властивостями будуть не гіршими за ММА та не підпадають під існуючі заборони.

Бібліографічний список

1. Ярмолюк Б.М. Тенденції застосування додатків до бензинів / Б.М. Ярмолюк, Н.П. Короткова, Л.І. Береза // Катализ и нефтехимия. – 2006. - №14. – С.53-70.

2. ТР ТС 013/2011. ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу,

топливу для реактивных двигателей и мазуту. Дата введения 31.12.2012. Дата актуализации 01.01.2021. – 22с.

THE USE OF AROMATIC AMINES IN HIGH-OCTANE GASOLINE

O.V. Trotsenko, postgraduate student, (NTU "KhPI")
A.B. Grigorov, candidate of technical sciences, associate professor, (NTU "KhPI")

Current prospects for the use of aromatic amines as anti-knock additives for high-octane motor gasoline's are considered. Their use is proposed to obtain new classes of compounds that have high resistance to detonation and do not fall under the existing ban.

Key words: *gasoline's, resistance to detonation, additives, aromatic amines, monomethylaniline.*

УДК 662.75

МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ АКТИВНОСТІ ПАЛИВА У ДИНАМІЧНИХ УМОВАХ

К.В. Шевченко[1], А.Б. Григоров[2]

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

[1] Шевченко Кирило Володимирович, аспірант кафедри ТПНГтаТП, e-mail: drekstar2007@gmail.com

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

Запропоновано метод визначення корозійної активності палив або їх компонентів у динамічних умовах, при яких спостерігається інтенсифікація процесу корозії стандартної мідної пластинки. Запропонований метод дозволяє скоротити тривалість проведення дослідження та отримати об'єктивну інформацію щодо корозійної активності палив або їх компонентів.

Ключові слова: *паливо, компоненти, корозія, динамічні умови, мідна пластинка, пристрій.*

Корозійна активність палива відноситься до числа основних показників, від своєчасного моніторингу якого залежить надійна, безаварійна експлуатація як засобів зберігання та транспортування палива, так і паливна система транспортних засобів при його безпосередньому застосуванні.

У відповідності до вимог нормативної документації на паливо його корозійну активність визначають шляхом витримування на протязі 180 хв. при певній температурі мідної пластинки певних розмірів у пробірці, заповненій досліджуваним паливом. Після цього проводять візуальну оцінку пластинки на наявність потьмарення або осередків корозії [1]. Такий метод дозволяє оцінити корозійну активність палива у так званих, статичних умовах, що дещо відрізняється від реального впливу палива на металеві поверхні, особливо при його застосуванні.

З огляду на це, нами було запропоновано установку для визначення корозійної активності палива або його компонентів на мідну пластинку при

його циркуляційному русі – у динамічних умовах. При цьому мідна пластинка омивається значним об'ємом палива, що сприяє виникненню умов, при яких спостерігається інтенсифікація процесу її корозії. Даний метод реалізується у пристрої, схема якого у загальному вигляді представлена на рис.1. Параметри роботи пристрою наведено у табл. 1.

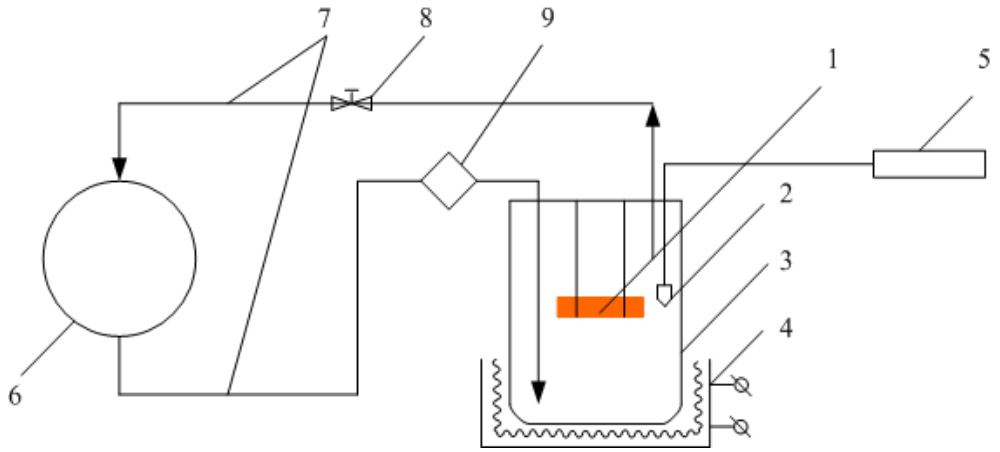


Рис.1. Схема пристрою для дослідження корозійної активності палива: 1-мідна пластинка; 2-термопара ТХА; 3-стакан; 4-нагрівальний пристрій; 5-прилад контролю температури; 6-насос; 7-патрубки; 8-кран; 9-фільтр

Таблиця 1

Параметри роботи пристрою для визначення корозійної активності палива

№ п/п	Найменування параметру	Одиниці вимірювання	Числове значення параметру
1.	Температура дослідження	°С	20÷150
2.	Кількість палива, що прокачується	$дм^3$/хв.	4,0-20,0
3.	Об'єм досліджуваного палива	$дм^3$	2,5
4.	Загальна тривалість дослідження	хв.	80
5.	Кількість циклів дослідження	од.	3
6.	Максимальна потужність нагрівального пристрою	кВт	0,70
7.	Максимальна потужність насосу	кВт	4,00
8.	Живлення насосу та нагрівального пристрою	В/Гц	220/50

Даний метод реалізується наступним чином: мідну пластинку (1) шириною 1-2,5 мм, товщиною 1,5-3,0 мм і довжиною 75 мм вирізають із загартованої електролітичної міді холодної обробки з гладкою поверхнею чистотою більш 99,9%, розташовують у стакані (3), що заповнений досліджуваним паливом/компонентом. Паливо/компонент завдяки нагрівальному пристрою (4) підігрівається до температури дослідження, після чого вмикається насос (6) і починається циркуляція підігрітого

палива/компоненту крізь фільтр (9) та стакан (3) на протязі 80 хв. Температура досліджуваного палива/компоненту контролюється за допомогою термопари ТХА (2) та приладу контролю температури (5). Після проведення дослідження вимикають насос (6), виймають мідну пластинку (1) та проводять її візуальну оцінку шляхом порівняння з еталоном або зважують її і, по втраті маси у порівнянні з вихідною пластинкою, розраховують корозійну активність у г/см^2.

