

Содержание

DOI: 10.31081/1681-309X-2019-0-4-4-11

Специальность 161 (05.17.07)

ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ ПРИ АКТИВАЦИИ ГИДРОКСИДОМ КАЛИЯ

© * Ю.В. Тамаркина, к.х.н., В.А. Саборова, Р.Д. Мысык, к.х.н., В.А. Кучеренко, д.х.н. (ИнФОРУ НАНУ)

Щелочную обработку углей выполняли импрегнированием при одинаковом соотношении КОН/уголь (1 г/г). Активированные угли (АУ) получены в атмосфере аргона термопрограммируемым нагреванием (4 град./мин) до 800 °С, изотермической выдержкой 1 ч, охлаждением, отмывкой от щелочи и сушкой. Определены выходы (29,0-82,8 %) и величины удельной поверхности АУ (323-1547 м²/г). Получены дифрактограммы (дифрактометр Bruker D8) исходных углей и АУ. Они разделены деконволюцией на гауссианы, соответствующие γ -полосе и рефлексам (002) и (100).

Определены параметры надмолекулярного строения агрегатов внутрикаркасных полиареновых фрагментов – кристаллитов: межслоевое расстояние d_{002} , высота L_c , диаметр L_a , объем $V_{кр}$, число полиареновых слоев $N=(L_c/d_{002})+1$ и интенсивность I_{002} рефлекса (002). Сопоставлением этих характеристик для углей и АУ оценены изменения надмолекулярной структуры при щелочной активации.

Установлено, что при превращении угля в АУ расстояние d_{002} в кристаллитах растет (на 5-13 %), а высота кристаллитов L_c уменьшается (на 6-32 %) вследствие того, что КОН затрудняет надмолекулярное структурирование. Для АУ зависимость d_{002} от C^{daf} показывает плато при $C^{daf}=8-90\%$ ($d_{002}=0,430\pm 0,006$ нм) и резкое снижение в области $C^{daf}=90,0-95,6\%$. Зависимость L_c от C^{daf} характеризуется снижением L_c в интервале $C^{daf}=70-83\%$ и последующим ростом при переходе к антрацитам. В условиях щелочной активации (совместного действия тепла и КОН) формируются кристаллиты АУ, которые более пространственно разупорядочены по сравнению с кристаллитами углей. Степень разупорядочения при трансформации угля в АУ предложено оценивать параметром Δd_{002} – отношением разности межслоевых расстояний АУ и угля к величине d_{002} угля. Он экстремально зависит от СМ: снижается при переходе от бурого угля к каменным (с ростом C^{daf} от 70 до 80 %), возрастает до максимума у углей с $C^{daf}=90\pm 1\%$ и далее снижается к антрацитам.

Средний диаметр L_a кристаллитов АУ существенно (в 1,5-2,4 раза) превышает величины L_a исходных углей и с ростом СМ меняется по кривой с минимумом для углей с $C^{daf}=80-82\%$, то есть КОН не препятствует росту полиареновых слоев вследствие термоинициируемых реакций конденсации.

Сделан вывод, что при образовании АУ формируются надмолекулярные структурные фрагменты, включающие «протяженные» полиареновые (графеновые) слои. Они агрегированы по 2-4 слоя в пространственно разупорядоченные кристаллиты и связаны макромолекулярными цепями в трехмерный пористый каркас.

Ключевые слова: уголь, щелочная активация, активированный уголь, надмолекулярная структура, кристаллиты, полиареновые фрагменты, конденсация, графеновые слои, межслоевые расстояния.

* Автор для корреспонденции, e-mail: Tamarkina@nas.gov.ua

DOI: 10.31081/1681-309X-2019-0-4-11-20

Специальность 161 (05.17.07)

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО КОКСА ИЗ ШИХТ С ПОВЫШЕННЫМ УЧАСТИЕМ ГАЗОВЫХ УГЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ЧАСТИЧНОГО БРИКЕТИРОВАНИЯ ШИХТЫ.

