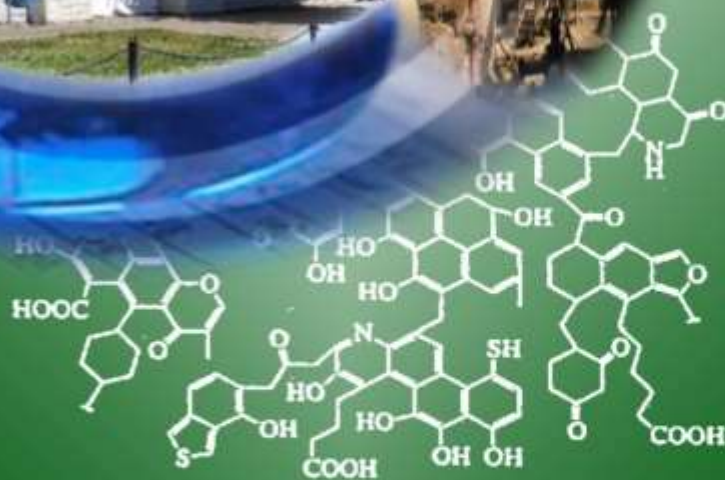
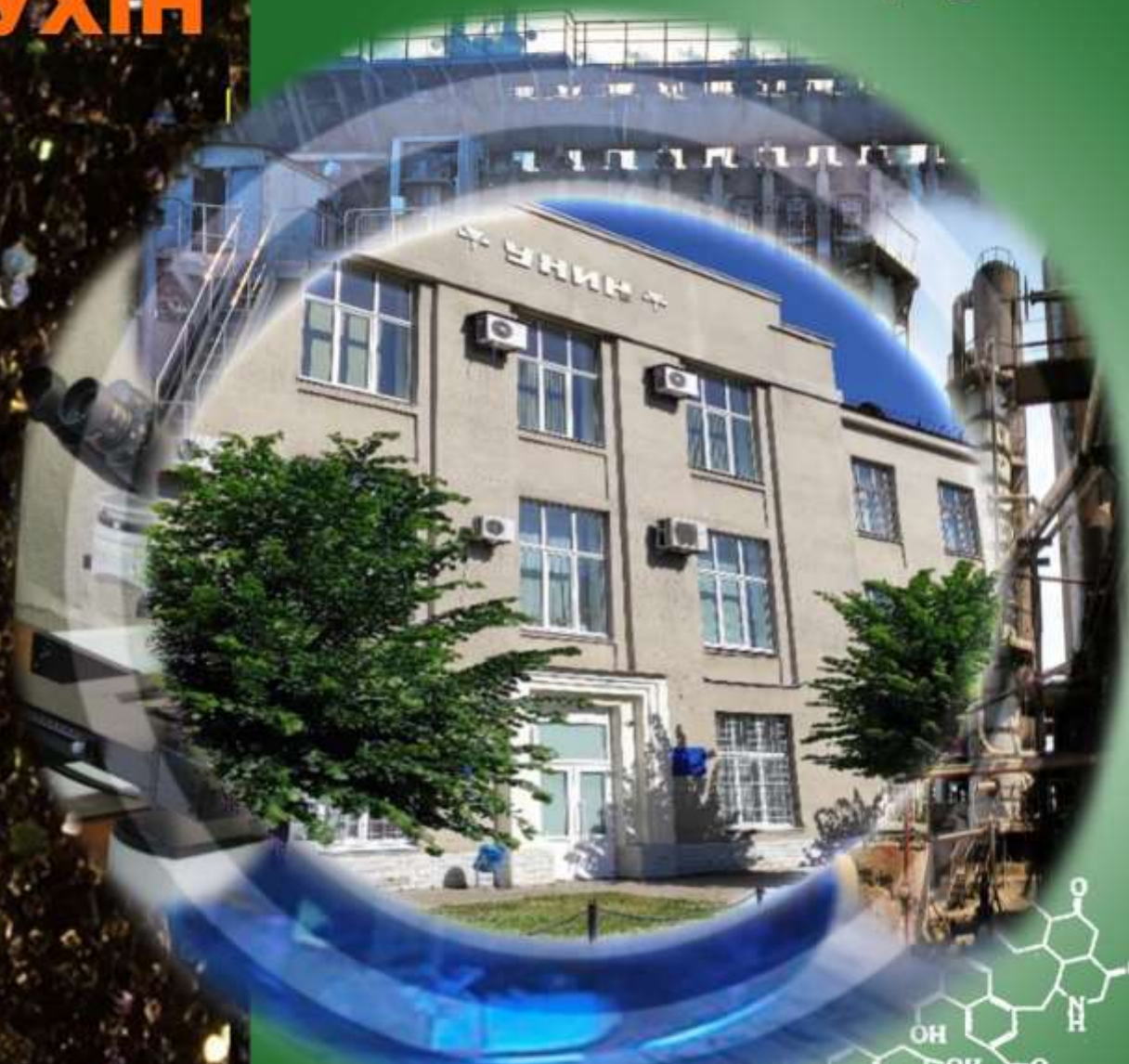




ISSN 1681-309X

ВуглеХімічний журнал



1 2024

Державне підприємство «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)» виконує весь комплекс наукових досліджень щодо вивчення вугілля, підготовки вугільних шихт, коксування вугілля і вугільних шихт, переробки продуктів коксування, очищення стічних вод і захисту навколишнього середовища коксохімічних заводів і виробництв, стандартизації, метрології.



Наказом МОН України від 02.07.2020 № 886

Вуглехімічний журнал включено до категорії **Б** Переліку наукових фахових видань України.

Галузі науки: **технічні, економічні**. Спеціальності: **51; 102; 161**.

Вуглехімічний журнал індексується в міжнародній наукометричній базі

Index Copernicus

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР – с.н.с., к.т.н. О.Л. Борисенко (м. Харків).

Технічні науки (102; 161)

Заступник головного редактора: проф., д.т.н. А.Г. Старовойт (м. Дніпро), к.т.н., С.О.Кравченко (м. Харків)

Члени редколегії: к.т.н. Л.П. Банніков, (м. Харків), д.т.н. О.Б. Гринишин (м. Львів), ст. досл., к.т.н. О.І. Зеленський (м. Харків), д.ф. В.В., Коваль (м. Харків), доц., д.х.н. В.Ю. Крамаренко (м. Харків), проф., д.т.н. Д.В. Мірошніченко (м. Харків), проф., д.т.н. А. М'яновські (м. Глівіце, Польща), д.т.н., проф. В.О. Панасенко, проф., д.т.н. С.В. Пиш'єв (м. Львів), д.х.н., Є.О. Посохов (м. Харків), доц.,к.х.н., Т.І. Червінський (м. Львів), проф., д.х.н. Т.Г. Шендрік (м. Київ), доц., к.т.н. І.В. Шульга (м. Харків)

Економічні науки (051)

Члени редколегії: доц., к.е.н., Л.А. Буркова (м. Кривий Ріг), проф., д.е.н., В.Л. Дікань (м. Харків), проф., д.е.н., О.І. Савченко (м. Харків), доц., к.е.н., М.В. Маслак (м.Харків), доц., к.е.н., Ю.М. Попова (м. Київ), проф., д.е.н., І.М. Посохов (м. Харків), д.е.н. В.І. Рудика (м. Харків), проф., к.е.н., В.О. Черепанова (м. Харків), проф., д.е.н., О.О. Чуприна (м. Київ), проф., д.е.н., В.П. Яновська (м. Київ)

ЕКСПЕРТНА ГРУПА

Проф., д.т.н. В.М. Гуляев, с.н.с., к.т.н. І.Д. Дроздник, проф., д.т.н. О.М. Касімов, проф., д.т.н. Є.Т. Ковальов, к.т.н., доц. Ю.В. Луценко, к.т.н. А.Ю. Мартинова, к.т.н. М.О. Соловійов, с.н.с., д.т.н. Ф.Ф. Чешко

ВуглеХімічний журнал

1

Науково-виробничий
журнал

Виходить шість номерів
на рік

Заснований у вересні
1993 р

ЗАСНОВНИКИ:

Українська науково-
промислова
асоціація
«УКРКОКС»

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

Державне
підприємство
«Державний інститут
по проектуванню
підприємств
коксохімічної
промисловості»
(ДП «ГИПРОКОКС»)

При передруці матеріалів
посилання на журнал
обов'язкове.

За зміст рекламних матері-
алів редакція
журналу відповідальності
не несе.

Ціна договірна.

Зміст

стор.

- Кравченко С.О., Чаплянко С.В.** Аналіз та огляд прогнозів світового виробництва металургійного коксу 3
- Шульга І.В., Ситник О.В., Зеленський О.І., Владимиренко В.В.** Рациональні технологічні засади отримання коксу із заданими показниками питомого електричного опору 8
- Нестеренко С.В., Банніков А.Л.** Вплив вмісту фенолів на деякі експлуатаційні властивості вбирних олив 15
- Трембач Т.Ф., Мезенцева М.В., Радичук І.О.** Поєднання енерго-ресурсозберігаючих та екологічно безпечних технологій в проектах ДП «ГИПРОКОКС» 21
- Присяжний Ю.В., Пиш'єв С.В.** Випробування кумарон-інденкарбазольної смоли та модифікованих нею бітумів 26
- Шевченко К.В., Григоров А.Б.** Перспективи виробництва синтетичного бензину в Україні 34

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-1-1-40

Journal of Coal Chemistry

1

	Contents	page.
<p>Bimonthly scientific and technical journal Founded in 1993</p> <p>FOUNDERS: Ukrainian Scientific-Industrial Association «UKRKOKS»</p> <p>STATE ENTERPRISE «UKRAINIAN STATE RESEARCH INSTITUTE FOR CARBOCHEMISTRY (UKHIN)»</p> <p>State enterprise «State Institute for Designing Enterprises of Coke Oven and By-product Plants» (SE «GIPROKOKS»)</p> <p>Mention of the source when reprinting papers is obligatory.</p> <p>The Editorial Board is not responsible for the content of advertising materials.</p> <p>The price is subject to agreement.</p>	<p>Kravchenko S.A., Chaplianko S.V. Analysis and review of forecasts of world metallurgical coke production</p> <p>Shulga I.V., Sytnyk O.V., Zelenskii O.I., Vladymirenko V.V. Rational technological bases of production of coke with specified electrical resistivity</p> <p>Nesterenko S.V., Bannikov A.L. Influence of phenol content on some operational properties of absorbent oils</p> <p>Trembach T.F., Mezentseva M.V., Radychuk I.O. Combination of energy-saving, resource-saving and environmentally friendly technologies in the projects of the SE "GIPROKOKS"</p> <p>Prysiashnyi Yu.V., Pyshyev S.V. Testing of coumarone-indene-carbazole resin and bitumen modified by it</p> <p>Shevchenko K.V., Grigorov A.B. Prospects for the production of synthetic petrol in Ukraine</p>	<p>3</p> <p>8</p> <p>15</p> <p>21</p> <p>26</p> <p>34</p>
	DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-1-1-40	

АНАЛІЗ ТА ОГЛЯД ПРОГНОЗІВ СВІТОВОГО ВИРОБНИЦТВА МЕТАЛУРГІЙНОГО КОКСУ

© С.О. Кравченко¹, С.В. Чаплянко²*ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «ДЕРЖАВНИЙ ІНСТИТУТ ПО ПРОЕКТУВАННЮ ПІДПРИЄМСТВ КОКСОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ» (ДП «ГИПРОКОКС»), вул. Сумська, 60, м. Харків, 61002, Україна*¹ Кравченко Сергій Олександрович, канд. техн. наук, в.о. директора, e-mail: main@giprokoks.com² Чаплянко Світлана Володимирівна, канд. техн. наук, с.н.с., учений секретар, e-mail: chaplianko_sv@ukr.net

Розглянуто й виконано аналіз обсягів світового виробництва чавуну та сталі у 2019-2023 рр. Показано, що протягом зазначеного періоду воно мало коливальні тенденції: відхилення між мінімальним і максимальним значенням становило 109 млн. т (7,7 %) за чавуном і 112 млн. т (5,7 %) за сталлю. Вітчизняне металургійне виробництво у 2019-2021 рр. характеризувалося збільшенням об'єму на 1,1 млн. т (5,2 %) за чавуном і коливанням (відхилення становило 0,8 млн. т, тобто 3,7 %) за сталлю, а стрімке зменшення на 14,8 млн. т (69,8 %) за чавуном і на 15,1 млн. т (70,6 %) за сталлю у 2022 році та наступне зменшення на 0,4 млн. т (6,2 %) за чавуном і на 0,1 млн. т (1,6 %) за сталлю у 2023 році пов'язане з наслідками збройної агресії РФ проти України.

Розглянуто й виконано аналіз обсягів світового виробництва металургійного коксу у 2019-2021 рр. Показано, що протягом зазначеного періоду воно мало коливальні тенденції: відхилення становило 21 млн. т (3,0 %). Об'єм виробництва коксу в Китаї у 2020-2023 рр. збільшувався при середньорічному темпі зростання 2,2; 2,4; 3,8 % відповідно. Вітчизняне виробництво металургійного коксу у 2019-2021 рр. характеризувалося зменшенням об'єму на 0,44 млн. т (5,2 %), а стрімке зменшення на 5,6 млн. т (59,0 %) у 2022 році також пов'язано з наслідками збройної агресії.

Розглянуто окремі прогнози щодо світового виробництва металургійного коксу на коротко- і довгострокову перспективу. Показано, що єдиної думки щодо розвитку світового виробництва коксу немає. Найнегативнішим є сценарій падіння світового виробництва коксу до 84,016 млрд. доларів США (\$) у 2029 році, позитивним – зростання до 325,78 млрд. \$ у 2034 році. У 2024 році в середньому глобальний ринок металургійного коксу складе близько 106 млрд. \$ за негативними прогнозами і близько 205 млрд. \$ за позитивними.

Враховуючи слабкий позитивний прогноз від Worldsteel Association щодо збільшення світового виробництва сталі, а також наявне збільшення об'єму виробництва коксу в Китаї у 2020-2023 рр. і заплановане розширення виробничих потужностей коксу в Індії та Бразилії, найбільш вірогідним (на 2024 рік і на перспективу) є стриманий позитивний прогноз із світового виробництва коксу.

Ключові слова: Ключові слова: чавун, сталь, металургійний кокс, коксохімічне виробництво, аналіз, прогноз.

Автор для листування С.В. Чаплянко e-mail: chaplianko_sv@ukr.net

Обсяги виробництва металургійного коксу визначаються потребою в ньому доменного та сталеплавильного виробництв. Метою статті є аналіз світового виробництва чавуну, сталі та коксу у 2019-2023 рр. і визначення найімовірнішого сценарію розвитку виробництва коксу в короткотривалій перспективі.

Аналіз досліджених показників виконано шляхом аналітичної обробки відомостей, наданих у фахових відкритих джерелах.

Відомості про світове виробництво чавуну та сталі у 2019-2023 рр. за даними Всесвітньої асоціації виробників сталі Worldsteel Association (надалі Worldsteel) [1-3] наведено у табл. 1.

Як видно з даних табл. 1, протягом досліджуваного періоду світове металургійне виробництво мало коливальні тенденції: відхилення між мінімальним і максимальним значенням становило 109 млн. т (7,7 %) за чавуном і 112 млн. т (5,7 %) за сталлю. При цьому коефіцієнт співвідношення виробництва сталі до чавуну в середньому становив 1,4 (або +28 %).

Топ-п'ять світових країн-виробників чавуну та сталі у 2019-2023 рр. [1-3] наведено у табл. 2 і 3.

Таблиця 1

Об'єм світового виробництва чавуну та сталі у 2019-2023 рр.

Сплав	Об'єм виробництва, млн. т				
	2019 р.	2020 р.	2021 р.	2022 р.	2023 р.
Чавун	1399	1342	1351	1301	1410
Сталь (необроблена)	1877	1882	1962	1885	1850

Таблиця 2

Топ-п'ять світових країн-виробників чавуну у 2019-2023 рр.

Країна	Об'єм виробництва, млн. т				
	2019 р.	2020 р.	2021 р.	2022 р.	2023 р.
КНР	850,9	907,6	868,6	863,8	871,01
Індія	111,0	100,9	116,8	121,9	135,1
Японія	74,9	61,6	70,3	64,1	63,04
РФ	51,1	51,9	53,6	51,6	54,6
Південна Корея	47,5	45,4	46,4	42,2	н.д.

Таблиця 3

Топ-п'ять світових країн-виробників сталі у 2019-2023 рр.

Країна	Об'єм виробництва, млн. т				
	2019 р.	2020 р.	2021 р.	2022 р.	2023 р.
КНР	995,4	1064,7	1032,8	1018,0	1019,0
Індія	111,4	100,3	118,2	125,3	140,2
Японія	99,3	83,2	96,3	89,2	87,0
США	87,8	72,7	85,8	80,5	80,7
РФ	71,7	71,6	75,6	71,5	75,8

Як видно з даних табл. 2 і 3, у головній країні-виробнику відхилення об'ємів виробництва у 2019-2023 рр. залишаються на однознаковому рівні: +6,2 %, -4,5 %, -0,6 %, +0,8 % за чавуном та +6,5 %, -2,8 %, -1,7 %, +0,1 % за сталлю. Індія є єдиною країною з топу, де з 2020 року спостерігається збільшення об'ємів виробництва. Причому відхилення об'ємів виробництва у 2020-2022 рр. мали двознаковий рівень: +13,6 %, +4,1 %, +9,8 % за чавуном та +15,1 %, +5,7 %, +10,6 % за сталлю.

До першої п'ятірки найбільших виробників сталі у 2022 році входили: China Baowu Group (131,84 млн.т), ArcelorMittal (68,89 млн. т), Ansteel Group (55,65 млн. т), Nippon Steel Corporation (44,37 млн. т), Shagang Group (41,45 млн. т).

Вітчизняними металургійними підприємствами вироблено [1, 4]:

– чавуну: 20,1 млн. т у 2019 році, 20,4 млн. т у 2020 році, 21,2 млн. т у 2021 році, 6,4 млн. т у 2022 році, 6,0 млн. т у 2023 році;

– сталі: 20,8 млн. т у 2019 році, 20,6 млн. т у 2020 році, 21,4 млн. т у 2021 році, 6,3 млн. т у 2022 році, 6,2 млн. т у 2023 році.

Згідно з короткостроковим прогнозом від Worldsteel, датованим жовтнем 2023 року [5] попит на

сталі, відновившись на ~1,8 % (до ~1814,5 млн. т) у 2023 році, зросте на 1,9 % (до 1849,1 млн.т) у 2024 році. Очікується, що у 2024 році світовий попит на сталі зміниться наступним чином:

- у Китаї залишиться незмінним (якщо уряд запровадить додаткові заходи для підтримки економіки);
- в Індії зросте на 7,7 %;
- в Японії зросте на 0,62 %;
- в США зросте на 1,65 %;
- у Південній Кореї зросте на 1,1 %;
- у Туреччині зросте на 5,1 %;
- у Європі (Європейський Союз і Сполучене Королівство) зросте на 5,8 %;
- в Україні залишатиметься незмінним, як мінімум, у середньостроковій перспективі;
- у країнах АСЕАН зросте на 5,2 %;
- у країнах Близького Сходу та Північної Африки зросте на 3,5 %;
- у країнах Латинської Америки зросте на 2,1 %;
- у РФ прискорено знизиться (через знецінення валюти, нестачу робочої сили, порушення ланцюга поставок, зменшення промислового виробництва за рахунок обмеженого доступу до сучасних технологій і імпорту запчастин).