Підсумовуючи відмітимо, що при використанні даного методу значно скорочується тривалість дослідження корозійної активності палива/компоненту, а отримана інформація є більш адекватною і інформативною у порівнянні з інформацією, яку можна отримати при застосуванні стандартизованого методу.

Бібліографічний список

1. ASTM D130 – 19. Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015. – 10 p.

METHOD FOR DETERMINING THE CORROSION ACTIVITY OF FUEL UNDER DYNAMIC CONDITIONS

K.V. Shevchenko, postgraduate student, (NTU "KhPI")
A.B. Grigorov, candidate of technical sciences, associate professor, (NTU "KhPI")

A method for determining the corrosion activity of fuels or their components under dynamic conditions under which the intensification of the corrosion process of a standard copper plate is observed is proposed. The proposed method allows to reduce the duration of the study and to obtain objective information on the corrosion activity of fuels or their components.

Key words: *fuel, components, corrosion, dynamic conditions, copper plate, device.*

УДК 665.753.4

ВПЛИВ МІКРОБІОЛОГІЧНОГО ЗАБРУДНЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ МОТОРНИХ ПАЛИВ

О.Б. Шевченко[1], Д.В. Попитайленко[2]

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

[1] Шевченко Олена Борисівна, кандидат техн. наук., доц. каф. Технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів, e-mail:e_shevchenko@ua.fm

[2]Попитайленко Дарина Володимирівна, бакалавр, студент 6 курсу каф. Технології палив, полімерних та поліграфічних матеріалів, e-mail: darinapopy@gmail.com

Мікробіологічні забруднення традиційних та альтернативних видів палива на даний час вивчені недостатньо. Розроблено удосконалену методику визначення наявності мікробіологічного ураження палива і кількісне визначення його ступеня. Запропоновано біоцидну добавку для пригнічення росту мікроорганізмів.

Ключові слова: *метилові естери жирних кислот, біозабруднення, біоцидна добавка, сумішеве дизельне паливо, мікробіологічна стабільність.*

Проблема мікробіологічного ураження палива та матеріалів паливних систем, які експлуатуються в різноманітних кліматичних зонах, особливо в

районах з вологим кліматом, є актуальною, оскільки життєдіяльність мікроорганізмів прискорює розкладання палива та корозію матеріалів. В якості основної міри запобігання для всіх паливних баків використовується регулярний злив відстію. При підозрі на наявність мікробіологічного забруднення паливо слід дослідити.

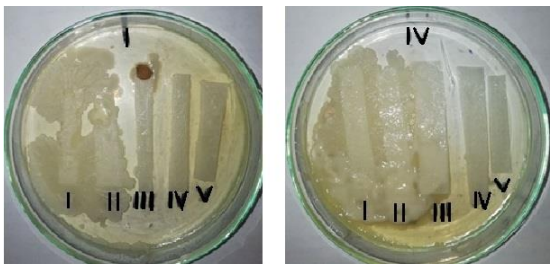
Метод визначення мікробіологічного ураження моторного палива вимагає надійного і швидкого способу виявлення мікроорганізмів.

На даний час використовуються індикаторні способи визначення мікробіологічного забруднення, але дані методи дають тільки якісну оцінку, а не кількісну, що не дає в повній мірі визначити ступінь мікробіологічного зараження палива [1]. Нами розроблено удосконалену методику виявлення наявності мікробіологічного ураження палива та кількісного визначення його ступеня, засновану на поєднанні мікробіологічного та гравіметричного методів дослідження. Для проведення дослідження розливали розплавлене глюкозно-пептонове агаризоване середовище в стерильні чашки Петрі та поміщали на їх поверхню нарізаний та попередньо простерилізований фільтрувальний папір. Відомий об'єм попередньо перемішаного палива стерильною піпеткою поміщався на поверхню чашок Петрі і розподілявся по її поверхні стерильним шпателем. Чашки Петрі витримувалися протягом 7 днів при оптимальній температурі. Підрахунок кількості колоній утворюючих елементів проводився через 2 доби для бактерій, та через 7 діб для мікологічного забруднення. Використання паперових фільтрів дозволяє підвищити точність мікроскопічного дослідження, уникнувши похибки через нерівномірність розподілу клітин у паливі, в свою чергу, використання висіву зразків палива на чашках Петрі дозволяє виявляти колонії мікроорганізмів, наявні на фільтрі, у концентраціях, які не можуть бути визначені гравіметрично.

Біоцидні присадки є основним заходом для запобігання виникнення мікробіологічного забруднення. На даний момент існують біоцидні присадки на основі четвертинних амонійних сполук. Основними їх недоліками є висока вартість та складність у використанні, оскільки такі присадки при додаванні в паливо викликають появу осаду та впливають на експлуатаційні характеристики [2]. В ході даного дослідження було запропоновано та досліджено недорогу та ефективну присадку, яка не має негативного впливу на експлуатаційні характеристики палив.

