

Зміст

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

Спеціальність 161 (05.17.07)

ЗМІНА НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ ПРИ АКТИВАЦІЇ ГІДРОКСИДОМ КАЛІЮ

© * Ю.В. Тамаркіна, к.х.н., В.О. Саброва, Р.Д. Мисик, к.х.н., В.О. Кучеренко, д.х.н. (ІнФОВ НАНУ)

Мета роботи – дослідження впливу ступеню метаморфізму (СМ) вугілля на зміни його надмолекулярної структури протягом перетворення на активоване вугілля (АВ) при активації гідроксидом калію. Критерієм СМ обрано вміст вуглецю, який варіюється в інтервалі $C^{daf}=70,4-95,6\%$.

Лужну обробку вугілля виконували імпрегуванням при однаковому співвідношенні КОН/вугілля (1 г/г). АВ отримано в атмосфері аргону термопрограмованим нагріванням (4 град/хв) до 800 °С, ізотермічною витримкою 1 год, охолодженням, відмиванням від луку та сушкою. Визначено виходи (29,5-82,8 %) і величини питомої поверхні АВ (323-1547 м²/г). Отримано дифрактограми (дифрактометр Bruker D8) вихідного вугілля та АВ. Вони розділені деконволюцією на гаусіани, котрі відповідають γ -смузі та рефлексам (002) і (100). Визначено параметри надмолекулярної будови агрегатів внутрішньокаркасних поліаренових фрагментів – кристалітів: міжшарову відстань d_{002} , висоту L_c , діаметр L_a , об'єм $V_{кр}$, число поліаренових шарів $N=(L_c/d_{002})+1$ та інтенсивність I_{002} рефлекса (002). Співставленням цих характеристик для вугілля та АВ оцінено зміни надмолекулярної структури при лужній активації.

Встановлено, що при перетворенні вугілля на АВ відстань d_{002} в кристалітах зростає (на 5-13 %), а висота кристалітів L_c зменшується (на 6-32 %) внаслідок того, що КОН утруднює надмолекулярне структурування. Для АВ залежність d_{002} від C^{daf} показує плато при $C^{daf}=80-90\%$ ($d_{002}=0,430\pm 0,006$ нм) і різке зниження в області $C^{daf}=90,0-95,6\%$. Залежність L_c от C^{daf} характеризується зниженням L_c в інтервалі $C^{daf}=70-83\%$ та наступним зростанням при переході до антрацитів. В умовах лужної активації (сумісної дії тепла та КОН) формуються кристаліти АВ, які є більш просторово розупорядкованими порівняно з кристалітами вугілля. Ступінь розупорядкування при трансформації вугілля в АВ запропоновано оцінювати параметром Δd_{002} – відношенням різності міжшарових відстаней АВ і вугілля до величини d_{002} вугілля. Він екстремально залежить від СМ: знижується при переході від бурого вугілля до кам'яного (з ростом C^{daf} від 70 до 80 %), збільшується до максимуму у вугілля з $C^{daf}=90\pm 1\%$ і далі знижується до антрацитів.

Середній діаметр L_a кристалітів АВ суттєво (у 1,5-2,4 рази) перевищує величини L_a вихідного вугілля та з ростом СМ змінюється за кривою з мінімумом для вугілля з $C^{daf}=80-82\%$, тобто КОН не перешкоджає росту поліаренових шарів внаслідок термоініційованих реакцій конденсації. Зроблено висновок, що при утворенні АВ формуються надмолекулярні структурні фрагменти, які включають «видовжені» поліаренові (графенові) шари. Вони агреговані по 2-4 шари в просторово розупорядковані кристаліти і зв'язані макромолекулярними ланцюгами у тривимірний поруватий каркас.

Ключові слова: вугілля, лужна активація, активоване вугілля, надмолекулярна структура, кристаліти, поліаренові фрагменти, конденсація, графенові шари, міжшарові відстані.

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

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

Спеціальність 161 (05.17.07)

ОТРИМАННЯ ВИСОКОЯКІСНОГО КОКСУ З ШИХТИ З ПІДВИЩЕНОЮ УЧАСТЮ ГАЗОВОГО ВУГІЛЛЯ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДУ ЧАСТКОВОГО БРИКЕТУВАННЯ ШИХТИ. Повідомлення 1. Вивчення можливості використання в якості зв'язуючих для брикетування вуглеводневих продуктів коксохімічного виробництва

© * А.Л. Борисенко, к.т.н., І.Д. Дрозднік, к.т.н., Н.А. Десна, к.т.н., Ю.С. Кафтан, к.т.н., Я.С. Балаєва, к.т.н. (ДП «УХІН»)

Отримання брикетів проводили на базі промислової вугільної шихти, в якій послідовно замінювали 5 та 10 % вугілля марок К і ПС на таку ж кількість газового вугілля.