Враховуючи незначне відновлення світового виробництва чавуну та сталі у 2023 році та слабкий позитивний прогноз на 2024 рік, питання щодо світового виробництва металургійного коксу залишається актуальним. Нажаль, відомості щодо об'ємів світового виробництва металургійного коксу різняться.

За даними незалежного агентства у складі федеральної статистичної системи США U.S. Energy

Information Administration світове виробництво металургійного коксу становило 702 млн. т у 2019 році, 685 млн. т у 2020 році, 706 млн. т у 2021 році (відомості щодо 2022 і 2023 років наразі відсутні) [6]. Топ-десять світових країн-виробників металургійного коксу у 2019-2021 рр. [6] наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Топ-десять світових країн-виробників металургійного коксу у 2019-2023 рр.

Країна	Об'єм виробництва, млн. т		
	2019 р.	2020 р.	2021 р.
Китай	471,262	471,881	479,824
РФ	45,999	45,925	48,22
Індія	40,623	37,318	39,143
Японія	32,370	29,47	29,993
Південна Корея	16,176	15,346	15,494
США	11,675	9,392	11,381
Україна	10,055	9,526	9,328
Бразилія	9,260	8,512	9,976
Польща	8,916	7,783	9,284
Німеччина	8,821	7,872	8,580
Тайвань (Китай)	6,175	5,955	6,288

Як видно з даних табл. 4, безумовним лідером з виробництва металургійного коксу є Китай. За повідомленням SteelOrbis із посиланням на Китайське національне бюро статистики [7, 8], об'єм виробництва коксу у Китаї становив 454 млн. т у 2020 році, 464 млн. т у 2021 році, 475,5 млн. т у 2022 році та 492,6 млн. т у 2023 році. Тобто незважаючи на коливальні тенденції з виробництва чавуну та сталі має місце збільшення об'єму виробництва коксу при середньорічному темпі зростання – 2,2 %, 2,4 % та 3,8 % відповідно.

Щодо вітчизняного виробництва: коксохімічними підприємствами вироблено валового коксу 6 % вологості 10,06 млн. т у 2019 році, 9,67 млн. т у 2020 році, 9,54 млн. т у 2021 році, 3,91 млн. т у 2022 році [9, 10]. Відомості за 2023 рік наразі відсутні. Зазвичай, у середньому, кількість виробленого металургійного коксу становить ~ 85 % від валового. На даний час у галузі працюють: ПРАТ "ЮЖКОКС", ПРАТ "КАМЕТ-СТАЛЬ", ПРАТ "ДМЗ", ПРАТ "ЗАПОРІЖКОКС", ПАТ "АРСЕЛОРМІТТАЛ КРИВИЙ РІГ".

Прогнози про перспективи розвитку світового ринку металургійного коксу також дещо різняться, за винятком визначення найбільшого регіонального ринку (Азіатсько-Тихоокеанський регіон).

Згідно зі звітом від Mordor Intelligence [11], глобальний ринок металургійного коксу зростатиме з 2024 до 2029 року (при середньорічному темпі зростання >3,0 %).

Згідно зі звітом від Market Research, датованим травнем 2023 року [12], очікується, що світовий ринок металургійного коксу знизиться з 113,450 млрд. \$ у 2022 році до 84,016 млрд. \$ у 2029 році (при середньорічному темпі падіння 4,2 %).

Згідно зі звітом від Research and Markets, датованим серпнем 2023 року [13], світовий ринок металургійного коксу зріс із 170,44 млрд. \$ у 2021 році до 186,28 млрд. \$ у 2022 році та очікується зростання до 199,71 млрд. \$ у 2023 році (при середньорічному темпі зростання 7,2 %) і до 246,851 млрд. \$ у 2027 році (при середньорічному темпі зростання 5,4 %).

Згідно зі звітом від Persistence market research, датованим вереснем 2023 року [14], глобальний ринок металургійного коксу після падіння до 213,8 млрд. \$ у 2023 році очікує надзвичайне зростання до 2033 року (перевищить 307,5 млрд. \$ при середньорічному темпі зростання 3,7 %).

Згідно зі звітом від Research Nester, датованим листопадом 2023 року [15], глобальний ринок металургійного коксу зросте з 222 млрд. \$ у 2023 році до 335 млрд. \$ у 2036 році (при середньорічному темпі зростання близько 4,0 %).

Згідно зі звітом від The Business Research Company, датованим січнем 2024 року [16], світовий ринок металургійного коксу зросте з 194,29 млрд. \$ у 2023 році до 203,56 млрд. \$ у 2024 році (при середньорічному темпі зростання 4,8 %) і досягне 247,35 млрд. \$ у 2028 році.

Згідно зі звітом від 360 Market Updates, датованим січнем 2024 року [17], розмір світового ринку металургійного коксу в 2022 році оцінювався у 112,926 млрд. \$ та очікується зниження до 86,779 млрд. \$ у 2031 році (при середньорічному темпі падіння 4,29 %).

Згідно зі звітом від Fact.MR, датованим січнем 2024 року [18], глобальний ринок металургійного коксу зростає з 218,4 млрд. \$ у 2024 році до 325,78 млрд. \$ у 2034 році (при середньорічному темпі зростання 3,8 %). Ринок коксу в Китаї зростає з 39,83 млрд. \$ у 2024 році до 62,9 млрд. \$ у 2034 році (при середньорічному темпі зростання 4,7 %). Ринок коксу в США зростає з 38,49 млрд. \$ у 2024 році до 62,35 млрд. \$ у 2034 році (при середньорічному темпі зростання 4,9 %). Прогнозується, що у 2034 році ринкова частка Північної Америки становитиме 26,4 %, а середньорічний темп зростання по Східній Азії складе 3,8 %. Китай, Індія та Бразилія домінуватимуть на ринку.

Згідно зі звітом від Industry ARC [19], глобальний ринок металургійного коксу досягне 159,3 млрд. \$ у 2026 році (при середньорічному темпі зростання 4,3 %).

Згідно зі звітом від Mark Wide Research, датованим січнем 2024 року [20], глобальний ринок металургійного коксу зростатиме до 2026 року (при середньорічному темпі зростання 3,9 %).

Також слід зазначити, що за повідомленням SteelMint від 01.08.2023 [21], із посиланням на CoalMint, очікується значне розширення власних потужностей виробництва металургійного коксу в Індії та Бразилії. За повідомленням Argus від 29.09.2023 [22] виробництво металургійного коксу в Індонезії має зрости, оскільки підтримувані Китаєм фірми поступово розпочинають роботу в індустріальному парку «Indonesia Morowali» (IMIP).

Таким чином, однозначної думки щодо прогнозу розвитку світового виробництва металургійного коксу немає: серед 8-ми деталізованих прогнозів 2 є негативними і 6 позитивними. Найнегативнішим є сценарій падіння світового виробництва коксу до 84,016 млрд. \$ у 2029 році (дорівнює ~106 млрд. \$ у 2024 році); найпозитивнішим – зростання до 325,78 млрд. \$ у 2034 році (дорівнює 218,4 млрд. \$ у 2024 році). У середньому за позитивними прогнозами глобальний ринок металургійного коксу в 2024 році становитиме близько 205 млрд. \$.

Висновок

Враховуючи прогноз від Worldsteel щодо перспектив світового виробництва сталі, а також збільшення об'єму виробництва коксу в Китаї у 2020-2023 рр. і заплановане розширення виробничих потужностей металургійного коксу в Індії і Бразилії найбільш вірогідним на 2024 рік (і на перспективу) є стриманий позитивний прогноз із світового виробництва коксу.

Бібліографічний список

1. Worldsteel / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/world-steel-in-figures/>.
2. GMK Center / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://gmk.center/ua/news/globalne-virobnictvo-chavunu-u-2023-roci-zroslo-na-1-1-r-r/?wpmeteordisable=1>.
3. GMK Center / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://gmk.center/ua/news/globalnij-vipusk-stali-u-2023-roci-skorotivsyua-na-0-1-r-r/>.
4. UAprom / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://uaprom.info/news/191172-2023-roci-ukrayini-viplavili-623-mln-t-stali.html>.
5. Worldsteel / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://worldsteel.org/media-centre/press-releases/2023/worldsteel-short-range-outlook-october-2023/>.
6. U.S. Energy Information Administration / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.eia.gov/international/data/world/coal-and-coke/coal-and-coke-production>.
7. SteelOrbis / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [https://www.steelorbis.com/steel-news/latest-news/chinas-coke-output-declines-by-22-percent-in-2021-1232568.htm?searchKey=China's coke&sc=article](https://www.steelorbis.com/steel-news/latest-news/chinas-coke-output-declines-by-22-percent-in-2021-1232568.htm?searchKey=China's%20coke&sc=article).
8. МинПром / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://minprom.ua/news/307023.html>.
9. GMK Center / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://gmk.center/ua/news/ukraina-2021-roku-znizila-vipusk-koksu-na-1-3/>.
10. GMK Center / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://gmk.center/ua/news/ukrainski-khz-zapidsunkami-2022-roku-vipustili-3-91-mln-t-koksu/?wpmeteordisable=1>.
11. Mordor Intelligence / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/metallurgical-coke-market>.
12. Market Research / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.marketresearch.com/Bosson-Research-v4252/Global-Metallurgical-Coke-Research-Status-34127758/>.
13. Research and Markets / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://finance.yahoo.com/news/metallurgical-coke-global-market-report-083800887.html>.
14. Persistence market research / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.globenewswire.com/news-release/2023/09/13/2742587/0/en/Global-Metallurgical-Coke-Market-Set-for-Remarkable-Growth-anticipated-to-Exceed-US-307-5-billion-by-2033-Persistence-Market-Research.html>.
15. Research Nester / [Електронний ресурс]. – Режим доступу:

<https://www.researchnester.com/reports/metallurgical-coke-market/5422>.

16. The Business Research Company / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/metallurgical-coke-global-market-report>.

17. 360 Market Updates / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.linkedin.com/pulse/metallurgical-coke-market-2024-newest-report-size-f047e/>.

18. Fact.MR / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.factmr.com/report/metallurgical-coke-market>.

19. Metallurgical Coke Market – Forecast (2024-2030) / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.industryarc.com/Research/Metallurgical-Coke-Market-Research-502983>.

20. Mark Wide Research / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://markwideresearch.com/metallurgical-coke-market/>.

21. Єрмоленко Г. Глобальний експорт коксу у І півріччі вправ майже на 12% р./р. / Г. Єрмоленко / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://gmk.center/ua/news/globalnij-eksport-koksu-u-i-pivrichchi-vprav-majzhe-na-12-r-r/?wpmeteorisable=1>.

22. В Індонезії очікується зростання виробництва коксу / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://minprom.ua/news/300560.html>.

Рукопис надійшов до редакції 09.01.2024

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-1-3-7

Specialty 161. U.D.C. 338.27:662.749.2

ANALYSIS AND REVIEW OF FORECASTS OF WORLD METALLURGICAL COKE PRODUCTION

© S.A. Kravchenko, PhD in Technical Sciences, S.V. Chaplianko, PhD in Technical Sciences "STATE INSTITUTE FOR DESIGNING ENTERPRISES OF COKE OVEN AND BY-PRODUCT PLANTS" (SE "GIROKOKS"), 61002, 60 Sumska str., Kharkiv, Ukraine)

The article considers and analyses the volumes of global iron and steel production in 2019-2023. It is shown that during this period it had fluctuating trends: the deviation between the minimum and maximum values was 109 million tonnes (7.7 %) for iron and 112 million tonnes (5.7 %) for steel. Domestic steel production in 2019-2021 was characterised by an increase of 1.1 million tonnes (5.2 %) in iron and fluctuations (the deviation was 0.8 million tonnes, i.e. 3.7 %) in steel, and a sharp decrease of 14.8 million tonnes (69.7 %) in steel. t (69.8 %) for iron and 15.1 million tonnes (70.6 %) for steel in 2022 and a further decrease of 0.4 million tonnes (6.2 %) for iron and 0.1 million tonnes (1.6 %) for steel in 2023 is due to the consequences of Russia's armed aggression against Ukraine.

The article considers and analyses the volumes of global production of metallurgical coke in 2019-2021. It is shown that during this period it had fluctuating trends: the deviation was 21 million tonnes (3.0 %). The volume of coke production in China in 2020-2023 increased at an average annual growth rate of 2.2, 2.4, and 3.8 %, respectively. Domestic production of metallurgical coke in 2019-2021 was characterised by a decrease in volume by 0.44 million tonnes (5.2 %), and a rapid decrease by 5.6 million tonnes (59.0 %) in 2022 is also due to the consequences of armed aggression.

Separate forecasts for global metallurgical coke production in the short and long term are considered. It is shown that there is no consensus on the development of global coke production. The most negative scenario is a decline in global coke production to \$84.016 billion (USD) in 2029, while the most positive is an increase to \$325.78 billion in 2034. In 2024, on average, the global metallurgical coke market will be around \$106 billion according to negative forecasts and around \$205 billion according to positive forecasts.

Given the World steel Association's weak positive outlook for global steel production, as well as the existing increase in coke production in China in 2020-2023 and the planned expansion of coke production capacity in India and Brazil, a restrained positive outlook for global coke production is most likely (for 2024 and beyond).

Keywords: cast iron, steel, metallurgical coke, coke-chemical production, analysis, forecast.

Corresponding author S.V. Chaplyanko, e-mail: chaplianko_sv@ukr.net



РАЦІОНАЛЬНІ ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ОТРИМАННЯ КОКСУ ІЗ ЗАДАНИМИ ПОКАЗНИКАМИ ПИТОМОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ© І.В. Шульга¹, О.В. Ситник²

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна

О.І. Зеленський³, В.В. Владимиренко⁴

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

¹ Шульга Ігор Володимирович, к.т.н., доц., с.н.с., зав. коксового відділу (КО), e-mail: ko@ukhin.org.ua² Ситник Олексій Володимирович, к.т.н., ст. досл., провідний наук. співр. КО, e-mail: aleksejsytник48@gmail.com³ Зеленський Олег Іванович, к.т.н., ст. досл., докторант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива (КТПНГТП), e-mail: zelenskii.ukhin@gmail.com⁴ Владимиренко Владислава Віталіївна, аспірантка КТПНГТП, e-mail: vladislavavladimirenko@gmail.com

Статтю присвячено практично важливому питанню отримання коксу з питомим електричним опором не більше 0,1 Ом·см для потреб доменного виробництва. Досягнення цього показника має відбуватись одночасно з поліпшенням всього комплексу властивостей доменного коксу. Зазначено, що концепція виробництва доменного коксу поліпшеної якості складається з формування раціональної сировинної бази, забезпечення належної технології коксування та післяпичної обробки коксу. Показано, що для виробництва високоякісного доменного коксу з низькими значеннями питомого електричного опору необхідні: високі спіклькість та коксівність шихти на основі добре спікльованого вугілля марок Ж та К; тиск розпору вугільної шихти при коксуванні не більше 7 кПа; швидкості коксування не більше 24 мм/годину; кінцева температура коксування – 1050-1100 °С; максимальний рівень температур в опалювальній системі – не вище 1410 °С. Підтверджено, що для отримання низького питомого електричного опору потрібне одержання коксу з якомога впорядкованішою анізотропною структурою. Показано, що за використання в доменному виробництві показники питомого електричного опору коксу закономірно змінюються: руйнація кусків призводить до утворення уламків різного розміру. При цьому грубіші уламки мають менші значення питомого електричного опору, а дрібніші, які характеризуються підвищеною концентрацією дефектів структури, що є центрами утворення тріщин, мають вищий рівень питомого електричного опору. Після газифікації діоксидом вуглецю кількість дефектів структури збільшується в зернах будь-якої крупності внаслідок послаблення поверхні через хімічну взаємодію, тому питомий електричний опір коксу збільшується та стає практично рівним що для грубіших, то й для дрібніших зерен.

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

Автор для листування І.В. Шульга, e-mail: ko@ukhin.org.ua

Як показано нами раніше [1], в сучасних умовах практично важливим для потреб доменного виробництва є отримання коксу з питомим електричним опором не більше 0,1 Ом·см. Тому визначення головних технологічних принципів отримання коксу із зазначеним рівнем питомого електричного опору є актуальним.

Забезпечення низького питомого електричного опору відбувається одночасно з поліпшенням всього комплексу властивостей доменного коксу. На підставі вимог до властивостей коксу поліпшеної якості була теоретично обгрунтована та сформульована концепція виробництва високоякісного коксу [2], яка складається з наступних основних напрямків:

1. Формування раціональної сировинної бази коксування: забезпечення потрібних властивостей вугільної шихти, перш за все по зольності, сірчистості, ступеню метаморфізму; підвищення глибини збагачення та зменшення

зольності вугільних концентратів; підвищення ступеня однорідності вугільних шихт за петрографічним складом; зменшення кількості концентратів, які використовують для складання шихти на конкретному підприємстві; використання в шихтах переважно малосірчистого вугілля зі сприятливим хімічним складом мінеральної частини.

2. Раціональна технологія коксування: спрямований вплив на фізико-хімічні процеси термічної деструкції та синтезу для отримання коксу з найбільшою часткою ділянок анізотропної структури (підвищення ступеня впорядкованості вуглецю коксу); зниження швидкостей коксування до рівня не більше 24 мм/годину; коригування температурного режиму за змін умов коксування.

3. Післяпічна обробка коксу: забезпечення стабільної вологості; раціональний рівень механічних навантажень на кокс при його сортуванні та додаткова механічна обробка коксу для реалізації наявних центрів механічних навантажень та утворення тріщин; обробка поверхні коксу з метою закриття пор і тріщин, а також уповільнення процесів газифікації.

Серед властивостей вугілля та шихт, що найбільше впливають на якість отриманого коксу, виділяють [3, 4] вихід летких речовин, спіклькість шихти, петрографічну характеристику, зольність, сірчистість, технологічний режим вуглепідготовки.

Показник виходу летких речовин – одна з головних характеристик, яку застосовують що при постачанні вугілля для коксування, то й при розробці складів вугільних шихт. Численними дослідженнями показаний взаємозв'язок цього показника з виходом коксу та хімічних продуктів [5-9]. В той же час зв'язок виходу летких речовин з якістю коксу не цілком однозначний через те, що вихід летких речовин може бути близьким та навіть практично однаковим у марок вугілля та їх сумішей, які мають вельми різні технологічні властивості (наприклад, у індивідуального вугілля середнього ступеня метаморфізму марок Ж або К та у відповідним чином штучно складеної суміші вугілля крайніх стадій метаморфізму, наприклад, марок Г та ПС). Тому визначальним для міцності коксу є не вихід летких речовин, а інші показники.

Спіклькість вугілля найчастіше характеризують за даними пластометричного аналізу, перш за все за товщиною пластичного шару Y (мм), яку визначають за ДСТУ 7722:2019 [10]. Відомо [11], що індивідуальне вугілля марок Ж та К, яке має найбільшу товщину пластичного шару, дає найміцніший кокс, тобто і товщина пластичного шару, і міцність отриманого коксу в залежності від ступеня метаморфізму індивідуального вугілля змінюються по кривій з максимумом. Аналогічно, шихти з більш високим показником товщини пластичного шару дають, як правило, міцніший кокс. Отже, спіклькість вугілля та шихт, яку оцінюють за товщи-

ною пластичного шару, слід визнати чинником, що значущо впливає на міцність отриманого коксу.