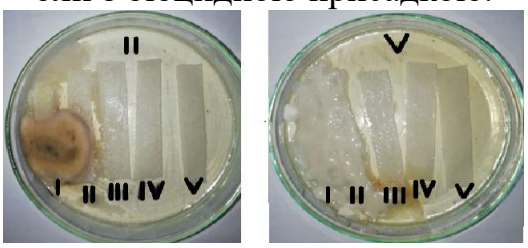
Вивчення ефективності запропонованої біоцидної присадки до палива проводили методом культивування на щільних живильних середовищах. Крапля попередньо перемішаного палива стерильним шпателем висіювалась на поверхню чашок Петрі, які витримувалися протягом 7 днів при температурі 25 ˚С ±2 ˚С без доступу прямих сонячних променів.Протягом інкубації та після неї оцінювали ступінь ураження мікроорганізмами.

Дослідження ступеня мікробіологічного забруднення різних палив з додаванням різної кількості біоцидної присадки наведені на рисунках 1-3.



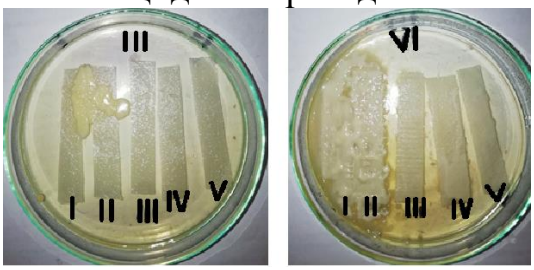
Смужки №№ I, II, III, IV та V – паливо з додаванням 1, 3, 5, 7 та 10% об. присадки відповідно.

Рисунок 1 - Ступінь мікробіологічного забруднення МЕЖК з соняшникової олії з біоцидною присадкою.



Смужки №№ I, II, III, IV та V – паливо з додаванням 1, 3, 5, 7 та 10% об. присадки відповідно.

Рисунок 2 - Ступінь мікробіологічного забруднення МЕЖК з ріпакової олії з біоцидною присадкою.



Смужки №№ I, II, III, IV та V – паливо з додаванням 1, 3, 5, 7 та 10% об. присадки відповідно.

Рисунок 3 - Ступінь мікробіологічного забруднення дизельного палива з біоцидною присадкою.

Ступінь мікробіологічного забруднення різних палив з додаванням різної кількості біоцидної присадки наведена в таблиці 1.

Таблиця 1

Обробка результатів випробування присадки

Композиція	Концентрація біоциду, %	Мікробіологічне ураження
1	**2**	**3**
МЕЖК з соняшникової олії	-	+
МЕЖК з ріпакової олії	-	+
Дизельне паливо	-	+
МЕЖК з соняшникової олії + біоцидна присадка	1	+
	3	+
	5	Частковий ріст
	7	-
	10	-

Продовження таблиці 1

1	2	3
МЕЖК з ріпакової олії + біоцидна присадка	1	+
	3	+
	5	Частковий ріст
	7	-
	10	-
Дизельне паливо + біоцидна присадка	1	+
	3	+
	5	-
	7	-
	10	-

Як видно з рис. 1-3 та табл. 1 в більшості випадків присадка повністю придушувала зростання мікроміцетів грибів та бактерій при мінімальній концентрації 5 % мас. Було встановлено, що використання запропонованої присадки не впливає на фізико-хімічні та експлуатаційні показники палива та дозволяє забезпечити високу біоцидну ефективність.

Библиографічний список

1. Shkilniuk, I. . Investigation of the microbiological stability of traditional and alternative aviation fuels [Text] /I. Shkilniuk // 1st International Symposiumon Sustainable Aviation: abstract book of International Simposium (Istanbul, Turkey, 2015). – Istanbul (Turkey), 2015. - P.4.
2. Матвеева, Е. Л. Микробиологическое поражение авиационных топлив [Текст] / Е.Л. Матвеева, О.А. Васильченко, Д.А. Демянко // Системи озброєння і військова техніка. – 2011. - № 2. - С. 152-156.

THE INFLUENCE OF MICROBIOLOGICAL POLLUTION ON PROPERTIES OF MOTOR FUELS

E.B. Shevchenko, PhDintechnicalsciences, D.V. Popytaylenko, undergraduatestudent (SHEI “USUCT”)

Microbiological contamination of traditional and alternative fuels is currently insufficiently studied. An improved method for detecting the presence of microbiological damage to fuel and quantify ingitsdegree has been developed. A biocidal additive for suppressing the growth of microorganisms has been proposed.

Keywords: fattyacidmethylesters, biopollution, biocidaladditive, mixeddiesel fuel,, microbiological stability.

ОЦІНКА ЖИТТЄВОГО ЦИКЛУ АЛЬТЕРНАТИВНИХ АВІАЦІЙНИХ ПАЛИВ НА ОСНОВІ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

А.В. Яковлєва[1], В.В. Бошков[2]

Національний авіаційний університет, 03058, м. Київ проспект Любомира Гузара 1, Україна

[1]Яковлєва Анна Валеріївна , кандидат технічних наук, e-mail: ***anna.yakovlieva@nau.edu.ua***

[2]Бошков Василь Васильович, випускник, e-mail: ***vasiliyboshkov@ukr.net***

Проведено порівняльний аналіз життєвого циклу традиційних авіаційних палив на основі нафтової сировини та альтернативних авіаційних палив на основі рослинної сировини. Надалі визначено основні ризики, що можуть виникати на розглянутих стадіях