Сообщение 1. Изучение возможности использования в качестве связующих для брикетирования углеводородных продуктов коксохимического производства

© * А.Л. Борисенко, к.т.н., И.Д. Дроздник, к.т.н., Н.А. Десна, к.т.н., Ю.С. Кафтан, к.т.н., Я.С. Балаева, к.т.н. (ГП «УХИИ»)

Получение брикетов проводили на базе производственной угольной шихты, в которой последовательно заменяли 5 и 10 % углей марок К и ОС на такое же количество газовых углей. Таким образом, содержание газовых углей в обоих вариантах опытных шихт составило 30 и 35 % соответственно.

В качестве связующих для брикетирования были использованы отсеы каменноугольного пека, каменноугольная смола, смолы и масла установки биохимической очистки, кислая смолка цеха улавливания, а также их смеси в различном соотношении. Наряду с оценкой технологических и химических свойств была дана оценка состояния и физических свойств углеводородных продуктов, использованных в качестве добавок. Даны

рекомендации по предварительной подготовке добавок перед подачей в шихту для брикетирования.

Были разработаны следующие варианты добавок к брикетируемой части шихты и определено количество таких добавок: отсева пека, фусы (80 %) + смола каменноугольная (20 %), кислая смола (50 %) + смола каменноугольная (50 %) и кислая смола (20 %) + смолы и масла установки биохимической очистки (80 %), фусы (30 %) + кислая смола (20 %) + смола каменноугольная (50 %). Отсев пека подавался в шихту в количестве 3%, а все остальные добавки в количестве 5 %. Брикетированию подвергали 20 % опытных шихт. Давление прессования в лабораторном прессе равнялось 20 МПа. Плотность брикетов составляла 1019 кг/м³. Наиболее прочные брикеты были получены при использовании в качестве связующего смеси фусов и каменноугольной смолы. Количество целых брикетов после двукратного сбрасывания с высоты 1,5 м составило 89,6 %. Показано, что использованные углеводородные добавки в отдельных случаях изменяют технологические свойства частично брикетированных шихт, но не настолько, чтобы изменить свойства, получаемого из них кокса. Показано, что получение достаточно прочных брикетов возможно в принятых условиях брикетирования (P = 20 МПа) при использовании в качестве связующего смеси кислой смолки и фусов с каменноугольной смолой. Смолы и масла биохимической установки менее эффективны как связующее по сравнению с каменноугольной смолой. Использование отсева пека в качестве связующего нецелесообразно в связи с тем, что получаемые с его участием брикеты полностью разрушаются уже при первом сбрасывании.

Ключевые слова: углеводородные продукты коксохимического производства, угольные концентраты, угольная шихта, брикетирование, прочность брикетов.

* Автор для корреспонденции, e-mail: zd@ukhin.org.ua

DOI: 10.31081/1681-309X-2019-0-4-20-27

Специальность 161 (05.17.07)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНДЕН-КУМАРОНОВОЙ ФРАКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ НЕФТЯНЫХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

© * М.Е. Швед, к.т.н., Ю.В. Присяжный, к.т.н., Е.Т. Астахова, А.Ю. Колесник (НУ «Львовская Политехника»)

Статья посвящена изучению возможности использования инден-кумароновой смолы с метакрилатными фрагментами в качестве полимерной добавки к нефтяному дорожному битуму.

Сырьем для получения инден-кумароновой смолы с метилакрилатными фрагментами (ИКСМ) была инден-кумароновая фракция (ИКФ), отобранная на ОАО «Запорожжкокс» (Украина), в составе которой содержалось 6,73 % масс. стирола, 5,75 % масс. кумарона и 44,45 % масс. индена. Для получения модифицированного битума использовали окисленный битум производства ОАО «Транснациональная финансово-промышленная нефтяная компания Укртатнафта» (Украина, г. Кременчук), который имеет следующие характеристики: температура размягчения – 46 °С, пенетрация – $70 \cdot 10^{-4}$ м, растяжимость – $63 \cdot 10^{-2}$ м, адгезия к стеклу – 33 %.

Показано, что инден-кумароновая фракция с метилметакрилатом при радикальной коолигомеризации с использованием 2-метилпропионитрила в качестве инициатора образует инден-кумароновые смолы с метакриловыми фрагментами. Структура синтезированного вещества подтверждена методом ИК-спектроскопии. Исследовано влияние состава кумарон-инденовых смол с метакриловыми фрагментами, температуры и времени реакции на выход модифицированного полимером битума. Установлены оптимальные условия приготовления модифицированного полимером битума и предложено использование смол в качестве адгезионной добавки для нефтяного дорожного битума.