Важливим для характеристики властивостей вугілля та шихт є також показник середньої відбивної здатності вітриніту за даними петрографічного аналізу, який виконують згідно з методикою стандарту ISO 7404 [12]. Є певний взаємозв'язок цього показника з виходом летких речовин (вугілля та шихти з меншим виходом летких речовин у більшості випадків мають більший показник відбивної здатності). Але у порівнянні з виходом летких речовин відбивна здатність вугілля та шихт тісніше пов'язана з міцністю отриманого з них коксу, тому що петрографічні показники за своєю сутністю характеризують природу вугілля з точки зору як характеристик вихідного вуглеутворюючого матеріалу, так і глибини протікання геологічних процесів вуглеутворення. Зокрема, найміцніший кокс отримують, як правило, з вугілля Донбасу та шихт на його основі із середніми значеннями відбивної здатності (близько 1,0-1,2 %) [13]. Таким чином, величина відбивної здатності теж значущо впливає на міцність коксу.

З метою характеристики технологічної цінності для коксування вугілля та шихт сучасних умовах в ДП «УХІН» на базі петрографічних характеристик розроблені два комплексних показники [14]. Перший з них ($C_{ш}$ - спіклькість шихти) характеризує вміст складових органічної маси вугілля, що утворюють при термічній деструкції значні кількості термостійких рідкорухливих продуктів, здатних міцно спікатися з твердофазним матеріалом (залишком деструктурованих зерен та інертними складовими):

$$C_{ш} = \frac{\Sigma(0,9 - 1,39)Vt}{100} \% \quad (1)$$

де $\Sigma(0,9-1,39)$ – вміст у вітриніті (у відсотках) складових з відбивною здатністю від 0,9 до 1,39 %; Vt – вміст в органічній масі вугілля мацералів групи вітриніту, %.

Другий показник ($K_{ш}$ – коксуємість шихти, яку виражають у відносних одиницях) являє собою відношення у складі органічної маси вугілля сумарного вмісту добре спікливих мацералів групи ліптиніту та складових вітриніту з показником відбитку від 0,9 до 1,39 %, що можуть приймати опіснювальні присадки, до кількості таких присадок – суми опіснювальних мацералів та інертних складових вітриніту з показником відбитку більше 1,7 %:

$$K_{ш} = \frac{C_{ш} + L}{\Sigma OK + \frac{\Sigma(\geq 1,7)Vt}{100}} \quad (2)$$

де L – вміст мацералів групи ліптиніту, %; ΣOK – сума опіснюючих компонентів (інертніту та двох третин семівітриніту), %, що визначається за рівнянням (3); $\Sigma(\geq 1,7)$ – вміст у вітриніті складових з відбивною здатністю не менше 1,7 %.

$$\Sigma OK = Vt + \frac{2}{3} Sv \quad (3)$$

Отже, головними показниками, які характеризують властивості шихти та найсуттєвішим чином впливають на міцність отриманого коксу, є товщина пластичного шару та петрографічні характеристики.

Відомо, що на технологічні властивості вугільної шихти помітно впливає рівень її подрібнення [15]. Найціннішими з цієї точки зору у вугіллі Донбасу є класи крупності 3-0,5 мм. Більш крупні зерна мають меншу питому поверхню, що не дозволяє їм брати активну участь у поверхневій взаємодії з іншими елементами вугільної засипки на стадіях спікання та утворення коксу. Навпаки, надмірне подрібнення вугільних зерен призводить до так званого явища «самоопіснення», внаслідок чого ускладнюється реалізація притаманного вугіллю та шихтам потенціалу спікливості – питома поверхня стає занадто великою для ефективного змочування її утворюваними внаслідок термохімічної деструкції рідкорухливими продуктами. Вугілля інших басейнів має ще складнішу та неоднозначну залежність технологічних властивостей від ступеня подрібнення, що потребує проведення спеціальних дослідів в кожному конкретному випадку. Крім того, надмірне подрібнення вугілля призводить до збільшення кількості твердих частинок, які виносяться газами завантаження з камери коксування до газозбірника. Внаслідок цього збільшується вихід фусів та погіршується якість смоли за показниками густини і вмісту нерозчинних у хіноліні речовин. Нарешті, надлишкове подрібнення вугілля призводить до непродуктивних витрат електроенергії. За недостатнього ступеня подрібнення шихти також погіршуються умови експлуатації коксових печей: ускладнюється рівномірний прогрів вугільного засипу, збільшується зусилля видачі коксового пирога, погіршується якість коксу.

Ступінь подрібнення шихти за вмістом класу менше 3 мм має складати 79-83 %. За меншого ступеня подрібнення поверхня шихти при спіканні буде недостатньою для її ефективного змочування рідкорухливими продуктами термічної деструкції вугілля. Навпаки, за надмірного подрібнення та створення надлишкової поверхні, рідкорухливих продуктів не вистачатиме для змочування цієї поверхні, що призведе до «самоопіснювання» шихти.

Вугілля різних марок та різних басейнів має різні вихідну крупність, механічну міцність та подрібнюваність. Тому для кожного підприємства потрібна розробка раціональних схем підготовки шихти до коксування з урахуванням конкретних умов цього підприємства [16].

Вихід летких речовин з горючої маси шихти має складати 26-28 %, максимально припустиме значення 33 %. За більшого рівня летких речовин знижується вихід коксу, що негативно впливає на техніко-

економічні показники виробництва. За меншого виходу летких речовин горизонтальна усадка коксового пирога в камері коксування стає недостатньою для забезпечення нормальних умов експлуатації – коксовий пиріг наприкінці періоду коксування не відходить від стінок, що призведе до тугого ходу або навіть «буринь» коксових печей, коли кокс неможливо видати з пічної камери.

З точки зору умов експлуатації та забезпечення міцності вогнетривкої кладки величина тиску розпору вугільних шихт при коксуванні, визначена за стандартною методикою [17], не має перевищувати рівня 7 кПа [18].

Головними факторами технології коксування та післяпичної обробки, що впливають на властивості отриманого коксу, є [19]:

- період коксування;
- рівень температур в контрольних вертикалах;
- рівномірність прогріву засипки, що коксується, перш за все по висоті, а також по довжині – особливо в зонах навпроти крайніх вертикалів;
- кінцева температура коксового пирога;
- режим гасіння;
- технологія сортування коксу.

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

Показник швидкості процесу коксування в мм/годину розраховується за формулою [2, 4]:

$$v = \frac{b}{\tau}, \quad (4)$$

де b – ширина камери, мм; τ – повна тривалість періоду коксування, годин.

Фізичний зміст цього показника – швидкість просування назустріч один одному пластичних шарів в камері коксування. За ширини камери 410 мм проектний період коксування становить 15 год, що відповідає швидкості коксування за виробництва коксу для доменних печей без використання пиловугільного палива 27,3 мм/год. В той же час, провідні світові виробники коксу для доменних печей з використанням пиловугільного палива отримують кокс, зазвичай, при значно менших значеннях швидкості коксування. Так, на заводі австралійської фірми VHP Steel коксова батарея з шириною камери 432 мм працює на періоді коксування 18 год, а з шириною 463 мм – на періоді 19 год 15 хв [22]. Швидкість коксування при цьому не перевищує 24 мм/год. Для камер шириною 410 мм така швидкість відповідає періоду коксування 17 год.

Дослідно-промисловими коксуваннями показано, що умови отримання високоякісного коксу виконуються при швидкості коксування 24-27 мм/год. За менших швидкостей знижується продуктивність коксових печей та погіршуються техніко-економічні показники процесу. Навпаки, за більших швидкостей не досягається потрібна глибина здійснення процесів термічного синтезу, необхідна для отримання коксу впорядкованої структури з максимальною часткою анізотропних ділянок. У відповідності з цим раціональні періоди коксування для отримання коксу заданої якості складають:

- для коксових печей із середньою шириною камери 410 мм – не менше 17 год;
- для коксових печей із середньою шириною камери 450 мм – не менше 19 год.

Кінцева температура коксування, виміряна термопарами за 15 хв до видачі, має складати в осьовій площині коксового пирога 1050-1100 °С. За менших температур не досягається необхідна глибина здійснення процесів термічного синтезу. За більших температур виникає небезпека перегріву масиву вогнетривкої кладки з погіршенням умов її експлуатації. Крім того, перегрів коксу може призводити до розтріскування коксового пирога безпосередньо в камері, ускладнення умов видачі коксу з печей та зменшення виходу доменного коксу.

Рівень температур в опалювальній системі у відповідності з вимогами ПТЕ [23] має забезпечувати потрібний рівень температур коксування в коксі наприкінці заданого періоду коксування. У відповідності з рівнем температур в опалювальній системі встановлюють решту значущих технологічних параметрів обігріву печей (витрати опалювального газу загальні та з боків батареї, коефіцієнт надлишку повітря, розташування та вільні перерізи сталей і змінних регулювальних засобів тощо). За зміни властивостей шихти та умов коксування рівень температур в опалювальній системі має коригуватись. Слід зазначити, що досягнення заданого рівня кінцевих температур коксування за різних періодів та за переробки шихти різної якості, природно, вимагає і різної витрати тепла. Роботами ДП «УХІН» на підприємствах підгалузі накопичені дані, що кількісно характеризують

зміну режимних показників коксування (перш за все рівня температур в контрольних вертикалах та кількості тепла) через зміни періодів коксування і властивостей шихти. Тому за зміни властивостей шихти та умов коксування рівень температур в опалювальній системі має коригуватись з урахуванням наступних правил [24]:

- за подовження періоду коксування на 1 год температуру в контрольних вертикалах необхідно зменшувати на 15-20 °С та навпаки;
- за збільшення вологості шихти на 1 % температура має підвищуватись на 5-7 °С та навпаки;
- за зростання насипної густини шихти на 10 кг/м³ температуру в контрольних вертикалах підвищують на 2-4 °С, та навпаки;
- за переробки петрографічно неоднорідного вугілля підвищення температури в контрольних вертикалах на 1 °С на кожен відсоток вмісту інертніту понад 10 %. До отримання результатів петрографічного аналізу за збільшення вмісту в шихті на 10 % петрографічно неоднорідного вугілля, що потребує для своїх термохімічних перетворень більшої кількості тепла, температуру в вертикалах слід підвищити на 3-4 °С, та навпаки.

Рівень кінцевих температур в коксі має систематично контролюватись. За результатами цього контролю при необхідності виконується коригування рівня температур в опалювальній системі, виходячи зі зміни температур в коксі в середньому на 3 °С за зміни температур в опалювальній системі на 1 °С.

Теоретичний аналіз процесів формування електропровідності коксу [25] засвідчив, що підвищення кінцевої температури коксування сприяє формуванню впорядкованої структури коксу з більшою часткою ділянок з анізотропними властивостями, та, отже, зменшенню питомого електричного опору отриманого коксу. Для експериментального підтвердження цього нами були проведені дослідно-промислові роботи на коксовій батареї одного з провідних коксохімічних підприємств України, де експлуатуються коксові печі проектним корисним об'ємом 41,6 м³, загальною висотою 7 м та середньою шириною 410 мм. Властивості шихти та отриманого з неї коксу наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Властивості шихти та механічна міцність отриманого з неї коксу (%)

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

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

Розподіл температур за довжиною опалювальних простінок, суміжних з дослідною піччю, наведено на рисунку. За аналізу цього розподілу слід врахувати, що згідно з п. 10.185 ПТЕ-2017 [23] ламана лінія темпера-

тур між 3-4-м вертикалами машинного та коксового боків має наближатись до похилої прямої, що зростає на коксовий бік. В той же час дані рис. свідчать, що в опалювальних простінках, суміжних з дослідною піччю, температура з машинного боку нижча, ніж має бути за п. 10.185 ПТЕ-2017.



Після видачі коксу з дослідної печі, його гасіння та вивантаження на окрему, заздалегідь зачищену ділянку рампи, були відібрані три проби масою не менше 60 кг кожна, які відповідали коксу, отриманому на машинному боці камери, посередині її та на коксовому боці

печі. З кожної з цих проб були підготовані аналітичні проби коксу для визначення на удосконаленому приладі [26] показників питомого електричного опору. Отримані результати наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Результати визначення показників питомого електричного опору коксу

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

Як бачимо, недостатній рівень температур з машинного боку дослідної печі призводить до отримання коксу з вищим питомим електричним опором, що пояснюється недостатнім рівнем готовності в зазначеній зоні печі і отриманням там коксу з менш впорядкованою структурою.

В той же час розраховані середні значення питомого електричного опору за довжиною простінку перевищують значення 0,1 Ом·см, потрібні для доменного коксу.

Однак питомий електричний опір середньозмінної проби коксу, відібраної під час проведення досліджень, склав 0,094 Ом·см, тобто задовольняє вимогам до доменного коксу. Пояснюється це тим, що на машинному боці печі маса завантаження, а, отже, й маса отриманого коксу з недостатньою готовністю, менша через зумовлену конусністю меншу ширину камери коксування з машинного боку [27].

Також нами був досліджений вплив на питомий електричний опір промислового коксу хімічних реакцій з газами-окисниками, що має місце в реальних умовах доменної печі [2]. Для цього визначали питомий електричний опір проби коксу на різних стадіях її підготовки та випробування за ДСТУ 4703:2022 (ISO 18894:2018, MOD) «Кокс. Метод визначення індексу реакційної здатності коксу (CRI) і міцності залишку коксу після реакції (CSR)» [28]:

- вихідної проби крупністю 19,0-22,4 мм;
- фракції більше 10 мм після реакції з CO_2 :
 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$;

– фракції менше 0,5 мм після реакції з CO_2 .

Також для порівняння вихідну пробу коксу, не газифікуючи її, обробляли в барабані за ДСТУ 4703:2022 (ISO 18894:2018, MOD) та після цього з обробленої проби виділяли класи крупності більше 10 мм та менше 0,5 мм. Для цих проб також визначали показники питомого електричного опору.

Звісно, що всі проби перед визначенням питомого електричного опору подрібнювали до аналітичної крупності. Отримані результати подані в табл. 3.

Таблиця 3

Вплив газифікації на питомий електричний опір коксу

Характеристика проби	Питомий електричний опір, Ом·см
Вихідний підготовлений кокс (19,0-22,4 мм)	0,051
Клас ≥ 10 мм після реакції з CO_2	0,056
Клас $\leq 0,5$ мм після реакції з CO_2	0,067
Клас ≥ 10 мм до реакції з CO_2	0,041
Клас $\leq 0,5$ мм до реакції з CO_2	0,060

З наведених даних видно, що газифікація коксу руйнує його структуру, внаслідок чого питомий електричний опір збільшується. При цьому ділянки з дефектами структури є центрами утворення тріщин, тому в дрібних класах структура менш впорядкована, що проявляється у більшому питомому електричному опорі. Наявні в коксі до газифікації дефекти структури також сприяють утворенню тріщин, тому для вихідного коксу, обробленого в барабані, також відзначається різниця в питомому електричному опорі різних класів крупності, причому ще в більшому ступені, аніж після газифікації, але на нижчому рівні абсолютних значень. Це збігається з висновком В.М. Гуляєва про те, що за випробування коксу після газифікації в барабані із визначенням показника міцності після реакції CSR відбувається руйнація вже послабленої газифікацією поверхні [29].

За використання в реальному доменному виробництві показники питомого електричного опору коксу закономірно змінюються: руйнація кусків призводить до утворення уламків різного розміру. При цьому грубіші уламки мають менші значення питомого електричного опору, а дрібніші, які характеризуються підвищеною концентрацією дефектів структури, що є центрами утворення тріщин, мають вищий рівень питомого електричного опору. Після газифікації діоксидом вуглецю кількість дефектів структури збільшується в зернах будь-якої крупності внаслідок послаблення поверхні через хімічну взаємодію, тому питомий електричний опір коксу збільшується.

Висновки

1. Аналіз технологічних вимог споживачів до коксу з різними рівнями питомого електричного опору дозво-

лив розробити раціональні технологічні параметри виробництва коксу із заданими значеннями електричного опору, зокрема доменного коксу з низьким опором та феросплавного коксу з високим опором.

2. Для виробництва високоякісного доменного коксу з низькими значеннями питомого електричного опору необхідні: високі спікливість та коксівність шихти на основі добре спікливого вугілля марок Ж та К; тиск розпору вугільної шихти при коксуванні не більше 7 кПа; швидкість коксування не більше 24 мм/годину; кінцева температура коксування – 1050-1100 °С; максимальний рівень температур в опалювальній системі – не вище 1410 °С.

3. У дослідно-промислових умовах експериментально підтверджено, що підвищення кінцевої температури коксування сприяє формуванню впорядкованої структури коксу з більшою часткою ділянок з анізотропними властивостями, та, отже, призводить до зменшення питомого електричного опору отриманого коксу.

4. Газифікація коксу руйнує його структуру, внаслідок чого питомий електричний опір коксу збільшується. При цьому ділянки з дефектами структури є центрами утворення тріщин, тому в дрібних класах структура менш впорядкована, що виявляється у більшому питомому електричному опорі.

Бібліографічний список

1. Шульга І.В. Використання показника питомого електричного опору для оцінки готовності коксу (огляд) / І.В. Шульга, В.В. Владимиренко // Вуглехімічний журнал. –

2023. № 3. – С. 3-10. DOI: 10.31081/1681-309X-2023-0-3-3-10.

2. **Філатов Ю.В.** Теорія та практика виробництва і застосування доменого коксу поліпшеної якості / **Ю.В. Філатов, Є.Т. Ковальов, І.В. Шульга [та ін.]**. – Київ: Наукова думка, 2011. – 128 с.

3. **Меніович Б.І.** Підвищення ефективності процесу шарового коксування / **Б.І. Меніович, С.І. Пінчук, А.Г. Дюканов**. – Київ: Техніка, 1985. – 229 с.

4. **Шульга І.В.** Основи технології коксування вугілля : навч. посібник / **І.В. Шульга, Д.В. Мірошніченко, О.В. Богоявленська**. – Харків-Тернопіль: Крок, 2022. – 128 с.

5. **Віроzub І.В.** Розрахунки коксових печей та процесів коксування / **І.В. Віроzub, Р.Є. Лейбович**. – Київ: Вища школа, 1970. – 270 с.

6. **Телешев Ю.В.** Складання матеріального балансу процесу коксування / **Ю.В. Телешев, С.І. Кауфман, М.С. Шептовицький та ін.** // Кокс і хімія. – 1997. – № 1. – С. 19-5.

7. **Телешев Ю.В.** Досвід визначення виходу коксу за промислових умов / **Ю.В. Телешев, П.М. Бондарчук, А.М. Албулов та ін.** // Кокс і хімія. – 1997. – № 3. – С. 16-19.

8. **Телешев Ю.В.** Дослідження та розробка способів управління виходом та якістю продуктів коксохімічного виробництва / **Ю.В. Телешев**: автореф. дис. на здобуття вченого ступеня канд. техн. наук 05.17.07. – Харків: УХІН, 1998. – 150 с.

9. **Шульга І.В.** Розрахунок і проектування обладнання вуглепідготовчих і коксових цехів коксохімічних виробництв / **І.В. Шульга, Д.В. Мірошніченко**. – Харків: НТУ ХПІ, 2020. – 320 с.