життєвого циклу, зокрема проаналізовано потенційні екологічні ризики. Показано, що використання альтернативних авіаційних палив. На основі проведенного аналізу визначено критерії для оцінки сталості альтернативних авіаційних палив, що виробляються з відновлюваної рослинної сировини

Ключові слова: *авіаційні палива, екологічна безпека, альтернативна сировина життєвий цикл, екологічні ризики, сталі авіаційні палива.*

Комерційна авіація стикається з проблемами витрат палива, екологічної та енергетичної безпеки, які виникають внаслідок використання палив для газотурбінних двигунів на нафтовій основі. Сталі альтернативні авіаційні палива можуть допомогти вирішити ці проблеми. Їх використання може зменшити викиди, які впливають на якість атмосферного повітря та глобальний клімат, одночасно розширюючи внутрішні джерела енергії, які урізноманітнюють ресурси для одержання палива, сприяють підвищенню стабільності поставок та сприяють економічному розвитку регіонів. Найперспективнішим напрямом розвитку біопалива сьогодні є створення комбінованих сумішей з компонентів рослинного та нафтового походження.

З метою комплексної оцінки впливу біопалива на навколишнє середовище використовують методику оцінки життєвого циклу та аналізу ризиків, що можуть виникати на цих стадіях життєвого циклу. Першим етапом є побудова стадії життєвого циклу авіаційних біопалив на основі вітчизняної олійної сировини (ріпак, рижій, соя). Традиційно життєвий цикл будь-якої продукції включає основні її стадії, від етапу розробки ідеї до повної утилізації продукції, що вийшла з ужитку. Так як метою даної роботи є оцінка екологічних ризиків, під час побудови життєвого циклу було проаналізовано стадії від вирощування сировини до емісії відпрацьованих газів під час використання авіаційних біопалив (рис.1.)

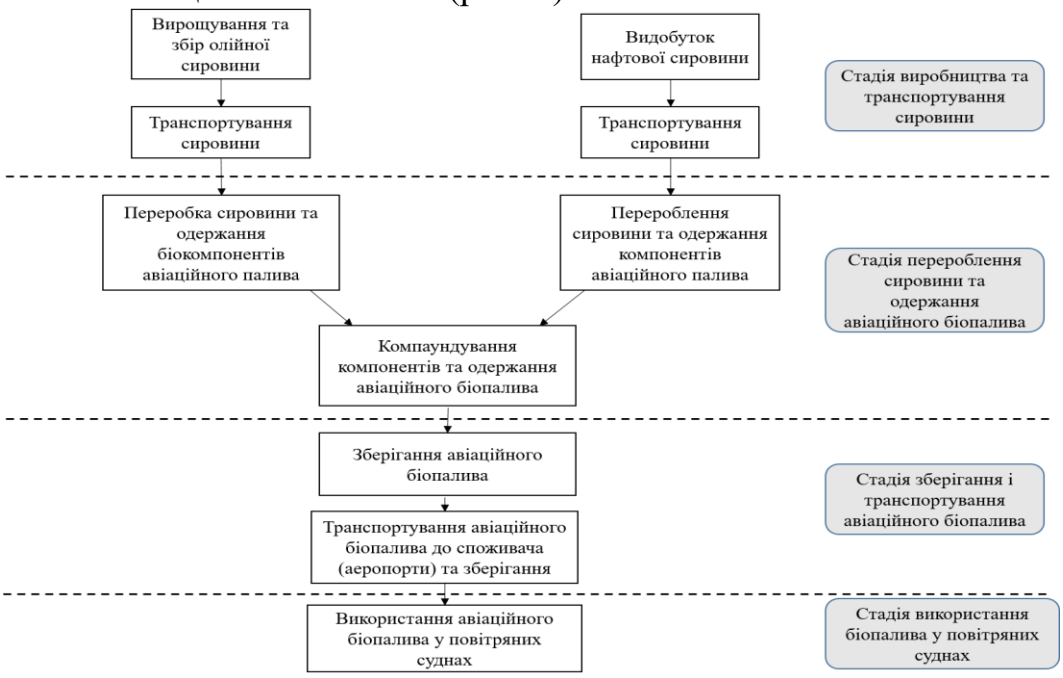


Рис. 1. Стадії життєвого циклу авіаційного біопалива на основі рослинної сировини.

Стадії життєвого циклу визначалися відповідно до ISO 14040-14043 «Управління навколишнім середовищем. Оцінка життєвого циклу». Було виділено такі основні стадії життєвого циклу палива:

− стадія виробництва та транспортування сировини;

− стадія перероблення сировини та одержання авіаційного біопалива;

− стадія зберігання і транспортування авіаційного біопалива;

− стадія використання біопалива у повітряних суднах.

Дані про основні екологічні аспекти, пов'язані з технологічним циклом використання традиційних і альтернативних палив і потенційні ризики, що існують під час використання палив для ПРД ЛА, систематизовано та приведено у табл. 1.