Таким чином, вміст газового вугілля в варіантах дослідних шихт склав 30 та 35 % відповідно. В якості

зв'язуючих для брикетування були використані відсівки кам'яновугільного пеку, кам'яновугільна смола, смоли та оливи устаткування біохімічного очищення, кисла смолка цеху уловлювання, а також їх суміші в різному співвідношенні.

Поряд з оцінкою технологічних і хімічних властивостей була дана оцінка агрегатного стану і фізичних властивостей вуглеводневих продуктів та надано рекомендації щодо їх попередньої підготовки перед подачею у шихту для брикетування.

Були розроблені наступні варіанти, що додаються до брикетної частини частин шихти та визначено кількість таких постачальників: відсівки пеку, фуси (80 %) + смола кам'яновугільна (20 %), кисла смолка (50 %) + смола кам'яновугільна 50 (%) та кисла смолка (20 %) + смоли та оливи з установки біохімічної очищення (80 %), фуси (30 %) + кисла смолка (20 %) + смола кам'яновугільна (50 %). Відсівки пеку подавали в шихту в кількості 3 %, а всі інші залишки в кількості 5 %.

Були розроблені варіанти добавок до брикетної частини шихти та визначено їх кількість: відсівки пеку, фуси (80 %) + смола кам'яновугільна (20 %), кисла смолка (50 %) + смола кам'яновугільна 50 (%) та кисла смолка (20 %) + смоли і масла установки біохімічного очищення (80 %), фуси (30 %) + кисла смолка (20 %) + смола кам'яновугільна (50 %). Відсівки пеку подавали в шихту в кількості 3 %, а всі інші залишки в кількості 5 %.

Тиск пресування в лабораторному пресі дорівнював 20 МПа, щільність брикетів при цьому склала 1019 кг/м³.

Найміцніші брикети отримані при використанні в якості зв'язуючого суміші фусов і кам'яновугільної смоли. Кількість цілих брикетів після дворазового скидання з висоти 1,5 м становить для шихти з вмістом 30 % газового вугілля величину, рівну 89,6 %.

Показано, що використання вуглеводневої добавки в окремих випадках дещо змінюють технологічні властивості частково брикетованих шихт, але не настільки, щоб помітно змінити властивості, одержуваного з них коксу.

Показано, що отримання досить міцних брикетів можливо в прийнятих умовах брикетування (P = 20 МПа) при використанні в якості зв'язуючого суміші кислої смолки і фусів з кам'яновугільної смолою.

Смоли та масла біохімічної установки менш ефективні як зв'язуюче в порівнянні з кам'яновугільною смолою. Використання відсіву пеку в якості зв'язуючого недоцільно в зв'язку з тим, що одержувані з його участю брикети повністю руйнуються вже при першому скиданні.

Ключові слова: вуглеводневі продукти коксохімічного виробництва, вугільні концентрати, вугільна шихта, брикетування, міцність брикетів.

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

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

Спеціальність 161 (05.17.07)

ЗАСТОСУВАННЯ ІНДЕН-КУМАРОНОВОЇ ФРАКЦІЇ ДЛЯ ОТРИМАННЯ АДГЕЗІЙНОЇ ДОБАВКИ ДО НАФТОВИХ ДОРОЖНИХ БІТУМІВ

© * М.Є. Швед, к.т.н., Ю.В. Присяжний, к.т.н., О.Т. Астахова, А.Ю. Колісник (НУ «Львівська політехніка»)

Робота присвячена дослідженню можливості використання інден-кумаронової смоли з метакрилатними фрагментами як полімерного додатка до нафтових дорожніх бітумів.

Сировиною для одержання інден-кумаронової смоли з метилакрилатними фрагментами (ІКСМ) було обрано інден-кумаронову фракцію (ІКФ), відібрану на діючому виробництві ПАТ «Запоріжжюкс» (Україна), в складі котрої містилось (за масою) 6,73 % стиролу, 5,75 % кумарону та 44,45 % індену. Для одержання модифікованого бітуму використовували окиснений товарний бітум виробництва ПАТ «Транснаціональна фінансово-промислова нафтова компанія Укртатнафта» (Україна, м. Кременчук), який мав наступні характеристики: температура розм'якшення – 46 °С, penetрація – $70 \cdot 10^{-4}$ м, розтяжність – $63 \cdot 10^{-2}$ м, адгезія до скла – 33 %. З ІКФ та з додаванням метилметакрилату (ММА) за радикальною коолігомеризацією з використанням як ініціатору 2,2'-азабіс (2-метилпропіонітрил) отримано ІКСМ. Структуру синтезованої смоли підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Досліджено вплив кількості ІКСМ, температури та тривалості приготування на характеристики бітумів, модифікованих полімерами (БМП). Встановлено оптимальні умови приготування БМП та запропоновано використовувати дану смолу як адгезійну добавку до дорожніх бітумів на нафтовій основі.