10. ДСТУ 7722:2015 Вугілля кам'яне. Метод визначення пластометричних показників. – Київ: УкрНДНЦ, 2016. – 16 с.

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

12. ISO 7404-1:2016 Methods for the petrographic analyses of coals. Part 1. Vocabulary. – Geneva: ISO, 2016. – 6 p.

13. **Ковальов Є.Т.** Формування властивостей коксу. Реакційна здатність / **Є.Т. Ковальов, В.М. Шмалько, І.В. Шульга, О.І. Рищенко** // Вуглехімічний журнал. – 2006. – № 5-6. С. 13-20.

14. **Кафтан Ю.С.** Взаємозв'язок органічної і мінеральної частин вугільної шихти з «холодною» та «гарячою» міцністю коксу / **Ю.С. Кафтан, І.Д. Дроздник, Д.В. Мірошніченко та ін.** // Вуглехімічний журнал. – 2007. – № 3-4. – С. 3-13.

15. **Заишквара В.Г.** Підготовка вугілля до коксування / **В.Г. Заишквара**. – Москва: Металургія, 1967. – 304 с.

16. **Коваль В.В.** Оптимізація схеми підготовки вугілля до коксування / **В.В. Коваль**: автореф. дис. на здобуття вченого ступеня доктора філософії. – Харків: НТУ ХПІ, 2023. – 166 с.

17. **Вольфовський Г.М.** Газівник коксових печей / **Г.М. Вольфовський, Л.І. Міроненко, О. А. Кауфман**. – Москва: Металургія, 1989. – 190 с.

18. Довідник коксохіміка. – 3-е вид. Т. 2. Виробництво коксу // **Борисов Л.М., Коськова Г.Е., Суренський О.М.** Гл. 2. Коксові печі. **Коськова Г.Е., Стельмаченко С.Ю.** Гл. 3. Кладка коксових печей [Під ред. **І.В. Шульги**]. – Харків: ВД ІНЖЕК, 2014. – С. 43-141.

19. **Шульга І.В.** Устаткування підприємств з переробки твердих горючих копалин / **І.В. Шульга, Д.В. Мірошніченко** / [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/57768>.

20. ДСТУ 8724:2017. Вугілля кам'яне та шихти на його основі. Метод визначення тиску розпирання, який виникає під час коксування. – Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2018. – 16 с.

21. **Кузніченко В.М.** Тиск розпирання вугілля та шихт в процесі коксування. / **В.М. Кузніченко, І.В. Шульга, О.В. Ситник** – Харків: Планета-Прінт, 2021. – 210 с.

22. **Todoshuk T.W.** Development of coke strength after reaction with CO₂ (index CSR) in Dofasco / **T.W. Todoshuk, J.P. Price, J.F. Grandsen** // Iron and Steel Technology. – 2004. – P. 73-84.

23. Правила технічної експлуатації коксохімічних підприємств. – Харків: ДП «Гипрококс», 2018. – 283 с.

24. **Васильєв Ю.С.** Розробки УХІНу з удосконалення промислової техніки коксування / **Ю.С. Васильєв, І.В. Шульга, Е.І. Торяник** // Вуглехімічний журнал. – 2010. – № 3-4. – С. 38-48.

25. **Шульга І.В.** Теоретичний аналіз процесів формування електропровідності коксу / **І.В. Шульга, В.В. Владимиренко** // Вуглехімічний журнал. – 2023. – № 5. – С. 11-17. DOI: 10.31081/1681-309X-2023-0-5-11-17.

26. **Шульга І.В.** Удосконалення приладу для визначення показника питомого електричного опору коксу / **І.В. Шульга, О.В. Ситник, В.В. Владимиренко** // Вуглехімічний журнал. – 2023. – № 4. – С. 7-11. DOI: 10.31081/1681-309X-2023-0-4-7-11.

27. **Шульга І.В.** Розрахунок і проектування обладнання вуглепідготовчих і коксових цехів коксохімічних виробництв / **І.В. Шульга, Д.В. Мірошніченко**. – Харків: ТОВ «Планета-Прінт», 2020. – 320 с.

28. ДСТУ 4703:2022 (ISO 18894:2018, MOD). Кокс. Метод визначення індексу реакційної здатності коксу (CRI) і міцності залишку коксу після реакції (CSR). – Київ: УкрНДНЦ, 2023. – 23 с.

29. **Гуляєв В.М.** Фізико-хімічна природа реакційної здатності і міцності коксу та методи їх оптимізації і стабілізації / **Гуляєв Віталій Михайлович**: автореф. дис. на здобуття вченого ступеня д-ра техн. наук : 05.17.07. – Харків: ДП УХІН, 2012. – 36 с.

Рукопис надійшов до редакції 12.12.2023 р.

RATIONAL TECHNOLOGICAL BASES OF PRODUCTION OF COKE WITH SPECIFIED ELECTRICAL RESISTIVITY

© **I.V. Shulga**, Ph.D. in Technical Sciences, **O.V. Sytnyk**, Ph.D. in Technical Sciences (State Enterprise “Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)”, 7 Vesnina str., Kharkiv, 61023, Ukraine), **O.I. Zelenskii**, Ph.D. in Technical Sciences, **V.V. Vladymirenko** (National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine)

The article is devoted to the practically important issue of obtaining coke with a specific electrical resistance of no more than 0.1 Ohm-cm for the needs of blast furnace production. Achievement of this indicator should occur simultaneously with the improvement of the entire range of properties of blast furnace coke. It is noted that the concept of production of blast furnace coke of improved quality consists of the formation of a rational raw material base, ensuring proper coking technology and post-furnace coke treatment. It has been shown that the production of high-quality blast furnace coke with low resistivity requires: high sinterability and coking capacity of the charge based on highly sinterable coals; coking pressure of the coal charge not exceeding 7 kPa; coking speed not exceeding 24 mm/hour; final coking temperature of 1050-1100 °C; maximum temperature level in the heating system not exceeding 1410 °C. It is confirmed that in order to obtain a low electrical resistivity, it is necessary to produce coke with the most ordered anisotropic structure. It is shown that the resistivity of coke naturally changes when used in blast furnace production: the destruction of lumps leads to the formation of fragments of different sizes. At the same time, coarser fragments have lower resistivity values, and smaller ones, characterized by an increased concentration of structural defects that are the centers of crack formation, have a higher resistivity.

After gasification with carbon dioxide, the number of structural defects increases in grains of any size due to the weakening of the surface due to chemical interaction, so the resistivity of coke increases and becomes almost equal for both coarser and finer grains.

Keywords: hard coal coke, blast furnace production, resistivity, vertical temperature, final coking temperature, coke gasification.

Corresponding author I.V. Shulga, e-mail: ko@ukhin.org.ua

ВПЛИВ ВМІСТУ ФЕНОЛІВ НА ДЕЯКІ ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВБИРНИХ ОЛИВ

© **С.В. Нестеренко**¹

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна

А.Л. Банніков²

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

¹ Нестеренко Сергій Вікторович, к.т.н., доц., провідний науковий співробітник, e-mail: nesterhnamg@gmail.com

² Банніков Артем Леонідович, аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: artiksmartik@gmail.com

У статті висвітлено причини актуалізації питання необхідності впровадження процесу знефенолювання поглинальної оливи, що використовується для вилучення бензольних вуглеводнів з коксового газу, та розглядається доцільність нормування вмісту фенолу в даному матеріалі. Цьому питанню приділяється багато уваги протягом всього періоду використання кам'яновугільного поглиначка для

уловлювання бензолних вуглеводнів. На основі результатів останніх досліджень підкреслено важливість вивчення впливу на руйнування оливи таких її компонентів, як аміак, сірководень, смоли, залізо і продукти корозії.

Висвітлено експеримент з визначення впливу вмісту фенолу у поглинальній оливі на її окремі технологічні характеристики. Дослідження мало за мету надати додаткові аргументи для обґрунтування доцільності впровадження процесу знефенолювання поглинача бензолних вуглеводнів. У зразок робочої оливи вносили суміш фенолів в якому вони знаходяться в поглинальній фракції кам'яновугільної смоли, а саме: 30 % ізомерів ксиленолів, 5 % ізомерів крезолів, 65 % вищих фенолів (β -нафтолу). Електрохімічним визначенням швидкості корозії розчину, отриманого з водних витяжок зразків оливи, встановили, що присутність фенолів не підвищує корозійні процеси, що протікають через присутність агресивних компонентів. Виявлено, що присутність фенолів децю знижує корозійні процеси за рахунок утворення плівки на поверхні металу або зменшення концентрації активних компонентів біля його поверхні. Встановлено, що олива з добавками фенолів понад їх звичайний вміст не демонструє істотного збільшення схильності до коксоутворення. Доведено, що саме вищі феноли є інгібіторами радикальних реакцій окиснення, які до певної межі протікають у процесах коксоутворення. При цьому феноли виявляють деяку гальмівну дію в досить широкому інтервалі температур (430–800 °C).

Ключові слова: вбирна олива, феноли, поглинальна фракція, знефенолювання, швидкість корозії, коксове число.

Автор для листування С.В. Нестеренко, e-mail: nesterhnamg@gmail.com

Уловлювання бензолних вуглеводнів з коксового газу залишається необхідною стадією підготовки коксового газу до енергетичного використання і дає змогу отримувати цінні бензолні продукти. Однією з вагомих статей собівартості цього процесу є витрати на придбання свіжого поглинача, тому якість оливи, що постачається, відіграє важливу роль для економіки та умов експлуатації [1-2].

Припинення централізованої переробки фенольної сировини знову гостро порушило питання щодо необхідності знефенолювання поглинальної оливи та доцільності нормування вмісту фенолу в даному матеріалі. Ця дискусія фактично триває з початку застосування кам'яновугільного поглинача для уловлювання бензолних вуглеводнів. Дослідження, що з'явилися останнім часом, акцентують увагу на впливі таких ініціаторів погіршення технологічних властивостей кам'яновугільної вбирної оливи, як аміак, сірководень, смоли, залізо і продукти корозії [3-4].

Що стосується фенолу, то його вміст в оливі регламентується технічними умовами «Олива кам'яновугільна вбирна ТУ У 20.1-00190443-117:2017» і збільшується з 0,7 до 3,5 % (мас. частки) у міру зниження цінності марки поглинача. Фенол однозначно вважається емульгатором оливи. Це важливо враховувати за наявності такого відхилення від нормального протікання виробничого процесу, як обводнення робочого циклу оливи. А ось з приводу його впливу на процеси загущення оливи думки різняться. З одного боку, поглинальні оливи на основі фенольної фракції швидко осмолюються. З іншого боку, феноли є інгібіторами реакцій окиснення вуглеводнів, що протікають за радикальним механізмом [5-6].

Досвід роботи бензолних установок на незнефеноленій поглинальній оливі показує, що питома витрата поглинача насамперед залежить від загального технологічного стану і режиму роботи установки. Для установок з високою витратою оливи характерні проблеми з температурним режимом кінцевого охолодження газу, абсорбції та нагрівання оливи перед дистиляційною колоною, а також з режимом роботи регенераційної колони. Тому окремі сорти якісної оливи не є підходящими для таких установок, оскільки мало в'язкі легкі поглиначі з високим вмістом відгону до 270 °C мають підвищену летючість і губляться при випаровуванні. За обводнення мало в'язкі легкі оливи емульгуються, а за наявності стабілізаторів (пилу, продуктів корозії) утворюють стійкі емульсії. Як парадокс, використання на таких установках поглинальних оливи гіршої якості спричинює зниження показника питомої витрати поглинача. На бензолних установках, що підтримують технологічний режим відповідно до показників регламентів і використовують незнефенолену оливу, досягали стабільних значень питомої витрати свіжої оливи в діапазоні 60–80 кг/т сирого бензолу.

Метою цього дослідження було експериментальне встановлення впливу вмісту фенолу в поглинальній оливі на її окремі технологічні характеристики, що дозволило б отримати додаткові аргументи для обґрунтування доцільності знефенолювання поглинача.

Таблиця 1

Характеристика якості зразків оливи

Показник	Значення для оливи	
	свіжої	робочої
Густина, кг/м ³	1071,6	1104
Вміст води, % (за масою)	0,5	0,1
Вихід фракцій, що википають, % (за об'ємом):		
до 230 °С	2,5	0,1
до 270 °С	62,5	25,1
до 285 °С	90,5	58,1
до 300 °С	95,5	82,1
Вміст фенолів, % (за масою)	2,2	0,66
Питома витрата поглинальної оливи, кг/т		140

Для дослідження взяли свіжу та робочу оливи одно-го з підприємств України, характеристика зразків наведена в табл. 1.

У зразку свіжої оливи визначили розподіл фенолів за фракціями. Виявилось, що 66 % фенолів, що визначаються в поглинальній оливі за методом Каттвінкеля, міститься у відгоні до 270 °С. Вміст фенолів в одержуваному сирому бензолі склав 0,65 %.

У зразок робочої оливи вносили суміш фенолів приблизно у тому ж співвідношенні, в якому вони знаходяться в поглинальній фракції, а саме: 30 % ізомерів ксиленолів, 5 % ізомерів крезолів, 65 % вищих фенолів (β -нафтолу). Дослідженням піддавали три зразки оливи: вихідну робочу, з добавкою 3 % суміші фенолів та з добавкою 5 % фенолів.

Однією з важливих властивостей незнефеноленої оливи є вплив фенолів, що мають слабкі кислотні властивості, на корозійні процеси в бензольному відділенні. Для оцінки цього впливу використовували водні витяжки отриманих оливи, які готували наступним чином: до 10 г наважки поглинальної оливи доливали 100 мл дистильованої води і кип'ятили протягом 0,5 години зі зворотним холодильником, після чого водну витяжку фільтрували через паперовий фільтр.

Електрохімічні корозійні лабораторні дослідження проводили на базі побудови поляризаційних кривих, отриманих під час вимірювань у трьохелектродній комірці з розділеними електродними просторами. Температуру розчину під час вимірювань підтримували за допомогою термостата U-10 на рівні 50 °С. Щільність корозійного струму є пропорційною швидкості корозії металу в досліджуваному середовищі. Останню визначали екстраполяцією Тафелевських ділянок на отриманих поляризаційних кривих до значення потенціалу вільної корозії. Швидкість корозії металу в досліджуваному розчині визначали за формулою:

$$K_m[\text{г/м}^2 \text{ год}] = \frac{i \times A}{n \times 2.68 \times 10^{-2}} \quad (1)$$

де: A – атомна маса заліза; n – число електронів, які беруть участь в електрохімічній реакції, i – густина струму корозії, А/см².

Типи отриманих кривих наведено на рис. 1–2. Результати визначення корозійної активності отриманих зразків оливи надані в табл. 2.

Таблиця 2

Швидкість корозії металу Ст.3 за 50 °С

Вбирна олива	Швидкість корозії, г/м ² ×год
Незнефенолена свіжа	0,08
Робоча «дебензине»	1,15
«Дебензине» + 3 % фенолів	0,80
«Дебензине» + 5 % фенолів	1,02

Зразок робочої оливи має дуже високу корозійну активність порівняно з оливами інших заводів. Найімовірніше, це пов'язано з тим, що на момент відбору проб у відділенні не працювала установка регенерації поглинальної оливи з виведенням полімерів, а корозійно-активні компоненти та агресивні солі, які накопичилися

в оливі, під час приготування водної витяжки перейшли в розчин.

Результати визначення показують, що корозійна активність поглинальної оливи однозначно не визначається присутністю фенолів. У свіжій поглинальній оливі, яка не зазнала впливу забруднень коксового газу та

процесів полімеризації під дією температур і ненасичених сполук, навіть за відносно високого вмісту фенолів (2,2 %), корозійна активність мінімально низька по відношенню до робочої оливи. Швидкість корозії сталі у водній витяжці, отриманій з оливи з додаванням 3–5 % фенолів, трохи нижча порівняно з робочою оливою. Тому можна стверджувати, що присутність фенолів не

інтенсифікує корозійні процеси, що протікають через присутність агресивних компонентів. Ба більше, можна припустити, що присутність фенолів дещо гальмує корозію за рахунок утворення плівки на поверхні металу або зменшення концентрації активних компонентів біля поверхні металу.

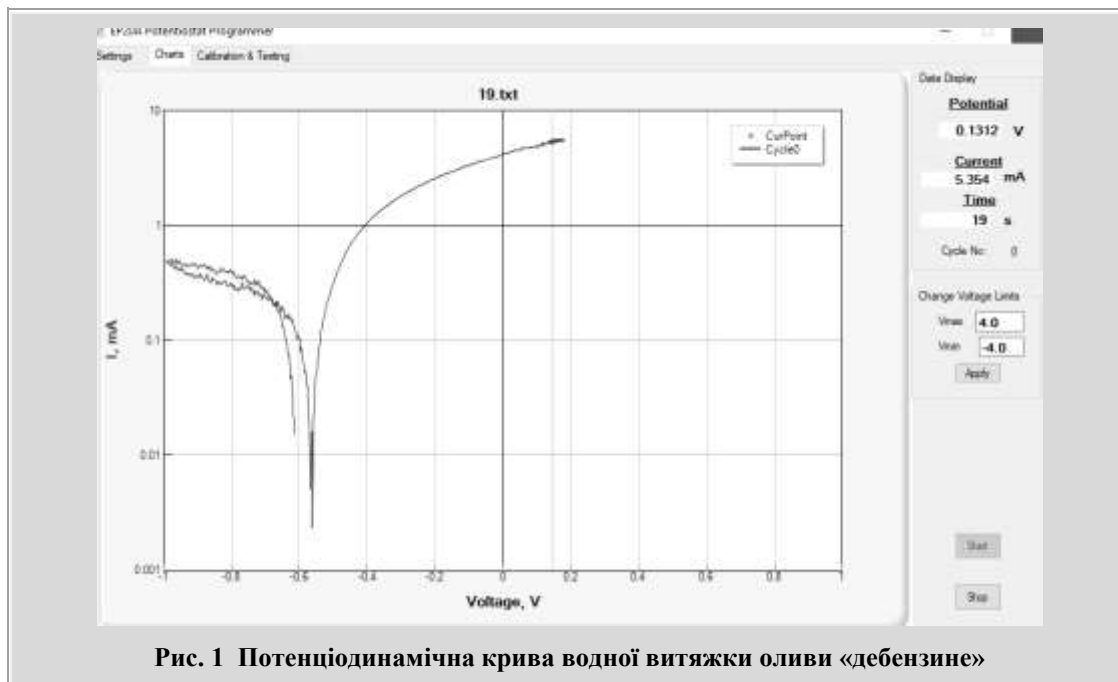


Рис. 1 Потенціодинамічна крива водної витяжки оливи «дебензине»

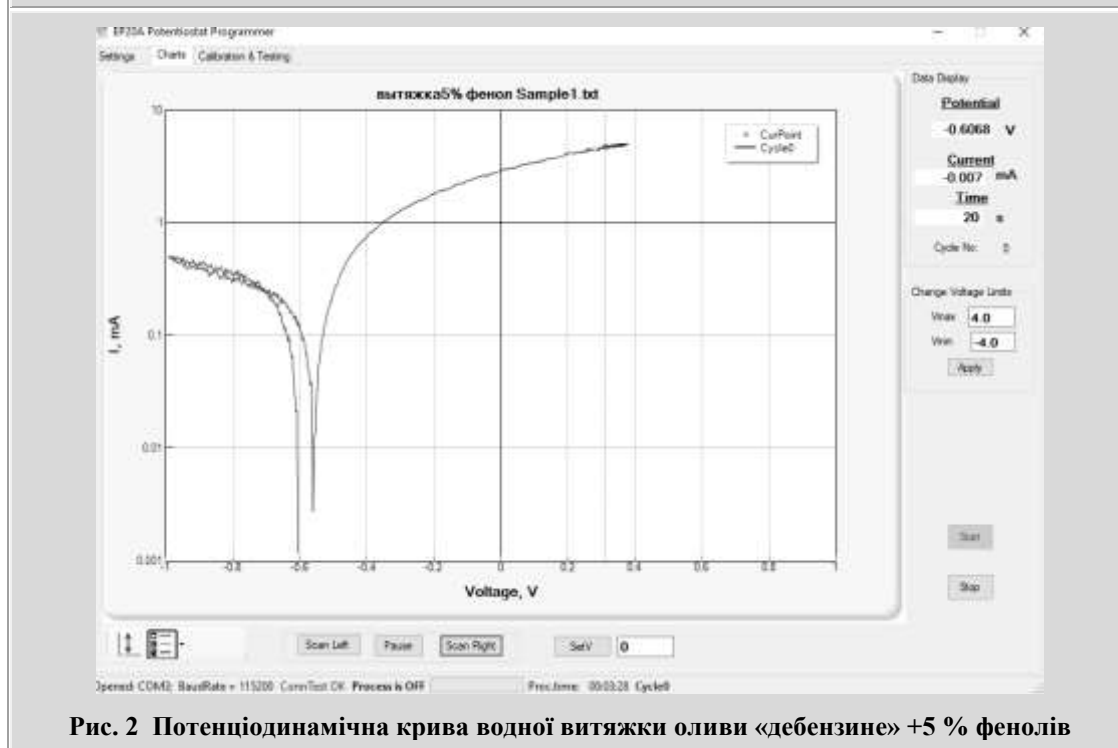


Рис. 2 Потенціодинамічна крива водної витяжки оливи «дебензине» +5 % фенолів

Підтвердження отриманим результатам є і в літературних джерелах. Зокрема, в патенті [7] описується застосування фенольної води для приготування інгібітору сульфідної корозії, а в джерелі [8] – для приготування змішаного фенольно–піридинового інгібітору (з використанням важких піридинових основ, присутніх у поглинальній фракції) для конструкційних сталей у нафтохімії.