Таблиця 1

Класифікація ризиків традиційних та альтернативних палив для ПРД відповідно до стадій життєвого циклу

Традиційни палива для ПРД	**Альтернативні палива для ПРД**
1. Стадія виробництва та транспортування сировини	
Ресурсний ризик (вичерпаності сировини для палива)	Аграрний ризик (виснаження земель, мала кількість території для посівів)
Інвестиційний ризик	Інвестиційний ризик
Ризик змін законодавчих вимог до рівня викидів (ризик зміни законодавчих норм складу палива, вітчизняні палива можуть не відповідати нормам)	Ризик відсутності різних технологій переробки і виготовлення біопалива
Політичний або міждержавний ризик (конфліктної ситуації з державою поставщиком сировини для палива для ПРД)	Політичний або міждержавний ризик (конфліктної ситуації з державою поставщиком сировини для палива для ПРД)
	Недостатній об'єм сировини для біопалива
2. Стадія перероблення сировини та одержання авіаційного біопалива	
Техногенний ризик (пов'язані з небезпеками, що виходять від технічних об'єктів)	
Ризики, пов'язані з забрудненням навколишнього середовища (розлив нафтопродуктів під час транспортування, зберігання і використання, випаровування нафтопродуктів, викиди після технологічного процесу шкідливих речовин у стічні води)	
Ризик малого досвіду та технічного забезпечення у сфері виготовлення альтернативного палива для ПРД ЛА	
Інфраструктура виробництва сумішей біопалива	
3. Стадія зберігання і транспортування авіаційного біопалива	
Транспортні ризики, що виникають при транспортуванні палива	
Ризик погіршення якісних характеристик палива з часом (малий термін зберігання палива)	
Транспортні ризики, що виникають під час транспортування палива	
Ризик вибухонебезпечності	
4. Стадія використання біопалива у повітряних суднах	
Екологічні ризики: 1. вплив емісії на здоров'я людини; 2. забруднення довкілля під час заправки літаків; 3. вплив на довкілля продуктів згоряння палива	
Ризик підвищення цін на паливо	
Ризик невідповідальності норм міжнародним стандартам	
Вплив палива на технічний стан ЛА	
Ризик не готовності авіадвигунів до використання альтернативного палива	
Ризик зниження конкурентності палива на ринку (поява нових кращих видів палива, наприклад поява альтернативного палива)	
Ризик виникнення непрогнозованих ситуацій від використання альтернативного палива для ПРД ЛА	
Професійні ризики пов'язані з кваліфікацією персоналу	

На основі проведеного аналізу життєвого циклу та ризиків сформульовано та запропоновано Критерії оцінки сталості альтернативних авіаційних палив:

- Інтенсивність виснажування грунту вирощуванням сировини для одержання біопалив.
- Обсяги внесення добрив для вирощування сировини сировини для одержання біопалив.
- Кількісний та якісний склад відпрацьованих газів у результаті спалювання авіаційних біопалив.
- Матеріальні витрати під час вирощування сировини сировини для одержання біопалив.

ASSESSMENT OF LIFE CYCLE OF ALTERNATIVE AVIATION FUELS DERIVED FROM PLANT FEEDSTOCK

A.V. Yakovleva[1], V.V. Boshkov[2]
National Aviation University, 03058, Kyiv, 1 Lubomyr Husar Avenue, Ukraine

[1]*Yakovlieva Anna Valeriina, Candidate of Technical Sciences, e-mail:* ***anna.yakovlieva@nau.edu.ua***
[2]*Boshkov Vasyl Vasyliovych, graduate, e-mail:* ***vasiliyboshkov@ukr.net***

A comparative analysis of the life cycle of traditional aviation fuels based on petroleum raw materials and alternative aviation fuels based on vegetable raw materials. Further, the main risks that may arise at the considered stages of the life cycle are identified, in particular, the potential environmental risks are analyzed. It is shown that the use of alternative aviation fuels. Based on the analysis, criteria for assessing the sustainability of alternative aviation fuels produced from renewable vegetable raw materials are determined

Key words: *aviation fuels, ecological safety, alternative raw materials life cycle, ecological risks, sustainable aviation fuels.*

ВПЛИВ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА НА КОНСТРУКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ

А.В. Яковлєва[1], А.В. Гудзь[2]
Національний авіаційний університет, 03058, м. Київ проспект Любомира Гузара 1, Україна
[1]*Яковлєва Анна Валеріївна , кандидат технічних наук, e-mail:* ***anna.yakovlieva@nau.edu.ua***
[2]*Гудзь Аліна Валеріївна, випускник, e-mail:* ***algudz@ukr.net***

Проведено причинно-наслідковий аналіз процесів, що відбуваються у біодизельному паливі та зміні характеристик конструкційних матеріалів.Експериментально досліджено вплив біодизельного палива на конструкційні матеріали транспортних засобів. Біодизель впливає на матеріали на основі міді (наприклад, латунь), а також впливає на цинк, олово, свинець і чавун. Досліджено, що не схильні до дії біодизельго палива нержавіючі сталі. Полівінілхлорид (ПВХ) повільно деградує при контакті з біодизелем.

Ключові слова: *біодизельне паливо, експлуатаційні властивості , ріпакова олія, рижієва олія, конструкційні матеріали, корозія, гумотехнічні вироби.*

Широке застосування нових видів палив неможливе без проведення всебічного, комплексного дослідження та аналізу впливу біодизельного палива на надійність роботи елементів паливної апаратури.

Компоненти біодизельного палива по своїй хімічній природі є складні естери і є досить сильними органічними розчинниками. У зв'язку з цим при тривалій дії біодизельного палива спостерігається розм'якшення або пошкодження шлангів, сальників, ущільнень. Особливо схильні до дії біодизельного палива поліпропілен, полівініл і деякі сорти гуми.

Саме тому в експериментальній частині проводилися дослідження спрямовані на визначення впливу біодизельних палив на матеріали, які використовуються для виготовлення конструкційних деталей транспортного засобу. Основним завданням дослідження було визначення впливу на конструкційні матеріали сумішевих біодизельних палив з різним вмістом ЕЕРиж (10 %, 20 %, 30 %, 40% та 50 %) емпіричними методиками та порівняльний аналіз з характеристиками дизельного палива нафтового походження та 100-% біодизельним паливом.