Виходячи з результатів виконаних експериментальних досліджень можна зробити висновок, що найкращі результати, які стосуються адгезії, досягаються при кількості ІКСМ в БМП 3 % за масою, температурі 190 °С та тривалості приготування 60 хв. За цих умов утворена суміш за температурою розм'якшення та penetрацією

практично співпадає із характеристикою бітуму, який не містить полімерної складової, проте практично втричі підвищується адгезія та на 25 % поліпшується розтяжність модифікованого продукту. З отриманих результатів можна зробити висновок, що смола, яка отримується за реакцією інден-кумаронової фракції з додаванням метилметакрилату та ініціатора 2'-азабіс (2-метил-пропіонітрилу), можна використовувати як адгезійну добавку до нафтових дорожніх бітумів.

Ключові слова: іден-кумаронова смола, легка фракція кам'яновугільної смоли, метакрилатні фрагменти, бітум, модифікований полімерами.

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

DOI: 10.31081/1681-309X-2019-0-4-27-33

Спеціальність 161 (05.17.07)

ВПЛИВ КІЛЬКОСТІ КАТАЛІЗАТОРА НА ПРОЦЕС ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКАТОРІВ ДОРОЖНІХ БІТУМІВ З ФЕНОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ

© * С.В. Пиш'єв, д.т.н., Ю.Я. Демчук, В.М. Гунька, к.т.н. (НУ «Львівська політехніка»), Л.П. Банніков, к.т.н. (ДП «УХІН»)

Показано, що традиційні асфальтобетони на основі немодифікованих бітумів не спроможні забезпечити необхідні фізико-механічні властивості дорожніх покриттів та їх довговічність. Тому необхідним є підвищення якості матеріалів та експлуатаційної надійності шарів дорожніх одягів. Ефективним напрямком реалізації вказаного завдання є покращення структури та властивостей бітумів шляхом використання недорогих модифікаторів різних типів. На кафедрі «Хімічної технології переробки нафти та газу» Національного університету «Львівська політехніка» впродовж останніх років ведуться дослідження, пов'язані з одержанням відносно дешевих і ефективних модифікаторів нафтових бітумів з рідких продуктів коксування вугілля. Попередніми дослідженнями було доведено, що феноло-крезол-формальдегідна смола (ФіКС-Ф), отримана з фенольної фракції кам'яновугільної смоли та синтезована методом поліконденсації «сирих» фенолів з формальдегідом, є ефективним модифікатором дорожніх нафтових бітумів. Однак ще не вивчався вплив чинників на процес одержання ФіКС-Ф з урахуванням їх подальшого застосування у якості модифікатора дорожніх нафтових бітумів. Саме це й послугувало метою досліджень, викладених у цій статті.

В роботі викладено дослідження впливу кількості каталізатору на перебіг процесу одержання феноло-крезол-формальдегідної смоли, що застосовується як модифікатор нафтових дорожніх бітумів. Як сировина в процесі використовувалася фенольна фракція кам'яновугільної смоли. З фенольної фракції кам'яновугільної смоли виділено «сирі» феноли. Методом поліконденсації «сирих» фенолів з формальдегідом (при різній кількості каталізатора) були одержані феноло-крезол-формальдегідні смоли новолачного типу. Одержаними смолами проводили модифікування окисненого нафтового бітуму.

Встановлено, що близькою до оптимальної концентрації каталізатора варто вважати 3 % за масою, оскільки при такій кількості каталізатора спостерігається висока температура розм'якшення смоли (110 °С) при її значному виході (94,3 % за масою на сировину). Одержана без каталізатора ФіКС-Ф незначно змінює експлуатаційні характеристики бітуму (окрім адгезії). Отримані ФіКС-Ф за присутності каталізатора (1-6 % за масою на «сирі» феноли) практично однаково впливають на характеристики модифікованих бітумів. Тому оптимальною концентрацією каталізатора процесу поліконденсації «сирих» фенолів з формальдегідом варто вважати 3 % за масою на «сирі» феноли.

Ключові слова: фенольна фракція, каталізатор, феноло-крезол-формальдегідна смола, модифіковані бітуми.