Другим методом оцінки робочих характеристик оливи було обрано вплив фенолів на коксове число, яке характеризує тенденцію оливи до утворення коксу за високих температур. Це дуже важливий показник для оцінки стійкості оливи до термічного розкладання в

умовах експлуатації. Коксове число свідчить про те, як олива зберігає свої властивості за підвищених температур. Оливи, що характеризуються високим значенням цього показника, схильні до утворення відкладень і забруднення обладнання. Крім того, коксове число може вказувати на стійкість оливи до окиснення за високих температур. Оливи з низьким коксовим числом можуть забезпечувати більш тривалий термін служби за високих температур без значного утворення коксу.

Нами було визначено коксові числа (вихід коксового залишку) методом двоступеневого коксування (метод УХІНа), результати наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Визначення схильності оливи «дебензине» до коксоутворення при внесенні добавок

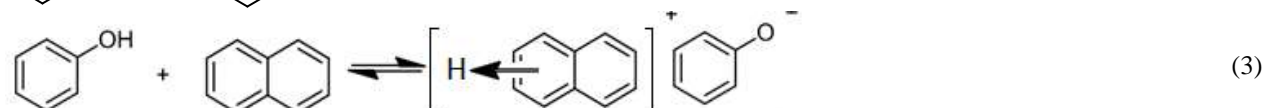
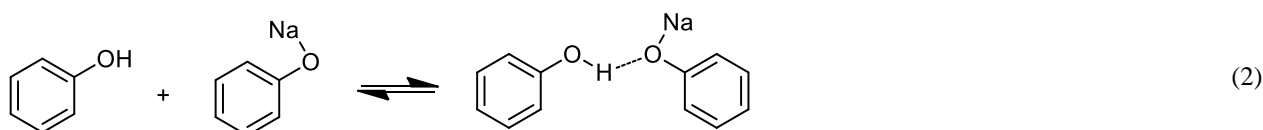
Зразок	Вихід коксового залишку при 430 °С, K ₄₃₀	Вихід коксового залишку при 800 °С, K ₈₀₀
Вбирна олива «дебензине»	15,2	13,6
«дебензине» + 3 % фенолів	13,25	10,8
«дебензине» + 5 % фенолів	12,9	10,5

Результати показують, що добавка фенолів понад їх звичайний вміст не спричинює істотного збільшення схильності оливи до коксоутворення. Навпаки, саме вищі феноли є інгібіторами радикальних реакцій окиснення, які до певної межі протікають у процесах коксоутворення. Причому гальмівна дія фенолів проявляється в досить широкому інтервалі температур (430–800 °С).

Отже, застосування незнефеноленої поглинальної оливи не призведе до істотного зростання виходу коксового залишку і в підсумку – до закоксування апаратури бензолного відділення. Також варто зазначити, що від виходу коксового залишку залежить і питома витрата оливи з огляду на те, що першою стадією коксоутворення є полімеризація термічно нестійких з'єд-

нань, внаслідок чого частина оливи втрачається з полімерами бензолного відділення. Оскільки для незнефеноленої оливи не спостерігається істотного збільшення виходу коксового залишку, можна очікувати, що не відбудеться і зростання питомої витрати оливи на утворення полімерів.

Таким чином, за дослідженими показниками, що характеризують схильність оливи до полімеризації, закоксування і корозійної агресивності, незнефенолювання оливи не демонструє жодних переваг. Навпаки, незнефенолювання оливи призводить до розчинення фенолятів, що утворюються в оливі, які не визначаються аналітично під час аналізу оливи на вміст фенолів. Реакції утворення комплексів можна представити в такому вигляді [5]:



Аналогічним чином взаємодіє й іон натрію (Na⁺) у фенолятах натрію, замість H⁺ у фенолах.

Крім цього, феноляти натрію під час промивання оливи екстрагують з неї цінні нейтральні компоненти. Згідно з даними [9] під час промивання оливи з концентрацією луку 15–20 % екстрагується у феноляти 22–27

% нейтральних масел (від маси фенолятів), що знижує вихід поглинальної оливи в процесі її промивання. Також є добре відомим фактом, що феноляти, які надійшли в оборотну оливу, нейтралізуються кислотними газами, що призводить до виділення фенолів у працю-

ючу оливу і посилення протікання небажаних полімеризаційних процесів у циклі.

Висновки

1. Виконані дослідження впливу вмісту фенольних компонентів поглинальної оливи показали, що основний вміст фенолів міститься в найціннішій фракції оливи – відгоні до 270 °С. У процесі роботи феноли частково переходять у сирий бензол та сепараторну воду. Таким чином, феноли свіжої оливи в процесі роботи перебувають у динамічній рівновазі з фенолами коксового газу, віддуваються із сирим бензолом, виводяться з полімерами. Тому знефенолювання поглинального масла, яке відбувається не повністю, не запобігає процесам за участю фенолів у робочому маслі.

2. Корозійна агресивність водної витяжки оливи, визначена електрохімічним способом, не показує збільшення агресивності оливи з додаванням фенолів.

3. Схильність до коксування оливи при додаванні фенолів не збільшується. Припустимо говорити про слабку гальмівну дію вищих фенолів поглинальної оливи на процеси, що розглядаються.

Бібліографічний список

1. Романюк І.В. Аналіз та шляхи зниження витрати поглинальної олії на вилучення бензолних вуглеводнів з коксового газу / **І.В. Романюк, Ю.М. Скрипій, І.А.**

Клемін, Н.В. Мукіна, Л.П. Банніков // Вуглехімічний журнал. – 2016. – № 4. – С. 10-15.

2. Харламович Г.Д. Технологія коксохімічного виробництва / **Г.Д. Харламович, А.А. Кауфман.** – М.: Металургія, 1995. – 384 с.

3. Vecer M. The effect of washing oil quality and durability on the benzol absorption efficiency from coke oven gas / **M. Vecer, L. Simkova, I. Koutnik** // *Chemical Engineering Transactions.* – 2018. – Vol. 70. – P. 2107-2112. DOI: 10.3303/CET1870352.

4. Vecer M. Life cycle of wash oil for benzol absorption from coke oven gas / **M. Vecer, I. Koutnik, K. Wichterle** // *Chemical Engineering & Technology.* – 2019. – № 42 (4). – P. 728-734. DOI: 10.1002/ceat.201800618.

5. Діріхс А. Феноли та основи з вугілля / **А. Діріхс, Р. Кубічка.** – М.: Гостонтехіздат, 1958. – 551 с.

6. Гроскінський О. Посібник з коксування, т. 2 / **О. Гроскінський.** – М.: Металургія, 1966. – С. 608.

7. Спосіб антикорозійного захисту нафтопереробного обладнання / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.findpatent.ru/patent/253/2538131.html>.

8. Інгібітор корозії чорних металів у слабокислих середовищах / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.findpatent.ru/patent/222/2225461.html>.

9. Маркус Г.А. Дослідження домішок у фенолятах та сирих фенолах / **Г.А. Маркус** // Питання технології уловлювання та переробки хімічних продуктів коксування. – 1974. – № 3. – С. 67-74.

Рукопис надійшов до редакції 05.01.2024 р.

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-1-15-21

Specialty 161. U.D.C. 66.074.382:665.004.12

INFLUENCE OF PHENOL CONTENT ON SOME OPERATIONAL PROPERTIES OF ABSORBENT OILS

© **S.V. Nesterenko**, Ph.D. in Technical Sciences, (State Enterprise “Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)”, 7 Vesnina str., Kharkiv, 61023, Ukraine), **A.L. Bannikov** (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine)

The shutdown of centralized processing of phenolic raw materials once again raises the issue of the need to implement the process of dephenolization of the wash oil and to consider the feasibility of standardizing the phenol content in it. This problem has a history as long as the use of a coal tar wash oil as absorbent for capturing benzene hydrocarbons. Recent studies have emphasized the importance of studying the effects of oil degradation initiators such as ammonia, hydrogen sulfide, resins, iron and corrosion products. The purpose of this study was to conduct an experiment to determine the effect of phenol content in the absorbing oil on certain characteristics. This was intended to provide additional arguments to justify the feasibility of implementing the process of dephenolization of benzene hydrocarbon absorbers. A mixture of phenols was added to the sample of working oil in the following approximate ratio, in which they are in the absorbing fraction, namely 30 % xylenol isomers, 5 % cresol isomers, 65 % higher phenols (β -naphthol). Electrochemical determination of the corrosion rate of the solution obtained from aqueous extracts of oil samples showed that the presence of phenols does not increase corrosion processes caused by the presence of aggressive components. It can even be argued that the presence of phenols somewhat reduces corrosion processes by forming a film on the metal surface or reducing the concentration of active components near its surface. It was found that oil with phenol additives above the usual phenol con-

tent does not show a significant increase in the tendency to coke formation. On the contrary, higher phenols are inhibitors of radical oxidation reactions, which occur up to a certain limit in the processes of coke formation. Moreover, phenols show some inhibitory effect in a fairly wide temperature range (430-800 °C).

Keywords: absorbent oil, phenols, dephenolization of the heavy fraction, corrosion rate, coke number.

Corresponding author: S.V. Nesterenko, e-mail: nesterhnamg@gmail.com

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-1-21-26

Спеціальність 161. УДК 621.311

ПОЄДНАННЯ ЕНЕРГО-РЕСУРСОЗБЕРІГАЮЧИХ ТА ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ В ПРОЕКТАХ ДП «ГИПРОКОКС»

© Т.Ф. Трембач¹, М.В. Мезенцева², І.О. Радичук³

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

¹ Трембач Тетяна Федорівна, нач. відділу захисту навколишнього середовища (ВЗНС), e-mail: ozos@giprokoks.com

² Мезенцева Маргарита Віталіївна, нач. групи ВЗНС, e-mail: ozos@giprokoks.com

³ Радичук Ірина Олександрівна, провідний інженер ВЗНС, e-mail: ozos@giprokoks.com

В статті розглянуто питання енергоефективності та впровадження екологічних технологій в коксохімічному виробництві, яке відноситься до найенергоємніших та екологічно небезпечних, але у той же час має великий потенціал паливно-енергетичних ресурсів.

Відоображено досвід та досягнення ДП «ГИПРОКОКС» у використанні у проектах сучасних технологій, спрямованих на зменшення споживання енергії та ресурсів, а також на забезпечення екологічної безпеки. Особлива увага приділяється інноваційним підходам до розробки, проектування та впровадження екологічно чистих технологій у виробництві, які сприяють зменшенню викидів та негативного впливу на природне середовище. Надано аналіз застосування організаційно-технічних, конструкторсько-технологічних, компоновальних та ін. заходів з енергозбереження в проектах ДП «ГИПРОКОКС» для металургійних та коксохімічних підприємств. Найефективнішими з них є технологічні: підвищення якості коксу, котре при його подальшому застосуванні в доменному процесі призводить до зменшення енергозатрат; застосування менш енергоємних технологій; використання вторинних енергоресурсів. До таких технологій насамперед належить технологія трамбування шихти.

Значний енергетичний потенціал, який викидається в атмосферне повітря, має тепло димових газів від опалювальної системи коксової батареї, що призводить до безповоротних втрат теплової енергії та спричинює негативний вплив на навколишнє середовище. Застосування установки з утилізації тепла з тепловим очищенням димових газів дозволить суттєво зменшити викиди в атмосферне повітря шкідливих компонентів в димових газах.

В своїх проектах ДП «ГИПРОКОКС» приділяє значну увагу використанню вторинних ресурсів, які утворюються в технологічних процесах коксохімічного виробництва, що є яскравим прикладом поєднання енерго-ресурсозберігаючих та екологічно безпечних технологій.

Ключові слова: коксохімічне виробництво, вторинні продукти, утилізація, енергозбереження, ресурсозбереження, екологічна безпека, технологічні заходи.

Автор для листування Т.Ф. Трембач, e-mail: ozos@giprokoks.com

Метою даної роботи є розгляд та аналіз впроваджених розробок ДП «ГИПРОКОКС», що ефективно поєднують енерго-, ресурсозберігаючі та екологічно безпечні технології в чорній металургії.

Питання енергоефективності та впровадження екологічних технологій стає важливим напрямом у державній економічній політиці України і сформовано як пріоритетне завдання вітчизняної енергетичної стратегії. Зростаючий інтерес до цих питань у всьому світі обумовлений змінами в розумінні необхідності формування світового ринку природних ресурсів з урахуванням нових принципів національної безпеки, включаючи енергетичну безпеку. Уряди більшості країн-членів ЄС або виробили енергетичні плани, що підтримують розвиток енергозберігаючих технологій, або визначили національні чи регіональні цілі для розширення використання даних технологій, а також скоординували свою економічну політику для підтримки їх розвитку.

Заходи щодо енергозбереження поділяються на суто технологічні, організаційно-технічні, конструкторсько-технологічні та компонувальні. У статті розглядаються основні енерго- та ресурсозберігаючі технології з екологічною складовою для впровадження в коксохімічному виробництві [1].



Рис. 1 Коксова батарея з технологією трамбування вугільної шихти

Коксохімічне виробництво характеризується значними ступенями енергоємності та екологічної небезпеки. У той же час воно має великий потенціал паливно-енергетичних ресурсів. ДП «ГИПРОКОКС» постійно розробляє та впроваджує нові технології та заходи, спрямовані на ефективне використання вторинних енергетичних ресурсів, зменшення споживання енергії та підвищення екологічної безпеки в коксохімічних галузях. Найефективнішими з них є технологічні: підвищення якості коксу, котре при його подальшому застосуванні в доменному процесі призводить до зменшення енергозатрат; застосування менш енергоємних технологій; використання вторинних енергоресурсів [2, 3].

Підвищення якості коксу забезпечується в результаті застосування інноваційних технологій і сучасного обладнання по всьому технологічному циклу виробництва. Впровадження технології трамбування шихти (рис. 1) дозволяє збільшити в шихті до 70 % дешевших вітчизняних марок вугілля (газових і слабкоспікливих) та отримати при цьому кокс покращеної якості. Підвищення якості коксу може забезпечити до 5 % економії енергозатрат на виплавку чавуну, збільшити продуктивність доменних печей та ефективність доменного процесу. При цьому зменшуються викиди в атмосферне повітря забруднюючих речовин, котрі утворюються при виробництві енергоносіїв, що застосовуються в чорній металургії.

Значний енергетичний потенціал, який викидається в атмосферне повітря, має тепло димових газів від опалювальної системи коксової батареї, що призводить до безповоротних втрат теплової енергії і до негативного впливу на навколишнє середовище. Сумарні викиди забруднюючих речовин (оксидів азоту, діоксиду сірки, оксиду вуглецю, бенз(а)пірену, пилу) складають приблизно 3-9 г/м³ спалюваного газу.

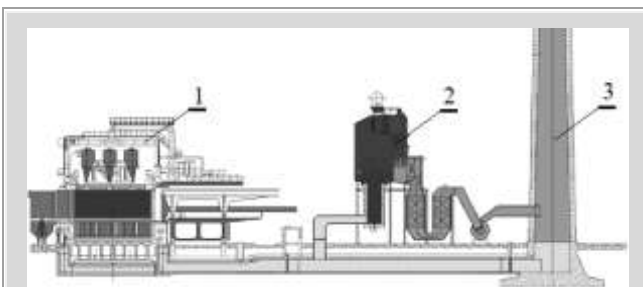


Рис. 2 Схема установки теплового очищення та утилізації тепла димових газів:
1 – коксова батарея; 2 – котел-утилізатор; 3 – димар коксової батареї

ДП «ГИПРОКОКС» розробив спеціальну установку, яка дозволяє ефективно утилізувати тепло вихідних газів (див. рис. 2). Оскільки вихідні гази характеризуються високим вмістом оксидів азоту (NO_x), оксиду вуглецю (CO), пилу, то доцільно поєднувати процес утилізації тепла з тепловим очищенням димових газів, тобто зі зменшенням шкідливих компонентів у димових газах, що скидаються в атмосферне повітря.

Принцип установки теплового очищення та утилізації тепла димових газів полягає в тому, що в результаті спалювання суміші димових і коксового газів відбувається процес окиснення оксиду вуглецю (CO) до діоксиду вуглецю (CO_2). Через «двоступеневу подачу повітря» і низьку температуру згоряння не відбувається додаткового утворення оксидів азоту (NO_x). У свою

чергу, зниження вмісту оксидів азоту (NO_x) до нормативних значень можна досягти завдяки технологіям DeNO_x, які можна додатково запровадити на цій установці. Крім того, внаслідок горіння суміші газів відбувається часткове випалювання пилу (ефективність знепилювання газів у котлі становить понад 85 %).

Порівняно з котлами звичайних котельних, що працюють лише на коксовому газі, коефіцієнт корисного використання коксового газу в цій установці є значно більшим завдяки залученню нагрітого кисню, що міститься в димових газах. Установка з котлом типу РК дозволяє при однакових витратах коксового газу додатково виробляти пари до 13 т/год.