На основании экспериментальных исследований можно сделать вывод, что наилучшие результаты адгезии достигаются с инден-кумароновой смолой с содержанием метилметакрилата в битуме 3 % масс. путем ее термообработки при температуре 190 °С в течение 60 мин. В этих условиях конечная смесь по температуре размягчения и пенетрации практически совпадает с характеристиками битума, который не содержит полимерного компонента, но обладает повышенной адгезией и эластичностью. Сделан вывод о том, что смола, полученная из инден-кумароновой фракции с добавлением метилметакрилата и 2-метилпропионитрила, может быть использована в качестве адгезивной добавки к нефтяному дорожному битуму.

Ключевые слова: инден-кумароновая смола, легкая фракция каменноугольной смолы, метакрилатные фрагменты, битум, модифицированный полимерами.

* Автор для корреспонденции, e-mail: mari4ka.ved@ukr.net

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА КАТАЛИЗАТОРА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИКАТОРА ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ ИЗ ФЕНОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ КАМЕННЕУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

© *С.В. Пышьев д.т.н., Ю.Я. Демчук, В.М. Гунька, к.т.н. (НУ «Львовская политехника»), Л.П. Банников, к.т.н. (ГП «УХИН»)

Показано, что традиционные асфальтобетоны на основе немодифицированных битумов не способны обеспечить необходимые физико-механические свойства дорожных покрытий и их долговечность. Поэтому необходимо повышение качества материалов и эксплуатационной надежности слоев дорожных покрытий. Эффективным направлением реализации указанной задачи является улучшение структуры и свойств битумов путем использования недорогих модификаторов различных типов. На кафедре «Химической технологии переработки нефти и газа» Национального университета «Львовская политехника» на протяжении последних лет ведутся исследования, связанные с получением относительно дешевых и эффективных модификаторов нефтяных битумов из жидких продуктов коксования угля. Предыдущими исследованиями было доказано, что феноло-крезол-формальдегидная смола (ФиКС-Ф), полученная из фенольной фракции каменноугольной смолы и синтезированная методом поликонденсации «сырых» фенолов с формальдегидом, является эффективным модификатором дорожных нефтяных битумов. Однако еще не изучалось влияние факторов на процесс получения ФиКС-Ф с учетом их дальнейшего применения в качестве модификатора дорожных нефтяных битумов. Именно это и послужило целью исследований, изложенных в настоящей статье.

В работе исследовано влияние количества катализатора на ход процесса получения феноло-крезоло-формальдегидной смолы (ФиКС-Ф), как модификатора нефтяных дорожных битумов. В качестве сырья в процессе использовалась фенольная фракция каменноугольной смолы (КВС).

Полученными смолами проводили модифицирование окисленного нефтяного битума. Установлено, что оптимальной концентрацией катализатора следует считать 3 % масс., поскольку при таком количестве катализатора наблюдаются высокие выход и температура размягчения смолы. Увеличение содержания катализатора до 6 % по массе от «сырых» фенолов при получении ФиКС-Ф практически не влияет на характеристики модифицированных битумов.

Ключевые слова: фенольная фракция, катализатор, феноло-крезоло-формальдегидная смола, модифицированный битум.

* Автор для корреспонденции, e-mail: gajva@polynet.lviv.ua

ПРИМЕНЕНИЕ ВАКУУМНОЙ ПЕРЕГОНКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

© А.Б. Григоров, к.т.н. (НТУ «ХПИ»)

Дисперсионная среда или базовый компонент занимает не менее 80 % масс. в составе пластичной смазки, а его свойства во многом определяют свойства конечного продукта. Это, в свою очередь, обуславливает требования, предъявляемые к качеству базового компонента. На сегодняшний день базовым компонентом при производстве пластичных смазок выступают дистиллятные и остаточные масляные фракции после селективной очистки от парафиновых и смолисто-асфальтовых веществ. Ввиду того, что данные фракции являются востребованными при производстве смазочных масел и пластичных смазок различного функционального назначения и имеют немалую стоимость, поиск более дешевой альтернативы, удовлетворяющей предъявляемым требованиям к уровню качества, видится весьма актуальной задачей.