Для проведення експерименту використовували підготовлені зразки палив:

- нафтове дизельного палива марки ДП-Євро.
- біодизельне паливо на основі етилового (ЕЕРО) естеру рижієвої олії,
- компаундоване біодизельне паливо, що містило нафтове паливо та ЕЕРО
- у кількості 10%, 20%, 30%,40%, 50 %.

Вплив біодизельних палив досліджували на частини полімерного шлангу ПВХ. Діаметрами $d_{вн}$=7,66 мм та $d_{зн}$=10,5 мм та товщиною , l=1,38 мм (використовуються як паливопровід у паливній системі автомобіля, обладнаного дизельним двигуном)

Зразки конструкційних матеріалів поміщали у скляні лабораторні бутлі об’ємом 100 мл та виртимували за наступних умов:

- температура в діапазоні10 – 20 ºС;
- термін – 2 місяці;
- періодичність вимірювань – раз на два тижні,
- освітлення – природнє, без доступу до прямих сонячних променів.

Дослідження впливу палива на частини полімерного шлангу проводили за показником: $d_{зовн}$ – діаметр зовнішній, мм.

На протязі двох місяців експерименту регулярно – кожних два тижні фіксувалися зміни, а саме зовнішній та внутрішній діаметри, товщина і маса частин полімерного шлангу, що представлено у таблиці 1.

Таблиця 1.

Зміни зовнішнього діаметру полімерного шлангу

№ з/п	Зміна зовнішнього діаметру полімерного шлангу, $d_{зов}$, мм						Зміни, %
	Дати						
	10.09.20		*25.09.20*	*08.10.20*	*22.10.20*	*11.11.20*	
1.	ДП	10,5	10,7	10,8	10,8	10,78	2,66
2.	ДП+10%	10,5	10,71	10,78	10,66	10,68	1,71
3.	ДП+20%	10,5	10,58	10,57	10,6	10,59	0,85
4.	ДП+30%	10,5	10,5	10,52	10,58	10,57	0,66
5.	ДП+40%	10,5	10,6	10,62	10,72	10,74	2,28
6.	ДП+50%	10,5	10,64	10,68	10,72	10,72	2,09
7.	БП	10,5	10,54	10,6	10,6	10,62	1,14

Виходячи із табличних даних 1 було побудовано діаграми рис.1.-2., на яких представлено залежність зміни зовнішнього діаметру від часу перебування полімерного шлангу у середовищі палив.

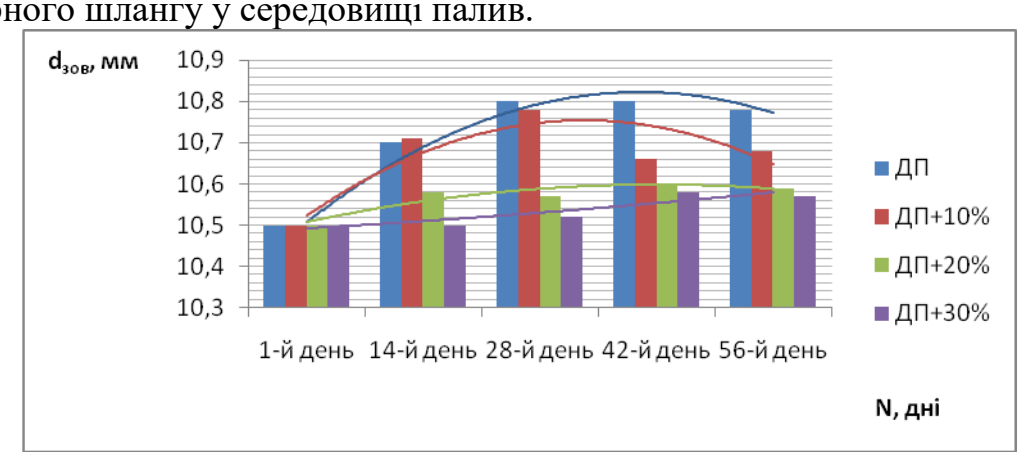


Рис.1. Зміни зовнішнього діаметру полімерного шлангу

Як бачимо з графічних даних на початку експерименту, після 14-днів витримки частини полімерного шлангу, які витримувалися у середовищі палива з 10 %, 20 %, 30 %, 40% та 50 % вмістом біокомпоненту, та дизельному паливі нафтового походження збільшилися у зовнішньому діаметрі, а при тривалій витримці на протязі двох місяців — зовнішній діаметри зразків полімерного шлангу, які витримувалися у компаундованому паливі збільшилися, це свідчить про те що палива як чисте дизельне, так і біодизельні та компаундовані палива здійснюють вплив на полімерні деталі транспортного засобу. Зокрема, зразки палив проникають у структуру ПВХ, що призводить до його набухання. Для зразка ж біодизельного палива показник зовнішнього діаметру після 14-денної витримки збільшивсяся, а вже на 28-му дні випробування цей показник почав зростати, далі процес сповільнюється і протягом 42-днів та 56-днів розміри полімерного шлангу практично не змінюються. Найбільш інтенсивна зміна діаметру спостерігалася на початку досліду, надалі набухання ПВХ сповільнювалося.

Полівінілхлорид (ПВХ) повільно деградує при контакті з біодизелем.Виходячи з експерементальних даних дійшли висновку, що

максимально стабільним є дизельне паливо та біодизельне паливо, а компаундовані палива є нестабільними, що зумовлено процесами, які відбуваються на молекулярному рівні.

З метою захисту елементів паливної апаратури біодизеля від високої хімічної активності естерів рослинних олій рекомендується:

- застосування стійкої гуми, поліетилен високої щільності (HDPE) ,
- забезпечити стійке антикорозійне покриття всіх компонентів паливної системи.