Аналогічну установку було введено в експлуатацію на одному з коксохімічних виробництв України у 2002 р. (рис. 3).



Рис. 3 Діюча установка теплового очищення та утилізації тепла димових газів коксової батареї

Світове визнання та широке застосування отримала технологія сухого гасіння (охладження) коксу (рис. 4), яка дозволяє утилізувати до 80 % тепла розпеченого коксу та підвищити якість коксу. Ліцензію на технологію ДП «ГИПРОКОКС» по сухому гасінню коксу придбали Японія, Німеччина, Польща, Італія та інші країни. За проектами ДП «ГИПРОКОКС» побудовано близько 150 блоків установок сухого гасіння коксу (УСГК) в Україні, Японії, Китаї, Індії, Фінляндії, Угорщині та інших країнах.

При застосуванні сухого методу охолодження коксу в УСГК після його видачі з коксових печей застосовуються енергозберігаючі і ресурсозберігаючі технології, а також технічні та технологічні рішення, спрямовані на захист навколишнього середовища.

Для охолодження коксу в УСГК (рис. 4) застосовується інертний газ, що циркулює у закритій системі. Після охолодження коксу нагрітий циркулюючий газ очищається від пилу і потрапляє в котельню, де він віддає тепло для виробництва пари, що використовується в технологічному процесі на потреби підприємства. На 1 т охолодженого коксу отримується в середньому 0,45-0,55 т пари високих енергетичних параметрів

[4]. Утилізація тепла гарячого коксу УСГК дозволяє збільшити забезпечення коксохімічного виробництва паром, гарячою водою та електроенергією. І знову, як і в попередніх розглянутих технологіях, анулюються викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря, які утворились би при виробництві пари, гарячої води й електроенергії.



Рис. 4 Установа сухого гасіння коксу

Під час експлуатації УСГК у камері гасіння коксу утворюється надлишок циркулюючого газу, що містить значну кількість горючих компонентів (CO , H_2). Багаторазова циркуляція газів в УСГК через розпечений кокс призводить до зміни складу циркулюючих газів, зокрема збільшується кількість CO з 2-12 % до 21-28 %, підвищуючи, таким чином, токсичність газів і вибухонебезпечність. Калорійність циркулюючого газу становить близько 600 ккал/м³. ДП «ГИПРОКОКС» розроблено технологію, що дозволяє ефективно утилізувати надлишок циркулюючих газів, – установка котла утилізації надлишків циркулюючих газів. Попередньо надлишок циркулюючих газів УСГК потребує очищення від пилу. Найбільш ефективним є сухий спосіб очищення газів від пилу в рукавних або кишенькових фільтрах, що відносяться до ВАТ-технологій і забезпечують високий ступінь очищення (до 99,7 %) та зниження концентрації коксового пилу від початкового вмісту 2,0 г/м³ до кінцевого близько 0,01-0,02 г/м³. Зважаючи на те, що циркулюючий газ УСГК при можливих порушеннях технологічного режиму може бути вибухонебезпечним, для його очищення застосовуються фільтри у вибухозахищеному виконанні.

Розроблена технологія дозволяє використовувати очищений від пилу надлишок циркулюючого газу в якості палива замість доменного газу. Установка котла утилізації надлишків циркулюючих газів заснована на допалюванні оксидів вуглецю за допомогою котла утилізації (рис. 5). Ця технологія дозволяє отримувати

додаткову пару в кількості до 15 т/год, яка може використовуватись на технологічні потреби підприємства. У той же час, у процесі згоряння відбувається перехід шкідливого оксиду вуглецю (CO) до діоксиду вуглецю (CO₂). Концентрація CO (мг/м³) у викидах в атмосфе-

рне повітря через свічки скидання надлишків теплоносія зменшується приблизно в 600 разів. Ця технологія була впроваджена ДП «ГИПРОКОКС» для низки зарубіжних коксохімічних підприємств.

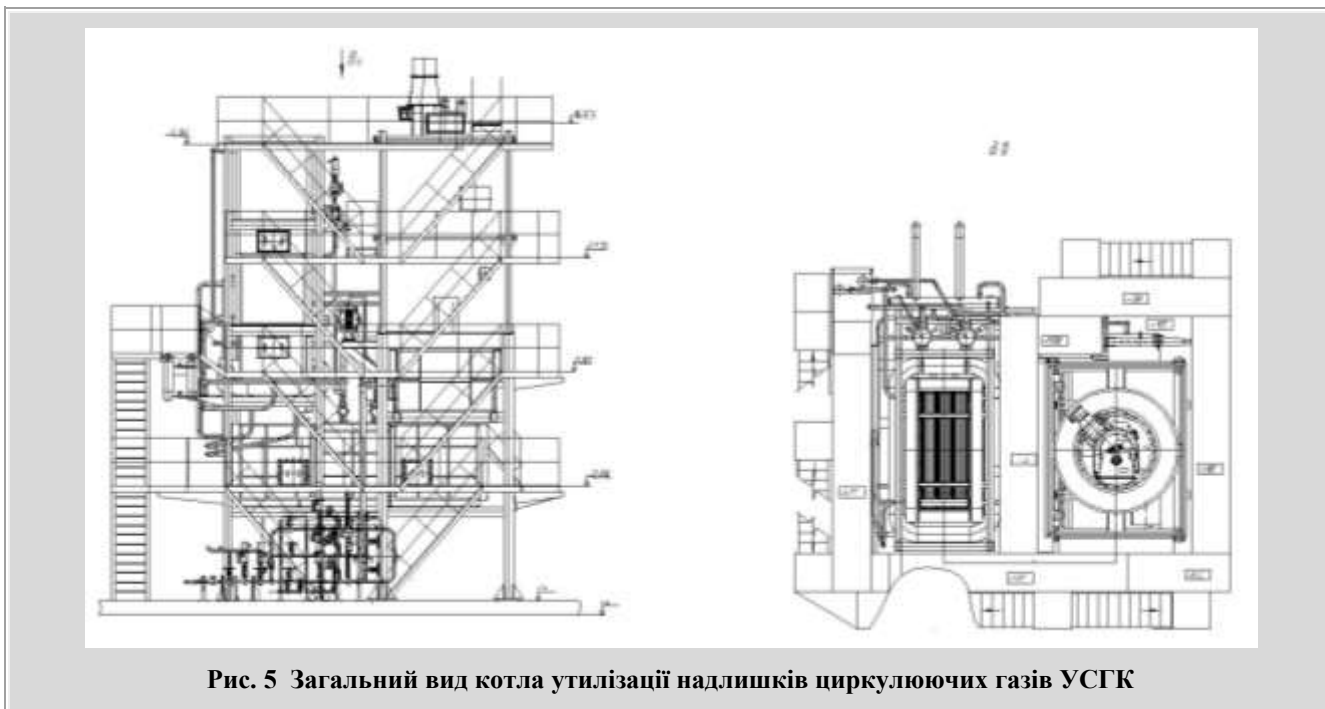


Рис. 5 Загальний вид котла утилізації надлишків циркулюючих газів УСГК

Основні зусилля доменщиків завжди були спрямовані на зменшення витрат коксу при доменному плавленні, тому що кокс – це найдорожчий з доменних матеріалів. Зменшити витрати коксу при доменному плавленні дозволяють наступні технології:

1. Використання коксу сухого гасіння, що призводить до зменшення питомої витрати коксу на 3-5 %. Покращення роботи доменних печей на коксі сухого гасіння досягається за рахунок відсутності вологи в коксі, його рівномірнішого гранулометричного складу (меншого діапазону крупності), підвищеної механічної міцності та низької реакційної властивості коксу;

2. Вдування пиловугільного палива (ПВП) в доменну піч. Це найперспективніша ресурсозберігаюча технологія у виробництві чавуну. У доменній печі ПВП може замінити до 100 % природного газу та до 40 % коксу. Технологія вдування ПВП була розроблена для цілого ряду підприємств України.

Надлишок коксового газу в коксохімічному виробництві зазвичай спалюється на газоскидному пристрої (ГСП). У результаті все тепло від спалювання коксового газу потрапляє в атмосферне повітря. ДП «ГИПРОКОКС» разом з підрядниками для одного з українських коксохімічних підприємств розробили технологію будівництва комплексу теплоелектростанції

(ТЕС). Така ТЕС дозволяє забезпечити потребу підприємства в енергоносіях (пари – 478 тис. Гкал/рік, електричний енергії – 72 тис. МВт/рік) за рахунок раціонального використання надлишків коксового газу, що еквівалентно економії 114 тис.т умовного палива за рік.

У своїх проектах ДП «ГИПРОКОКС» також приділяє значну увагу використанню вторинних ресурсів, які утворюються в технологічних процесах коксохімічного виробництва:

- використання оборотної надсмольної води для системи інжекції газу в газозбірниках при завантаженні шихти в камери коксування;

- утилізація тепла води газозбірничого циклу: для нагрівання поглинаючого розчину вакуум-карбонатного сіркоочищення; при приготуванні водосмольної суміші для промивання первинних газових холодильників у цеху уловлювання; у механізованих освітлювачах;

- використання коксового газу в якості палива для нагрівання технологічних розчинів: поглинального масла у відділенні дистиляції бензолу; надлишкової аміачної води в аміачно-сульфатному відділенні;

- рекуперация тепла в кругових процесах нагрівання-охолодження середовищ технологічних рідин.

Була розроблена та успішно впроваджена система генерації пари в трубчастій печі із стічної води для віддування аміаку з надлишкової надсмольної води на аміачній установці. Це технологічне рішення дозволяє генерувати пар для потреб установки в самій установці, зменшити кількість стічних вод за рахунок виключення споживання пари з заводської мережі, зменшити валові викиди шкідливих компонентів у димових газах котельних установок за рахунок зменшення витрати коксового газу на виробництво пари. Установка трубчастих печей для нагрівання аміачної води задля подальшої генерації пари в аміачних колонах є яскравим прикладом поєднання енерго-ресурсозберігаючих та екологічно безпечних технологій.

На всьому технологічному ланцюзі виробництва коксу й уловлення хімічних продуктів коксування передбачається встановлення перетворювачів частоти струму до електродвигунів нагнітачів і насосного обладнання хімічних цехів коксохімічного виробництва, що дозволяє оптимізувати кількість використовуваної електроенергії (на установках безпиллової видачі коксу, сухого гасіння коксу тощо). Наприклад, враховуючи циклічність видачі коксу з камери коксування передбачається регулюванням частоти обертання роторів тягодутьової машини від 1500 об/хв (під час видачі коксу) до 500 об/хв (у паузах між видачами коксу). Таке технічне рішення може значно зменшити споживання електроенергії.

Висновки

1. Розробляючи технічні рішення ДП «ГИПРОКОКС» приділяє багато уваги відповідності вимогам енергоефективності, щоб забезпечити економію електроенергії.

2. ДП «ГИПРОКОКС» сьогодні – це конкурентоспроможна компанія, яка є активним учасником світового ринку інжинірингових послуг в області коксохімічного виробництва, ексклюзивним власником широкого спектру об'єктів інтелектуальної власності: технологій, що відповідають світовому рівню науково-технічних розробок, конструкцій, «ноу-хау», які захищені численними патентами України та зарубіжних країн.

3. Розроблені проекти забезпечують високу експлуатаційну надійність, екологічну безпеку та енергозбереження на коксохімічному виробництві, тобто ті вимоги, без яких неможливо успішно конкурувати на міжнародному ринку інжинірингових послуг.

Бібліографічний список

1. Про енергетичну ефективність: Закон України від 21.10.2021 № 1818-IX / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1818-20#Text>.

2. Довідник коксохіміка. Т. 4. Електропостачання. Забезпечення енергетичними ресурсами. Автоматизація . технологічними процесами [під ред. Борисова Л.М]. – Харків: ФЛП Лібуркіна Л.М., 2016. – 480 с.

3. Зінгерман Ю.Є. Енергетика коксу. Енергетичні можливості коксохімічного підприємства / Ю.Є. Зінгерман, В.Г. Павловський, В.І. Рудика, А.А. Швелєв. – Харків: ІНЖЕК, 2011. – 250 с.

4. Довідник коксохіміка. Т. 2. Виробництво коксу [під ред. Рудики В.І., Зінгермана Ю.Є.]. – Харків: ІНЖЕК, 2014. – 728 с.

Рукопис надійшов до редакції 17.11.2023 р.

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-1-21-26

Specialty 161. U.D.C. 621.311

COMBINATION OF ENERGY-SAVING, RESOURCE-SAVING AND ENVIRONMENTALLY FRIENDLY TECHNOLOGIES IN THE PROJECTS OF THE SE "GIPROKOKS"

© T.F. Trembach, M.V. Mezentseva, I.O. Radychuk (STATE ENTERPRISE "STATE INSTITUTE FOR DESIGNING ENTERPRISES OF COKE OVEN AND BY-PRODUCT PLANTS" (SE "GIPROKOKS"), 61002, 60 Sumska str., Kharkiv, Ukraine)

The article deals with the issues of energy efficiency and implementation of environmental technologies in coke production, which is one of the most energy-intensive and environmentally hazardous, but at the same time has a great potential of fuel and energy resources.

The experience and achievements of SE GIPROKOKS in the use of modern technologies aimed at reducing energy and resource consumption, as well as ensuring environmental safety, are reflected. Particular attention is paid to innovative approaches to the development, design and implementation of environmentally friendly technologies in production, which help reduce emissions and negative impact on the environment. The article analyses the application of organisational, technical, design, technological and other energy saving measures in the projects of SE "GIPROKOKS" for metallurgical and coke-chemical enterprises. The most effective of these are technological: improving the quality of coke, what, when used in the blast furnace process, leads to a reduction in energy consumption; using less energy-intensive tech-



nologies and secondary energy resources. These technologies primarily include the coal charge stumping technology.

Flue gas heat from the coke oven battery heating system has a significant energy potential that is released into the atmosphere, leading to irreversible heat losses and causing a negative impact on the environment. The use of a heat recovery unit with thermal flue gas treatment will significantly reduce emissions of harmful components in flue gases into the atmosphere.

In its projects, SE "GIPROKOKS" pays considerable attention to the use of secondary resources generated in coke production processes, which is a vivid example of combining energy-saving, resource-saving and environmentally friendly technologies.

Keywords: coke production, secondary products, utilisation, energy saving, resource saving, environmental safety, technological measures.

Corresponding author: T.F. Trembach, e-mail: ozos@giprokoks.com

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-1-26-33

Спеціальність 161. УДК 665.775.4

ВИПРОБУВАННЯ КУМАРОН-ІНДЕН-КАРБАЗОЛЬНОЇ СМОЛИ ТА МОДИФІКОВАНИХ НЕЮ БІТУМІВ

© Ю.В. Присяжний¹, С.В. Пиш'єв²

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

¹ Присяжний Юрій Володимирович, к.т.н. доц., доц. кафедри хімічної технології переробки нафти та газу (КХТПНГ), e-mail: yurii.v.prysiashnyi@lpnu.ua

² Пиш'єв Сергій Вікторович, д.т.н., проф., проф. КХТПНГ, e-mail: serhii.v.pyshiev@lpnu.ua

У статті показано важливість досліджень, спрямованих на одержання модифікаторів дорожніх бітумів з нецільових продуктів термічної переробки вугілля, зокрема шляхом подальшої переробки висококиплячих фракцій, які виділяються з рідких продуктів коксування вугілля. Отримані в цьому напрямку результати свідчать про ефективність використання модифікованих кумарон-інден-карбазольних смол як полімерного модифікатора дорожніх нафтових бітумів.

Проведено лабораторні випробування. Як вихідні матеріали використовували бітум марки БНД 70/100, відібраний на ПАТ «Укртатнафта», та кумарон-інден-карбазольну смолу, синтезовану методом іонної коолігомеризації з вузької кумарон-інденової фракції (140-190 °С) та карбазолу. Здійснено модифікування дорожнього бітуму кумарон-інден-карбазольною смолою з визначенням якісних характеристик отриманого модифікованого в'язучого. Змінюючи масовий вміст кумарон-інден-карбазольної смоли в бітумі було виконано кілька серій модифікування. Витрата смоли була встановлена, виходячи з витрати промислових адгезивів – 0,1 2,0 % мас. Умови умови змішування модифікатора з бітумом становили: температура – 190 °С; тривалість – 60 хв.; модифікований критерій Рейнольдса – 109500.

Використовуючи модифікований бітум приготовано асфальтобетонну суміш, відповідний їй асфальтобетон і проаналізовано його якість. Встановлено, що модифікування дорожнього бітуму марки БНД 70/100 кумарон-інден-карбазольною смолою дозволяє суттєво покращити його адгезію, при цьому незначно погіршуються термoplastичні властивості. Кумарон-інден-карбазольна смола в кінцевому результаті покращує фізико-механічні властивості асфальтобетону марки АСГ.Др.Щ.А.НП.І., зокрема, покращуються показники водонасичення та границі міцності при стиску за температури 20 °С.

Ключові слова: переробка нафти, переробка вугілля, бітум, модифікація, кумарон, інден, карбазол, смола.

Автор для листування Ю.В. Присяжний, e-mail: yurii.v.prysiashnyi@lpnu.ua

1. Вступ

Дорожній нафтовий бітум наразі є основним в'язучим матеріалом, що використовується у будівництві автомобільних доріг. Попит на нього постійно зростає, що особливо добре можна спостерігати на прикладі України в останні 5-7 років до війни [1-5]. Очевидно, що ця тенденція відновиться і після війни за рахунок потреби в інтенсивному відновленні зруйнованої агресором інфраструктури, зокрема дорожньої. Основним методом виробництва дорожнього нафтового бітуму є окиснення нафтових залишків киснем повітря. Окиснений дорожній нафтовий бітум характеризується, як правило, низькою адгезією до поверхні мінеральних матеріалів, схильністю до процесів старіння, а також чутливістю до атмосферного і механічного впливу в складі асфальтобетону. З іншого боку, дорожній бітум (незалежно від способу його одержання), який би повністю відповідав всім необхідним експлуатаційним характеристикам, отримати практично неможливо. Наразі забезпечення необхідних властивостей бітуму досягається модифікуванням готових товарних бітумів різного роду додатками.

В Європейському Союзі частка модифікованих бітумів від загального об'єму використаного у дорожньому будівництві в'язучого протягом 2016-2020 років зростає з приблизно 18-20 до 27-30 % [6-9]. Очікується, що споживання модифікованого бітуму зростає не менше ніж на 4 % до 2027 року [6-9].

Основними промисловими модифікуючими речовинами наразі є: поліетилен, поліпропілен, атактичний поліпропілен, стирол-бутадиєн-стирол, а також різні аміни й амідні. Єдиним суттєвим недоліком практично всіх існуючих промислових модифікаторів є їх відносно висока вартість. Тому на даний час ведуться постійні дослідження, метою яких є пошук альтернативних дешевих сировинних ресурсів і способів створення модифікаторів дорожніх нафтових бітумів.