В качестве хорошо себя зарекомендовавшего процесса регенерации отработанных моторных масел выступает вакуумная перегонка, которая может использоваться как самостоятельный процесс, но в большинстве случаев все же является заключительной стадией любой технологической схемы регенерации.

Рассмотрена возможность получения базового компонента для пластичных смазок из отработанных моторных масел различной природы с использованием вакуумной регенерации в лабораторных условиях. С целью исследования возможности применения полученных проб для использования в качестве дисперсионной среды пластичных смазок, для них были определены некоторые физико-химические показатели качества, которые сравнивались с показателями дистиллятного масла селективной очистки марки И-40А. Данное индустриальное масло часто используется в качестве базового компонента при производстве смазочных масел и пластичных смазок. Наилучшие результаты с точки зрения исследования низкотемпературных свойств (индекс вязкости 127 ед., температура застывания – 25 °С) получаются при использовании отработанных моторных масел на синтетической основе SAE 5W-40(API SN/CF).

Показано, что в результате регенерации отработанных моторных масел с применением вакуума можно

получить очищенное базовое масло, содержащее незначительную часть исходной концентрации присадок, которое по своим физико–химическим показателям в большинстве случаев аналогично дистиллятному маслу селективной очистки марки И-40А, и может быть использовано в качестве дисперсионной среды при производстве пластичных смазок.

По величине показателя сульфатной золы можно судить об отсутствии в регенерированных маслах металлосодержащих присадок, что полностью соответствует индустриальному маслу.

Ключевые слова: отработанное моторное масло, пластичная смазка, регенерация, вакуум, вязкость, индекс вязкости, базовый компонент.

* Автор для корреспонденции, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

DOI: 10.31081/1681-309X-2019-0-4-37-43

Специальность 161 (05.17.07)

РАЗРАБОТКА УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПИРОЛИЗА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

© И.К. Малик (Фирма «GreenPower™»), Д.В. Мирошниченко, д.т.н. (НТУ «ХПИ»), В.Н. Шумейко, к.т.н. (НТУ «ХПИ»)

Целью работы является совершенствование конструктивных и технологических решений для разработки устройства пиролиза углерод-содержащих материалов, которые позволят обеспечить долговечность и безопасность обслуживания основных узлов установки. Способ пиролиза углерод-содержащих материалов, его реализация, который становится доступным посредством использования разработанного устройства, позволит осуществлять высокоэффективный, экологически безопасный процесс получения продуктов требуемого качества.

Рассмотренная проблема связана с охраной природы и с рациональным использованием ее ресурсов. Приведены основные технические решения по эффективной переработки древесных отходов. Показано, что в современной промышленности пиролиз находит широкое применение при переработке углерод-содержащих видов сырья. Проанализированы недостатки известных в настоящее время конструкций и предложена усовершенствованная установка, которая позволяет реализовать высокоэффективный, экологичный и безопасный процесс получения продуктов пиролиза углерод-содержащих материалов.

Разработанное устройство для пиролиза материалов древесного происхождения и др. альтернативных топлив за счет своего конструктивного исполнения обеспечивает эффективное регулирование температурного режима в рабочих камерах при режимах сушки и пиролиза, возможность перераспределения тепла между камерами в случае необходимости, что в свою очередь обеспечивает высокое качество получаемого продукта. Увеличение / уменьшение подачи пиролизных газов в топочное устройство, а также увеличение / уменьшение потока дымовых газов через изолированный теплообменник с помощью шиберов позволяет технологически просто и быстро отрегулировать объем теплоносителя, который подается в рабочие камеры.

Показана роль предварительной подготовки сырья. Таковой может служить любой вид обработки, осуществляемой перед загрузкой сырья в емкости, например – измельчение сырья до необходимых размеров. Преимущественно предварительную подготовку сырья осуществляют путем сушки перед загрузкой в емкости с использованием остаточного тепла дымовых газов.

Ключевые слова: устройство, древесные отходы, пиролиз, углеродсодержащие материалы, эффективность процесса, экологическая безопасность.

* Автор для корреспонденции, e-mail: manager@greenpower.com.ua