Библиографічний список

1. Грабар І.Г. , Колодницька Р.В., Семенов В.Г. Біопалива на основі олій для дизельних двигунів : монографія. Житомир : ЖДТУ, 2011. С.119-127 .
2. Бойченко С.В., Пушак А., Топільницький П., Лейда К. Моторні палива. Київ : Вид-во «Центр учбової літератури» , 2017. 245-248с.
3. Шланг маслобензостойкий (МБС): типы, характеристики. Особенности выбора и эксплуатации. URL: http://www.kaskadnn.ru/company/events/76-shlang-mbs (дата звернення 21.11.2020 р).
4. Как заменить топливные шланги на дизельных двигателях? URL: https://xn--80ajgehvray.com.ua/a407063-kak-zamenit-toplivnye.html (дата звернення 21.11.2020 р).

INFLUENCE OF BIODIESEL ON CONSTRUCTION MATERIALS OF VEHICLES

A.V. Yakovleva[1], A.V. Hudz[2]

National Aviation University, 03058, Kyiv, 1 Lubomyr Husar Avenue, Ukraine

[1]Yakovlieva Anna Valeriina, Candidate of Technical Sciences, e-mail: anna.yakovlieva@nau.edu.ua

[2]Hudz Alina Valeriyivna, graduate, e-mail: ***algudz@ukr.net***

A cause-effective analysis of the processes occurring in biodiesel and changes in the characteristics of structural materials. The influence of biodiesel on the construction materials of vehicles has been experimentally studied. Biodiesel affects copper-based materials (such as brass) and also affects zinc, tin, lead and cast iron. It is investigated that stainless steels are not exposed to biodiesel fuel. Polyvinyl chloride (PVC) slowly degrades on contact with biodiesel.

Key words: *biodiesel fuel, operational properties, rapeseed oil, rye oil, construction materials, corrosion, rubber products.*

УДК665.63

ЗНЕВОДНЕННЯ ЕМУЛЬСІЙ ВАЖКИХ ВИСОКОВ'ЯЗКИХ НАФТ СХІДНОГО РЕГІОНУ УКРАЇНИ

Т.В. Ярмола[1], В.В. Романчук[2], П.І. Топільницький[3]

Національний університет «Львівська політехніка»;12, вул. Ст. Бандери. Львів, 79013, Україна

[1]Ярмола Тетяна Володимирівна, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти і газу

[2]Романчук Вікторія Володимирівна, канд.тех.наук, с.н.с. кафедри хімічної технології переробки нафти і газу

[3]*Топільницький Петро Іванович, канд.тех.наук, професор кафедри хімічної технології переробки нафти і газу*

Досліджено високов'язкі нафти Яблунівського родовища (Україна, Полтавська обл).Нафти розбавляли газовим конденсатом для зменшення в'язкості, потім піддавали деемульгуванню з застосуванням різних деемульгаторів. Встановлено, що нафти доцільно розбавляти важким газовим конденсатом, зневоднювати нейоногенним деемульгатором ПМ-1441 марки А на основіблоккополімерівоксидіветилену та пропілену.

***Ключові слова**: важканафта, зневоднення, деемульгування, деемульгатор*

В Україні обсяг таких запасів за останній 30-річний період збільшився майже втричі та перевищив 68 % від загальних запасів. Це насамперед, запаси нафти у малопроникли колекторах, залишкові запаси вуглеводнів, які формуються на пізній стадії розробки родовища, високообводнені поклади, важка високов'язка нафта і бітуми [1].

Окрім проблем з видобутком та транспортуванням важкої нафти, існують проблеми її переробки пов'язані зі складністю їх підготовки, а саме зневоднення і знесолення [2]. Повноцінному процесу зневоднення перешкоджає підвищений вміст механічних домішок та стабілізаторів у вуглеводневій сировині.

Підвищення ефективності знесолення і зневоднення важкої в'язкої нафти досягають шляхом попереднього розведення нафтита зменшення її в'язкості за допомогою розчинника та підбором ефективного деемульгатора [3].Як зазначалось раніше, як розчинник на практиці використовують легку малов'язку нафту в кількості 30-70% (мас.) на сировину, або бензин, виділений з важкої в'язкої нафти, або бензин термічних процесів нафтопереробки, або пастковий бензин, що утворюється на базі готової продукції, або конденсат газовий стабільний.

Для зневоднення було взято нафтиЯблунівського родовища, розташованого в Полтавській області, якімістять високов'язку нафту, а можливо і природний бітум.Для проведення досліджень були взяті проби з 4-х свердловин Яблунівського родовища України:проба 1 – свердловина 88, проба 2 – свердловина 94, проба 3 – свердловина 337, проба4 – свердловина 153, які відрізнялися густиною, в'язкістю, температурою застигання. На основі аналізу результатів, встановлено, що перші три проби нафти за значеннями густини та в'язкості можна охарактеризувати як важкі, проба 4, має дещо нижчі густини порівняно з іншими пробами. В'язкість нафт визначена при 313 та 323 К, оскільки при нижчій температурі, провести виміри було не можливо. За показниками в'язкості нафти характеризуються як високов'язкі. Нафти мають достатньо високий показник коксивності. Дані розгонки показали, що три проби нафти схожі за своїм складом, практично не містять бензинових фракцій, близько 20 % дизельних фракцій, більше 40 % фракцій википає вище 773 К. Це буде ускладнювати процес ректифікації з більш глибоким відбором дистилятів. В проби нафти №4 до 473 К википило 40 % розчинника, до 623 К – близько 30 % дизельного палива. За вмістом вуглецю, азоту та кисню всі нафти схожі, їм характерний високий вміст сірки – 2-3 %. Нафти характеризуються високим вмістом металів, особливо ванадію та нікелю. В пробі №2 багато заліза.