В цьому напрямку особливої уваги заслуговують дослідження щодо одержання модифікаторів дорожніх бітумів з нецільових продуктів термічної переробки вугілля, наприклад, кумарон-інденових смол (КІС). Сировиною для їх синтезу є фракції, які виділяються з рідких продуктів коксування вугілля. Отримані в цьому напрямку результати свідчать про ефективність використання КІС як полімерного модифікатора дорожніх нафтових бітумів, який в комплексі з пластифікатором покращує теплостійкість бітумів та суттєво збільшує їх адгезію, і при цьому дозволяє залишити пластичні властивості в межах норми [10-15]. Проте КІС не може використовуватися як адгезійна добавка, першочергово зважаючи на те, що промислові адгезійні добавки застосовуються в порівняно невеликих кількостях (0,1-2 % мас. на бітум), тоді як синтезовані кумарон-інденові смоли забезпечують необхідну адгезію дорожніх бітумів

при вмісті >5,0 % мас. Тому були проведені дослідження, скеровані на зміну структури кумарон-інденового модифікатора («модифікування модифікатора») з метою покращення його впливу на адгезійні властивості дорожніх бітумів. Зокрема, на стадії синтезу кумарон-інденову смолу було модифіковано азотомісним компонентом – карбазолом [16-19]. Останній входить до складу антраценової фракції смоли коксування кам'яного вугілля [20, 21]. Його вміст в цій фракції становить до 2,5 % [21]. В результаті були отримані кумарон-інден-карбазольні смоли (КІКС).

З огляду на вищесказане дана робота присвячена підтвердженню можливості застосування КІКС саме як адгезійного модифікатора нафтового дорожнього бітуму.

2. Експериментальна частина

Для досягнення вище вказаної мети роботи було проведено лабораторну апробацію кумарон-інден-карбазольної смоли в два етапи:

- на першому етапі було здійснено модифікування дорожнього бітуму КІКС з визначенням якісних характеристик отриманого модифікованого в'язучого;
- на другому етапі на основі модифікованого кумарон-інден-карбазольною смолою бітуму було приготовано асфальтобетонну суміш та відповідний їй асфальтобетон і проаналізованого якості останнього.

Щодо першого етапу, то було виконано кілька серій модифікування за різного масового вмісту КІКС в бітумі. Оскільки кумарон-інден-карбазольна смола розглядається, першочергово, саме як адгезійний модифікатор, то її витрата була встановлена виходячи з витрати промислових адгезивів – 0,1-2,0 % мас. [22]. При цьому доцільно зауважити, що діючим в Україні стандартом щодо адгезійних додатків [23] не встановлено ні мінімально, ні максимально допустимої кількості модифікатора в бітумі.

Не менш важливими, ніж витрата модифікатора, є умови його змішування з бітумом. Для кожного промислового модифікатора вони визначаються індивідуально (виходячи з типу і природи речовини) та прописуються в технічному паспорті модифікатора. Для КІКС умови модифікування були обрані виходячи з досвіду лабораторних досліджень модифікування дорожнього окисненого бітуму полімерними продуктами кумарон-інденової основи [10-13]:

- температура – 190 °С;
- тривалість – 60 хв.;
- модифікований критерій Рейнольдса - 109500.

2.1. Вихідні матеріали

Для модифікування дорожнього нафтового бітуму КІКС використовували:

– в'язучий матеріал марки БНД 70/100, відібраний на ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук, Україна); характеристики вихідного бітуму наведені в табл. 1;

– кумарон-інден-карбазольну смолу, синтезовану методом йонної коолігомеризації з вузької кумарон-

інденової фракції (температура википання 140-190 °С) і карбазолу; як каталізатор процесу використовували тетрахлорид титану (TiCl₄); температура синтезу становила 115 °С, тривалість – 45 хв.

Таблиця 1

Характеристики дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100

Показник	Розмірність	Значення
Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С	0,1 мм	71
Температура розм'якшеності	°С	46
Температура крихкості по методу Фрааса	°С	-10
Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С	см	91
Зчеплюваність із поверхнею скла	%	39
Зчеплюваність із поверхнею щебеню ¹	бали	2,5
Інтервал пластичності ¹	°С	56
Зміна маси (після прогрівання, метод TFOT)	%	0,03
Залишкова пенетрація (після прогрівання, метод TFOT)	%	77,5
Зміна температури розм'якшеності (після прогрівання, метод TFOT)	°С	6,2
Індекс пенетрації	–	-0,65

¹Визначали для вихідного бітуму, оскільки даний показник нормується для бітумів, модифікованих різними до- бавками.

Для визначення зчеплюваності вихідного бітуму і його модифікованих зразків зі щебенем, а також для одержання асфальтобетонних сумішей використовували щебінь гранітний щільний із природного каменю

вивержених гірських порід, відібраний на ТОВ «Мокрянський кам'яний кар'єр № 3» (м. Запоріжжя, Україна). Елементний склад використовуваного кам'яного матеріалу наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Елементний склад кам'яного матеріалу

Атомний номер	Елемент	Серія	Інтенсивність	Концентрація, %
13	Al	K	302097	6,16
14	Si	K	3167423	27,01
19	K	K	62447	14,47
20	Ca	K	20510	3,91
22	Ti	K	6153	0,44
25	Mn	K	4516	0,08
26	Fe	K	428114	4,66
30	Zn	K	6161	0,02
31	Ga	K	4395	0,01
38	Sr	K	129299	0,07
40	Zr	K	52632	0,02
82	Pb	L	10160	0,02

З наведеного аналізу використовуваного щебеню видно, що він відноситься до кам'яного матеріалу кислого типу (вміст силіцію становить 27,01 %), а це значить, що бітум відносно нього проявляє низьку адгезійну здатність. Тобто, для визначення зчеплюваності між бітумним і кам'яним матеріалом було обрано «найгірший» варіант щебеню, що дозволило найбільш реально оцінювати адгезійні властивості вихідного та модифі-

кованого бітуму. Вибраний щебінь відповідає вимогам нормативних документів щодо методу визначення адгезійних властивостей бітуму зі щебенем та кам'яних матеріалів для будівництва автомобільних доріг, зокрема [24, 25].

Для визначення зчеплюваності вихідного бітуму і його модифікованих зразків зі склом використовували скляні пластини прямокутної форми з листового скла,

які відповідають вимогам нормативних документів щодо методу визначення адгезійних властивостей бітуму на склі [26, 27].

2.2. Методики проведення експериментів і аналіз експериментальних матеріалів

Модифікування дорожнього нафтового бітуму КІКС здійснювали за наступною методикою: а) нагрівання заданої кількості бітуму до температури модифікування; б) вмикання перемішування та фіксація сталої кількості обертів мішалки; в) додавання заданої кількості модифікатора до нагрітого бітуму, фіксація початку процесу; г) вимкнення нагрівання і перемішування після фіксації закінчення процесу; д) проведення якісного аналізу модифікованого бітуму.

Загальний вигляд лабораторної установки для одержання модифікованих бітумів надано на рис. 1.



Рис. 1 Лабораторна установка для одержання модифікованих бітумів
1 – циліндрична ємність; 2 – перемішувальний пристрій (мішалка DAIHAN Scientific HT-50DX); 3 – термометр; 4 – електронагрівач

Приготування та випробування асфальтобетонних сумішей (АБ) проводили згідно методикам, наведеним в [28].

Визначення фізико-технологічних показників вихідного бітуму та його модифікованих зразків здійснювали згідно методикам, наведеним у відповідних нормативних документах, зокрема: глибину проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С визначали згідно [29]; температуру розм'якшеності – [30]; температуру крихкості за методом Фрааса – [31]; розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С – [32]; зчеплюваність із поверхнею скла – [26]; зчеплюваність із поверхнею щебеню – [24]; зміну маси (після прогрівання) – [33, 34]; залишкову пенетрацію (після прогрівання) – [33,

34]; зміну температури розм'якшеності (після прогрівання) – [33, 34].

Рентгенофлуоресцентний аналіз кам'яного матеріалу здійснювали в ЦККНО «Лабораторія перспективних технологій створення та фізико-хімічного аналізу нових речовин і функціональних матеріалів» (Національний університет «Львівська політехніка») на спектрометрі ElvaX Light SDD з програмним забезпеченням, розробленим фірмою-виробником «Elvatech». Спектр флуоресценції легких елементів (від Na до Cl) фіксували із додатковою продувкою системи гелієм. Для елементів з більшим порядковим номером спектр флуоресценцію фіксували без використання гелію.

Інтервал пластичності бітумів розраховували за формулою:

$$\Delta t = t_{\text{розм.}} - t_{\text{кр.}}, \quad (1)$$

де Δt – інтервал пластичності, °С; $t_{\text{розм.}}$ – температура розм'якшення, °С; $t_{\text{кр.}}$ – температура крихкості, °С.

Індекс пенетрації визначали згідно п.п. 10.6 ДСТУ EN 12607-2:2019 [34] за формулою:

$$III = \frac{20 \cdot t_{\text{розм.}} + 500 \cdot \lg \Pi_{25} - 1952}{t_{\text{розм.}} - 50 \cdot \lg \Pi_{25} + 120}, \quad (2)$$

де III – індекс пенетрації; $t_{\text{розм.}}$ – температура розм'якшення, °С; Π_{25} – пенетрація, м · 10⁻⁴ (0,1 мм).

Середню густину зразка асфальтобетону розраховували за формулою:

$$\rho_m = \frac{m \cdot \rho_w}{m_2 - m_1} \quad (3)$$

де m – маса зразка на повітрі до зволоження, г; ρ_w – істинна густина води, 1 г/см³; m_2 – маса зразка, витриманого 30 хв. у воді та зваженого на повітрі, г; m_1 – маса зразка, витриманого 30 хв. у воді та зваженого у воді, г.

Водонасичення зразка асфальтобетону розраховували за формулою:

$$W = \frac{m_3 - m}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (4)$$

де m_3 – маса насиченого водою зразка, зваженого на повітрі, г; m – маса сухого зразка, зваженого на повітрі, г; m_2 – маса зразка, витриманого 30 хв. у воді та зваженого на повітрі, г; m_1 – маса зразка, витриманого 30 хв. у воді та зваженого у воді, г.

Для характеристики інтенсивності перемішування середовища при модифікуванні дорожнього бітуму кумарон-інден-карбазольною смолою на основі рекомендації, поданої у [35], розраховували модифікований критерій Рейнольдса:

$$Re_m = \frac{\rho_e \cdot n \cdot d_x}{\nu_b}, \quad (5)$$

де n – кількість обертів мішалки, об/с. ($n=6,67$ об/с); ρ_e – густина води при 20 °С, кг/м³ ($\rho_e = 1000$ кг/м³); d_x – модифікований характеристичний параметр, який харак-

теризує конструкцію ємності модифікування бітуму і мішалки, m^2 ; $\nu_в$ – в'язкість води при 20 °С, Па·с ($\nu_в = 1,002 \cdot 10^{-3}$).

$$d_x = \left(\frac{(D_c)^2}{d_m} \right)^2 \quad (6)$$

де D_c – діаметр ємності у якій здійснювали модифікування, м ($D_c = 0,08$ м); d_m – діаметр мішалки, м ($d_m = 0,05$ м). Тоді: $d_x = 0,016384$; $Re_M = 109500$.

Значення модифікованого критерія Рейнольдса свідчить, що модифікування дорожнього бітуму здійснювали в турбулентному режимі.

3. Результати досліджень та їх обговорення

В табл. 3 наведено результати першого етапу досліджень, а саме модифікування дорожнього нафтового бітуму кумарон-інден-карбазольною смолою.

Таблиця 3

Модифікування дорожнього бітуму БНД 70/100 кумарон-інден-карбазольною смолою

№ з/п	Показник	Вимоги для БА ¹ згідно [23, 36]	Значення для вихідного бітуму БНД 70/100	Значення для модифікованого бітуму БНД 70/100 при вмісті КІКС в ньому, % мас.				
				0,1	0,5	1,0	1,5	2,0
1	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, бал	$\geq 5,0$	2,5	2,5	3,5	5,0	5,0	5,0
	Зчеплюваність з поверхнею щебеню після прогрівання згідно ДСТУ Б EN 12607-1 (метод RTFOT), бал	$\geq 4,0$	2,0	2,0	2,5	4,0	4,5	4,5
2	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	≥ 75	39	43	59	85	90	97
	Зчеплюваність з поверхнею скла після прогрівання згідно ДСТУ Б EN 12607-1 (метод RTFOT), %	≥ 60	31	33	49	75	79	83
3	Пенетрація за температури 25 °С, 0,1 мм	71-100	71	71	71	70	67	65
	Залишкова пенетрація після прогрівання згідно ДСТУ Б EN 12607-1 (метод RTFOT), %	Не ² нормується	64,8	66,5	72,0	78,3	79,9	81,0
4	Температура розм'якшеності, °С	45-51	46	46	46	46	47	48
	Зміна температури розм'якшеності після прогрівання згідно ДСТУ Б EN 12607-1 (метод RTFOT), °С	Не ² нормується	7,2	7,5	6,9	4,8	4,4	4,6
5	Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С, см	≥ 60	91	92	90	89	86	84
6	Зміна маси після прогрівання, %	Не ² нормується	0,128	0,235	0,195	0,313	0,280	0,378

¹БА – бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними згідно [36].

²Є рекомендованими, їх визначають у разі приготування асфальтобетонних та бітумо-мінеральних сумішей, модифікованих бітумних в'язучих та бітумних емульсій.

Як видно з табл. 3, вихідний досліджуваний бітум БНД 70/100 відповідає вимогам до бітумів, модифікованих адгезійними добавками щодо термопластичних показників (температура розм'якшення, пенетрація, дуктильність) і значно поступається БА в адгезійних властивостях (зчеплюваність з поверхнею щебеню і скла). Модифікування вихідного БНД 70/100 кумарон-інден-карбазольною смолою дозволяє суттєво покращити його адгезію, при цьому погіршуються термопластичні властивості. Оптимальним вмістом КІКС у біту-

мі доцільно прийняти 1,0 % мас. При меншій її кількості в бітумі показники адгезії не задовольняють вимогам до БА відповідного нормативного документа [36] щодо зчеплення з поверхнею мінеральних матеріалів. При додаванні понад 1,0 % мас. КІКС у бітум погіршення пенетрації виходить за допустимі межі згідно з вимогами до БА відповідного нормативного документа [23].

Наступним етапом досліджень було одержання та випробування асфальтобетонної суміші і відповідно кінцевого покриття – асфальтобетону. Для цього вико-

ристовували вихідний і модифікований 1,0 % мас. кумарон-інден-карбазольної смоли дорожній нафтовий бітум марки БНД 70/100 (табл. 1, 3).

Склад асфальтобетонної суміші наведено в табл. 4, а в табл. 5 наведено фізико-механічні властивості відповідних асфальтобетонів марки АСГ.Др.Щ.А.НП.І.

Таблиця 4

Склад асфальтобетонної суміші

Матеріал	Вміст матеріалу в асфальтобетоні, % мас.
Щебінь фр. 15-20 мм	5,0
Щебінь фр. 10-15 мм	15,0
Щебінь фр. 15-10 мм	20,0
Щебенекий відсів фр. 0,63-5 мм	32,0
Щебенекий відсів фр. 0,071-0,63 мм	18,0
Мінеральний порошок вапняковий (марки МП І)	10,0
Разом	100,00
Бітум БНД 70/100 або Бітум БНД 70/100 + 1,0 % мас. КІКС	6,5

Таблиця 5

Фізико-механічні властивості асфальтобетонів марки АСГ.Др.Щ.А.НП.І

№ з/п	Назва показника	Значення показника для асфальтобетону з бітумом:		
		БНД 70/100	БНД 70/100 + 1,0 % мас. КІКС	
1	Середня густина, г/см ³	2,35	2,38	
2	Водонасичення, % за об'ємом	1,1	0,65	
3	Границя міцності при стиску, МПа, за температури:			
		20 °С	4,4	5,2
		50 °С	2,3	2,4

Аналіз експериментальних даних, наведених в табл. 5, показує, що модифікування дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100 кумарон-інден-карбазольною смолою в кількості 1,0 % мас. покращує фізико-механічні властивості асфальтобетону марки АСГ.Др.Щ.А.НП.І. Порівняно з асфальтобетоном на основі вихідного бітуму, покращуються показники водонасичення та границі міцності при стиску за температури 20 °С. Такий ефект свідчить про кращі адгезійні властивості модифікованого гарячого асфальтобетону відносно немодифікованого.

4. Висновки

Проведені і описані в роботі дослідження дозволили встановити можливість застосування кумарон-інден-карбазольної смоли саме як адгезійного модифікатора дорожніх нафтових бітумів. Зокрема:

– здійснено модифікування дорожнього бітуму КІКС; на основі визначених якісних характеристик отриманих модифікованих в'язучих встановлено оптимальну кількість модифікатора в бітумі;

– використовуючи модифікований кумарон-інден-карбазольною смолою бітум було виготовлено асфальтобетонну суміш, відповідний їй асфальтобетон і проаналізованого його якості.

Бібліографічний список

1. Галкін А.В. Огляд бітумних в'язучих, що використовуються в Україні / А.В. Галкін, Я.І. Пиріг // Дороги і мости. – 2021. – Вип. 23. – С. 60–75.
2. Дослідження ринків / [Електронний ресурс] – Режим доступу: https://proconsulting.ua/ua/issledovanie-rynka/analiz-rynka-bituma-v-ukraine-2019-god_
3. Державне агентство відновлення та розвитку інфраструктури України / [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://restoration.gov.ua/>.
4. Tilasto. The statistic scout / [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.tilasto.com/en/topic/handel/foreign-trade-by-products/mineral-fuels-oils-distillation-products-etc/petroleum-bitumen-export-weight>.