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

DOI: 10.31081/1681-309X-2019-0-4-33-37

Спеціальність 161 (05.17.07)

ЗАСТОСУВАННЯ ВАКУУМНОЇ ПЕРЕГОНКИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ДИСПЕРСІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ

© А.Б. Григоров, к.т.н. (НТУ «ХП»)

Дисперсійне середовище або базовий компонент займає не менше 80 % мас. складу пластичних мастил, а його властивості багатого в чому зумовлюють властивості кінцевого продукту. Це, в свою чергу, обумовлює вимоги до якості базового компонента. На сьогоднішній день базовим компонентом при виробництві пластичних мастил виступають дистилати та залишкові оливні фракції після селективного очищення від парафінових і смолисто-асфальтенових речовин. З огляду на те, що дані фракції є затребуваними при виробництві пластичних мастил різного функціонального призначення і мають чималу вартість, пошук більш дешевої альтернативи, що задовольняє вимогам, котрі висуваються до рівня якості, є вельми актуальним завданням.

Добре себе зарекомендувала як процес регенерації відпрацьованих моторних мастил вакуумна перегонка, що вона може використовуватися як самостійний процес, але в більшості випадків все ж є заключною стадією будь-якої технологічної схеми регенерації.

У цій статті розглянуто можливість отримання базового компонента для пластичних мастил з відпрацьованих моторних олив різної природи з використанням вакуумної регенерації в лабораторних умовах. З метою дослідження можливості застосування отриманих проб для використання в якості дисперсійного середовища пластичних мастил для них були визначені деякі фізико-хімічні показники якості, які порівнювалися з показниками дистилатного мастила селективного очищення марки I-40A. Дане індустріальне мастило часто використовується як базовий компонент при виробництві пластичних мастил. Найкращі результати з точки зору дослідження низькотемпературних властивостей (індекс в'язкості 127 од., температура застигання - 25°C) отримано при використанні відпрацьованих моторних олив на синтетичній основі SAE 5W-40 (API SN/CF).

Регенерація відпрацьованих моторних олив із застосуванням вакууму дозволяє отримати базовий компонент для виробництва пластичних мастил, який за своїми фізико-хімічними показниками ідентичний дистилатній оливі селективного очищення марки I-40A. виробництва (як невідповідний призначенням документа), внесений ряд інших редакційних доповнень.

За величиною показника сульфатної золи можна зробити висновок про відсутність в регенованих мастилах метал-містких присадок, що повністю відповідає індустріальному мастилу.

Ключові слова: відпрацьована моторна олива, пластичне мастило, регенерація, вакуум, в'язкість, індекс в'язкості, базовий компонент.

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

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

Спеціальність 161 (05.17.07)

РОЗРОБКА ПРИСТРОЮ ДЛЯ ПІРОЛІЗУ ВУГЛЕЦЬМІСТКИХ МАТЕРІАЛІВ

© * І.К. Малік (ТОВ «GreenPower™»), Д.В. Мірошніченко, д.т.н., В.М. Шумейко, к.т.н. (НТУ «ХП»)

Метою роботи є удосконалення конструктивних і технологічних рішень для розробки пристрою для піролізу вуглець-вміщуючих матеріалів, котрі дозволять забезпечити довговічність і безпеку обслуговування основних вузлів установки. Спосіб піролізу вуглець-вміщуючих матеріалів, що його реалізація стає доступною за допомогою використання розробленого пристрою, дозволить здійснювати високоефективний, екологічно безпечний процес одержання продуктів необхідної якості.

Розглянута проблема пов'язана з охороною природи і з раціональним використанням її ресурсів. Наведено основні технічні рішення щодо ефективної переробки деревних відходів. Показано, що у сучасній промисловості піроліз знаходить широке застосування при переробці вуглець-вміщуючої сировини. Проаналізовано недоліки відомих наразі конструкцій і запропоновано вдосконалену установку, яка дозволяє реалізувати високоефективний, екологічний і безпечний процес отримання продуктів піролізу вуглець-вміщуючих матеріалів.

Розроблений пристрій для піролізу матеріалів деревного походження та ін. альтернативних палив за рахунок свого конструктивного виконання забезпечує ефективне регулювання температурного режиму в робочих камерах при режимах сушки і піролізу, можливість перерозподілу тепла між камерами в разі необхідності, що в свою чергу забезпечує високу якість одержуваного продукту. Збільшення / зменшення подачі піролізних газів в топковий пристрій, а також збільшення / зменшення потоку димових газів через ізольований теплообмінник за допомогою шибєрів дозволяє технологічно просто і швидко відрегулювати обсяг теплоносія, який подається в робочі камери.

Показано роль попередньої підготовки сировини. Такою може слугувати будь-який вид обробки, здійснюваної перед завантаженням сировини в ємності, наприклад – подрібнення сировини до необхідних розмірів. Переважно попередню підготовку сировини здійснюють шляхом сушіння перед завантаженням в ємності з використанням залишкового тепла димових газів.

Ключові слова: пристрій, відходи деревини, піроліз, вуглецьмісткі матеріали, ефективність процесу, екологічна безпека.

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