Для забезпечення видобутку високов'язкої нафти технологічним процесом передбачено її розрідження конденсатом газовим стабільним. Було використано газові конденсати: легкий газовий конденсат (ЛГК) Яблуніськоговідділення переробки газового конденсату (ВПГ) та важкий газовий конденсат (ВГК) Ярівськоговідділення переробки газового конденсату.Розведення Яблунівської нафти ЛГК та ВГК в кількості 30 % призвело до зниження в'язкості вихідної нафти практично в 5-6 разів. При цьому більше зменшення в'язкості спостерігається при розведенні ВГК. Однак, при додаванні ЛГК частина асфальто-смолистих речовин не розчиняється, що негативно впливає на гомогенізацію нафтової емульсії та сприяє її розшаруванню.

Для проведення зневоднення були використані наступні деемульгатори: ПМ марка А , ПМ марка Б, ПМ-1441 марка А, які виробляється на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (Україна) та деемульгатори марки «Диссольван», які виробляються компанію Clariant (Швейцарія).

З усього масиву одержаних результатів по зневодненню вибрано деемульгатори ПМ-1441 марки А вітчизняного виробництва та імпортний деемульгатор Дисольван 2830,3359, якіпроявили приблизно однакову ефективність. Враховуючи суттєву різницю в ціні і доступності, для визначення оптимальних умов зневоднення було обрано деемульгатор ПМ-1441 марка А.Вибраний деемульгатор на основі блоккополімерів оксиду етилену та пропілену зі співвідношенням оксиду етилену до оксиду пропілену 85:15 в оксиетиленових блоках за загальної молекулярної маси блоккополімеру 3500, що призводить до збільшення дифундування деемульгатора у нафтовому та водному середовищах до межі фаз та підвищує його деемульгуючу здатність.Було досліджено вплив витрати деемульгатора і температури на ефективність зневоднення. Проби нафти використовувались з розчинником – ВГК. Результати представлено в таблиці 1.

Таблиця 1

Вплив температури, витрати деемульгатора на ефективність Зневоднення емульсії важкої нафти деемульгатором ПМ-1441 марки А

Проба №	Вміст води в нафті, %	Температура, К	Ступінь зневоднення при додаванні різної кількості деемульгатора, %		
			0,2мл	0,5мл	1 мл
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
1	5,1	323	32	42	69
2	25,2	323	12	25	53
3	5,5	323	21	39	62
4	15,2	323	51	63	89
1	5,1	333	49	63	91
2	25,2	333	27	42	79
3	5,5	333	43	59	89
4	15,2	333	74	92	93
1	5,1	343	69	86	95

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6
2	25,2	343	39	59	87
3	5,5	343	65	81	90
4	15,2	343	85	94	95

Оскільки в'язкість, вміст води в нафтах різних свердловин відрізняються, оптимальні умови зневоднення також будуть різні. Для проб 1,3,4 температура 333-343 К, витрата деемульгатора 0,2-0,5 мл (100-250ppm), для проби 2, де в'язкість найвища, температура зневоднення має становити не менше 343 К, витрата деемульгатора 0,5-1,0 мл (250-500ppm).

Бібліографічний список

1. Витвицький Я. С., Пілка М. С. Аналіз ресурсного потенціалу та економічних проблем нафтовидобування в Україні із родовищ вуглеводнів, запаси яких відносяться до категорії важко видобувних /Науковий вісник ІФНТУНГ. Серія: Економіка та управління в нафтовій і газовій промисловості, 2016. № 1(13) С. 30-35
2. Topilnytskyy, P., Romanchuk, V., Yarmola, T., Stebelska, H. Study on rheological properties of extra-heavy crude oil from fields of Ukraine/ CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2020. – Vol. 14, –№ 3. – P.412-419.
3. P. Topilnytskyy, V. Romanchuk, S. Boichenko, Y. Golych Physico-chemical properties and efficiency of demulsifiers base donblock copolymers of ethyleneandpropylene oxides/ CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. – 2014. – Vol. 8, –№ 2. – P.211–218.

DEHYDRATION OF HEAVY HIGH-VISCOSITY OIL EMULSIONS IN THE EASTERN REGION OF UKRAINE

T.V. Yarmola,graduate student, V.V.Romanchuk, PhD in technical sciences, P.I.Topilnytsky PhD in technical sciences (Lviv National University)

High-viscosity oils from the Yablunivskoye field (Ukraine, Poltavaregion) have been studied. The oils were diluted with gas condensate to reduce viscosity, then demulsified using various demulsifiers. It is established that it isexpedient to dilute oil with heavy gas condensate, to dehydrate it with non-ionicdemulsifier PM-1441 ofbrand A on the basis of block copolymers of oxide sofethylene and propylene.

Keywords: heavyoil, dehydration, demulsification, demulsifier

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Кафедра технології переробки нафти, газу
та твердого палива

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПАЛЬНИХ КОПАЛИН

Тези доповідей
IV МІЖНАРОДНОЇ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ КОНФЕРЕНЦІЇ

Укладач	Мірошниченко Д.В.
Відповідальний секретар	Білець Д.Ю.
Технічний редактор	Білець Д.Ю.

Формат видання 60х90/16. Ум. друк. арк. 6,56
Тираж 50 прим. Зам. № 41-4

Видавець ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРІНТ»
вул. Багалія, 16, м. Харків, 61002,
свідоцтво суб’єкта видавничої справи ДК № 4568 від 17.06.2013.

Виготавлювач ФЛ-П Черняк Л. О.
61002, м. Харків, вул. Багалія, 16
Свідоцтво № 24800000000079553, від 16.05.2007 р.