5. Tilasto. The statistic scout / [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.tilasto.com/en/topic/handel/foreign-trade-by-products/mineral-fuels-oils-distillation-products-etc/petroleum-bitumen-import-weight>.
6. Modified Bitumen Market by Modifier Type / [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/modified-bitumen-market-77730709.html>.
7. Polymer modified bitumen market size / [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.fortunebusinessinsights.com/polymer-modified-bitumen-market-106317>.
8. Modified bitumen market / [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/modified-bitumen-market>.
9. European asphalt pavement association / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.eapa.org>.
10. Пиш'єв С.В. Одержання інден-кумаронових смол для модифікації нафтових дорожніх бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, І.Є. Никוליшин, З.Я. Гнатів // Вуглехімічний журнал. – 2014. – № 5. – С. 41-48.
11. Serhiy Pyshyev. Production of Indene-coumarone Resins as Bitumen Modifiers / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Bilushchak Halyna, Pyshyeva Roksolana, Nazar Danyliv // Petroleum and Coal. – 2015. – Vol. 57. – Iss. 4. – P. 303-314.
12. Пиш'єв С.В. Використання інден-кумаронової смоли для одержання модифікованих бітумів, емульсій та тонкошарових емульсійно-мінеральних дорожніх покриттів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, С.Й. Солодкий, Ю.В. Сідун // Вуглехімічний журнал. – 2015. – № 1. – С. 36-43.
13. Пиш'єв С.В. Вплив інден-кумаронової смоли та Kraton D 1192 на властивості модифікованих ними бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, Н.В. Данилів, Ю.В. Сідун / Всеукраїнська наукова конференція "Наукова Україна", 25 трав. 2015 р. – Дніпропетровськ. – 2015. – С. 289-291.
14. Serhiy Pyshyev. Polymer Modified Bitumen: Review / Serhiy Pyshyev, Volodymyr Gunka, Yuriy Grytsenko and Michael Bratychak // Chemistry and Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10. – Iss. 4(s). – P. 631-636.
15. Гурі Ісайя Борбейонг. Застосування промислових кумарон-інденових смол для модифікування дорожніх нафтових бітумів / Гурі Ісайя Борбейонг, Юрій Присяжний, Богдан Корчак, Сергій Пиш'єв / Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: X Міжнар. наук.-техн. конф., 18-23 травня 2020 р. : матеріали конф. – Львів, 2020. – С. 84-86.
16. Присяжний Ю.В. Визначення можливості отримання адгезійної добавки до дорожніх бітумів з рідких продуктів коксування вугілля з використанням карбазолу / Ю.В. Присяжний, С.В. Пиш'єв, Гурі Ісайя Борбейонг, Т.І. Червінський, Б.О. Корчак // Вуглехімічний журнал. – 2020. – № 6. – С. 27-35.
17. Guri Isaiyah Borbeyiyong. Some Aspects of the Process of Obtaining Coumarone-Indene-Carbazole Modifier for Wear-Resistant Bituminous Road Materials / Guri Isaiyah Borbeyiyong, Yuriy Prysiazhnyi, Serhiy Pyshyev, Yuriy Lytko / Nanomaterials: Applications & Properties (NAP): 11th International Conference, 5-11 September 2021 : Conference materials. – Odessa, 2021. – P. 39.
18. Prysiazhnyi Yuriy. Preparation and Application of Coumarone-Indene-Carbazole Resin as a Modifier of Road Petroleum Bitumen. 1. Influence of Carbazole:Raw Materials Ratio / Yuriy Prysiazhnyi, Guri Isaiyah Borbeyiyong, Serhiy Pyshyev // Chemistry & Chemical Technology. – 2022. – Vol. 16, Iss. 2. – P. 284-294.
19. Присяжний Ю. Вплив температури на процес одержання кумарон-інден-карбазольного модифікатора дорожніх нафтових бітумів / Ю. Присяжний, Гурі Ісайя Борбейонг, С. Пиш'єв, Д. Корж // Хімія, технологія речовин та їх застосування (СТАС). – 2022. – Вип. 5. – № 1. – С. 49-55.
20. Братичак М.М. Хімія та технологія переробки вугілля / М.М. Братичак, С.В. Пиш'єв, М.І. Рудкевич. – Львів: Бескид Біт, 2006. – 272 с.
21. Соколов В.З. Инден-кумароновые смолы / В.З. Соколов. – М.: Металургия, 1978. – 216 с.
22. AkzoNobel. Adhesion promoters Technical bulletin / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.yumru.com/en/document/view/11784251/adhesion-promoters-for-bitumen-technical-bulletin-akzonobel->
23. СОУ 45.2-00018112-067:2011. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови. – [Чинний від 01.09.2011]. – К.: Держстандарт України, 2011. – 11 с.
24. ДСТУ 8787:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення зчеплюваності зі щебенем. – [Чинний від 01.06.2019]. – К.: Держстандарт України, 2019. – 7 с.
25. ДСТУ Б В.2.7-75-98 Щебінь і гравій щільні природні для будівельних матеріалів, виробів, конструкцій і робіт. Технічні умови. – [Чинний від 01.01.1999]. – К.: Держстандарт України, 1999. – 14 с.
26. ДСТУ Б В.2.7-81-98 Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Метод визначення показника зчеплення з поверхнею скла і кам'яних матеріалів. Технічні умови. – [Чинний від 01.03.1999]. – К.: Держстандарт України, 1999. – 5 с.
27. ДСТУ Б В.2.7-122:2009 Будівельні матеріали. Скло листове. Технічні умови (EN 572:2004, NEQ). – [Чинний від 01.07.2010]. – К.: Мінрегіонбуд України, 2010. – 53 с.
28. Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Методи випробувань : ДСТУ Б В.2.7-319:2016. – [Чинний від 2016-07-01]. – К.: Держстандарт України, 2016. – 39 с.

29. ДСТУ EN 1426:2018 (EN 1426:2015, IDT) Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації). – [Чинний від 01.06.2019]. – К.: Держстандарт України, 2018. – 26 с.

30. ДСТУ EN 1427:2018 (EN 1427:2015, IDT) Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі. – [Чинний від 01.06.2019]. – К.: Держстандарт України, 2018. – 26 с.

31. ДСТУ EN 12593:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури крихкості за методом Фрааса. – [Чинний від 01.06.2019]. – К.: Держстандарт України, 2019. – 18 с.

32. ДСТУ 8825:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення розтяжності. – [Чинний від 01.01.2020]. – К.: Держстандарт України, 2020. – 9 с.

33. ДСТУ EN 12607-1:2015 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом

теплоти та повітря. Частина 1. Метод RTFOT. – [Чинний від 01.07.2016]. – К.: Держстандарт України, 2016. – 12 с.

34. ДСТУ EN 12607-2:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом тепла та повітря. Частина 2. Метод TFOT. – [Чинний від 01.01.2020]. – К.: Держстандарт України, 2020. – 12 с.

35. Павлов К.Ф. Приклади та завдання з курсу процесів та апаратів хімічної технології / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носків. – Ленінград: Хімія, 1987. – 572 с.

36. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови: ДСТУ 4044:2019. – [Чинний від 2020-05-01]. – К.: Держстандарт України, 2019. – 15 с.

Рукопис надійшов до редакції 03.01.2024 р.

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-1-26-33

Specialty 161. U.D.C. 665.775.4

TESTING OF COUMARONE-INDENE-CARBAZOLE RESIN AND BITUMEN MODIFIED BY IT

© Yu.V. Prysiazhnyi, PhD in Technical Sciences, S.V. Pyshyev, Doctor of Technical Sciences (Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine)

The article shows the importance of research aimed at obtaining road bitumen modifiers from non-target products of coal thermal processing, in particular, by further processing of high-boiling fractions that are separated from liquid coal coking products. The results obtained in this area indicate the effectiveness of using modified coumarone-indene-carbazole resins as a polymeric modifier of road oil bitumen.

Laboratory tests were carried out. As starting materials, we used bitumen of BND 70/100 grade, obtained at PJSC "Ukratnafta", and coumarone-indene-carbazole resin synthesized by ionic co-oligomerization from a narrow coumarone-indene fraction (140-190 °C) and carbazole. The modification of road bitumen with coumarone-indene-carbazole resin was carried out to determine the quality characteristics of the resulting modified binder. By changing the mass content of coumarone-indene-carbazole resin in bitumen, several series of modification were performed. The resin consumption was set based on the consumption of industrial adhesives – 0.1 to 2.0 % by weight. The conditions for mixing the modifier with bitumen were as follows: temperature – 190 °C; duration – 60 minutes; modified Reynolds criterion – 109500.

Using the modified bitumen, an asphalt mix was prepared, the corresponding asphalt concrete was produced and its quality was analysed. It was found that modification of BND 70/100 road bitumen with coumarone-indene-carbazole resin significantly improves its adhesion, while slightly deteriorating its thermoplastic properties. Coumarone-indene-carbazole resin ultimately improves the physical and mechanical properties of ASG.Dr.Sh.A.NP.I. asphalt concrete, in particular, the water saturation and compressive strength at 20 °C.

Keywords: oil processing, coal processing, bitumen, modification, coumarone, indene, carbazole, resin.

Corresponding author: Yu.V. Prysiazhnyi, e-mail: yurii.v.prysiazhnyi@lpnu.ua



ПЕРСПЕКТИВИ ВИРОБНИЦТВА СИНТЕТИЧНОГО БЕНЗИНУ В УКРАЇНІ

© К.В. Шевченко¹, А.Б. Григоров²

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

¹Шевченко Кирило Володимирович, докт. філософ. (PhD), e-mail: drekstar2007@gmail.com

²Григоров Андрій Борисович, докт. техн. наук, проф., проф. кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

У статті проаналізовано можливість використання різної вуглеводневої сировини (зокрема вторинної) у технології виробництва синтетичного автомобільного бензину, який разом з бензином, отриманим за класичною технологією (з нафти або газового конденсату), здатен задовольнити існуючий попит на цей вид моторного палива. Показано, що з урахуванням можливих обсягів виробництва і попиту на сировину, а також складності (енергоємності) її технологічної переробки, найперспективнішими видами сировини є біомаса, тверді горючі копалини та вторинні полімери.

Біомаса, (головним чином – відходи сільського господарства) є сировиною для біогазового виробництва, яке наразі досить вдало застосовується у країнах Європейського Союзу. Продуктом цього виробництва є метан, котрий можна використовувати в енергетичних цілях або переробляти у бензин та біометанол. Іншим перспективним напрямком в переробці біомаси є безпосереднє отримання спиртів (біометанолу та біоетанолу), які можна використовувати як сировину для органічного синтезу, а також для виробництва сумішевих бензинів (наприклад, марок E5, E7 та E10).

З огляду на запаси в Україні різних марок вугілля, його переробка в синтетичні бензини методами газифікації з подальшим синтезом за методом Фішера-Тропша або гідрогенізації також може вважатися дуже перспективною. Але на сьогоднішній день ці процеси не набули широкого промислового впровадження через свою високу енергоємність.

Визначено, що перспективнішою для України сировиною, у порівнянні з іншими видами, є вторинні полімери – відходи виробництва та споживання, що представлені поліетиленами (HPDE та LPDE) та поліпропіленом (PP). Основним процесом їх переробки виступає термічний або термокаталітичний піроліз, який дозволяє отримувати як рідкі бензинові фракції (межі википання 30-210 °C), так і гази, представлені етиленом, пропіленом та бутіленом. Саме пропілен та бутілен з огляду на ступінь їх конверсії (70-90 % та 100 % відповідно) можна переробляти в полімербензин, який після очищення буде придатним для використання у складі сумішевих або синтетичних товарних автомобільних бензинів.

Ключові слова: природний газ, біомаса, тверді горючі копалини, полімери, переробка, гідрогенізація, синтез, піроліз, метан, пропилен, бутілен, синтетичний бензин.

Автор для листування А.Б. Григоров, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

Наразі підприємства нафтопереробної та нафтохімічної промисловості України не здатні забезпечити постійно зростаючий попит на автомобільні бензини. Така ситуація склалася з ряду причин, до основних з котрих можна віднести низький рівень модернізації підприємств, енергоємність технологічних процесів виробництва, дефіцит вітчизняної вуглеводневої сировини. У сукупності ці причини зумовлюють недостатні обсяги виробництва автомобільних бензинів при постійно зростаючому попиті на цей вид палива. В цих умовах особливої актуальності набувають технології, що дозволяють, використовуючи існуючі технології та обладнання, підвищити обсяги виробництва товарного автомобільного бензину. Це завдання реалізується за рахунок виробництва так званого синтетичного автомобільного бензину.

Під терміном «синтетичний бензин» розуміють паливо для двигунів внутрішнього згорання, отримане шляхом хімічного синтезу, яке розглядається як альтернатива бензинам, отриманим у ході первинної та вторинної переробки нафти і газового конденсату.

Сировинну базу, що може вважатися перспективною для виробництва в Україні синтетичного бензину, припустимо представити у вигляді структурної схеми, наведеної на рис. 1.



Рис. 1 Сировинна база для виробництва синтетичного бензину

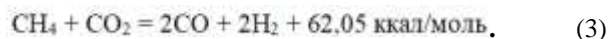
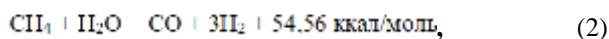
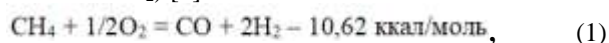
Розглядаючи сировинну базу для виробництва синтетичного бензину в Україні слід зазначити, що природний газ, біомаса та тверді горючі копалини вважаються «класичною» сировиною, бо історія їх застосування налічує вже понад 50 років. Вони мають спільні характерні риси, які проявляються в тому, що спочатку, незалежно від виду сировини, необхідно отримати синтез-газ (суміш CO + H₂). Подальшим синтезом на каталізаторах за високих значеннях тиску та температури синтез-газ переробляють на вуглеводні або метанол.

На нашу думку, перелік зазначених вище типів сировини може бути доповнений полімерними відходами – вторинною сировиною. Ця сировина раніше майже не розглядалася стосовно виробництва синтетичного бензину. Цей напрямок став активно розвиватися в останнє десятиріччя внаслідок погіршення світової екологічної ситуації та розвитку каталітичної переробки вуглеводневої сировини.

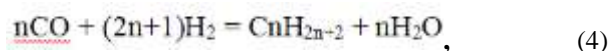
Отже, однією з основних задач сьогодення є аналіз перспективності використання кожного з зазначених видів сировини у виробництві промислових об'ємів синтетичного бензину, який дозволить знизити навантаження на підприємства нафтопереробної галузі України та задовольнити існуючий попит на автомобільний бензин.

Природний газ. Відомо, що природний газ на 98 % складається із метану (CH₄) [1] та є сировиною для багатьох процесів органічного синтезу. Стосовно його переробки в синтетичний бензин зазначимо, що реалізувати цей процес можливо лише за рахунок багатостадійної технології. На першій стадії

здійснюється отримання з природного газу синтез-газу (суміші CO + H₂) [2]:



Наступна стадія – це стадія здійснення синтезу Фішера-Тропша, при якому на каталізаторах, котрі містять Co, Ni, Fe та інші активні метали, відбувається синтез рідких вуглеводнів з компонентів синтез-газу. Цій стадії притаманні наступні реакції:



Водночас, отриманий CO₂ може поступати на першу стадію, де відбувається реакція, що протікає за механізмом (3).

Склад кінцевих продуктів залежить від застосовуваних каталізаторів, температури та тиску, співвідношення CO та H₂ у робочій суміші та інших факторів. Середній вихід бензинової фракції може складати 30-55 % з вмістом олефінів (C_nH_{2n}) понад 30 %. Такий продукт не може безпосередньо використовуватися як товарне паливо без зменшення вмісту олефінів до рівня 18 % [3] за рахунок хімічного очищення або компаундування з іншими компонентами, які в своєму складі не містять олефінів.

Іншим напрямком у виробництві синтетичного бензину є процес отримання метанолу (CH₃OH) із природного газу.

Відповідно, першою стадією цього процесу є утворення синтез-газу за реакціями, що протікають за механізмами (1) та (2).

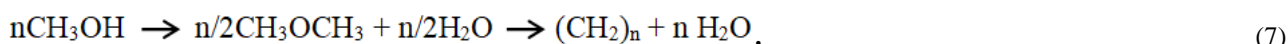
Наступною є стадія безпосереднього синтезу метанолу:



Синтез протікає за температур 200-400 °C, тиску 5-30 МПа та на каталізаторах з вмістом ZnO, Cr₂O₃, CuO.

Метанол в багатьох країнах світу використовується як компонент автомобільного бензину, а також і безпосередньо як його заміник при експлуатації автомобільного транспорту [4]. Метанол володіє мийними властивостями, стійкістю до детонації на рівні 92 пунктів за моторним методом та, на відміну від автомобільного бензину, вважається екологічним паливом [5]. Разом з тим метанол має низку суттєвих

недоліків, серед яких: висока токсичність, гігроскопічність, корозійна активність щодо сплавів із алюмінію, низька леткість за холодної пори року у порівнянні з бензином.



Представлена реакція протікає на цеолітних катализаторах (ZSM-5) та дозволяє отримати до 5 % газів, до 55 % води та до 40 % автомобільного бензину.

Слід зазначити, що даний напрямок виробництва синтетичних бензинів не знайшов широкого промислового впровадження в Україні, що зумовлено складністю і енергоємністю виробництва, а також дефіцитом сировини в межах 10-14 млрд м³/рік.

Біомаса. До біомаси відносять відходи сільського господарства, побутові та промислові органічні відходи. Найпоширенішим у світі є біогазове виробництво, яке передбачає переробку біомаси в метан. Ці технології на сьогоднішній день є добре відпрацьованими та досить вдало застосовуються у країнах Європейського Союзу. Біогазове виробництво передбачає:

- збір та попередню обробку суміші біомаси для зброджування;

- власне зброджування за відсутності світла та дотримання температурного режиму виробничого процесу з використанням тепла та метаногенних бактерій.

Отриманий біогаз складається із суміші 50-75 % метану, вуглекислого газу і інших побічних газів. Далі отриманий метан після неглибокого очищення можна переробляти у бензин та метанол за реакціями (1-6).

Також одним з перспективних напрямків переробки біомаси в компоненти автомобільних бензинів може стати одержання біометанолу та біоетанолу, вміст яких сьогодні в автомобільних бензинах марок E5 та E10 не перевищує 5 та 10 % відповідно [7].

В цілому ж переробка біомаси в синтетичні автомобільні бензини також не набула значного промислового впровадження, бо біогаз, що виробляється на біогазових станціях, переважно використовується в енергетичних цілях – для отримання теплової або електричної енергії, а в деяких випадках, після очищення, подається в мережу природного газу.

Тверді горючі копалини. Основні тверді горючі копалини, які розглядаються багатьма дослідниками в якості сировини для виробництва синтетичних бензинів, – буре вугілля, кам'яне вугілля, нафтові сланці, бітумінозні піски.

Технологію переробки вугілля в бензин було відкрито німецькими хіміками Францем Фішером і Гансом Тропшем з Інституту кайзера Вільгельма у 1920-х роках ХХ сторіччя. В її основу покладено процес газифі-

кації вугілля паро-кисневою сумішшю під тиском до 3 МПа та температурою 800-1300 °С з подальшим перетворенням суміші синтез-газу в рідкі вуглеводні за реакціями (1-5) [8, 9].

Альтернативою до цього процесу виступають процеси прямого зрідження (гідрогенізації), які перетворюють вугілля безпосередньо в рідину без проміжної стадії газифікації, руйнуючи його органічну структуру із застосуванням катализаторів (наприклад, Со-Мо/Al₂O₃, Fe₂O₃+Na₂S, Мо+S тощо) за високого тиску (10-31 МПа) і температури (380-460 °С). Тривалість процесу 20-60 хв. при витраті водню до 5,5 % мас. з виходом бензинової фракції (залежно від виду перероблюваного вугілля, технологічних параметрів процесу та катализатору) знаходиться на рівні 8-26 % [10]. Водночас досить перспективним напрямком вважається виробництво з продуктів зрідження вугілля метанолу та синтез високооктанових кисневмісних добавок (наприклад, метил-трет-бутилового ефіру). На сьогоднішній день установки із зрідження вугілля працюють в Німеччині, Японії, США, КНР. [11].

Наразі, не зважаючи на значні поклади різних марок вугілля, в Україні здійснюється в обмеженому обсязі промислова переробка твердих горючих копалин на синтетичний бензин та хімічні продукти – сировину для органічного синтезу. Це, насамперед, пов'язано зі значною енергоємністю таких процесів. Шляхом до зниження останньої є розробка нових методів сушки і підготовки вугілля та пошук нових катализаторів.

Полімерні відходи. В Україні щорічно утворюється біля 3 млн. т. полімерних відходів. Вони представлені твердими промисловими та побутовими відходами поліетиленів, поліпропілену, полістиролу, поліетилентерефталату, полівінілхлориду, поліуретану тощо. Вітчизняна промисловість здатна переробляти не більше ніж 5-7 % від їх загального обсягу. Зрозуміло, що не всі полімерні відходи, які щорічно утворюються та стрімко накопичуються на полігонах (звалищах), можна переробити в синтетичний бензин. Найперспективнішими з цієї точки зору вважаються поліолефіни (за даними [12] їх кількість складає біля 35-40 % від загальної кількості полімерних відходів), представлені поліетиленами (HPDE та LPDE) та поліпропіленом (PP).

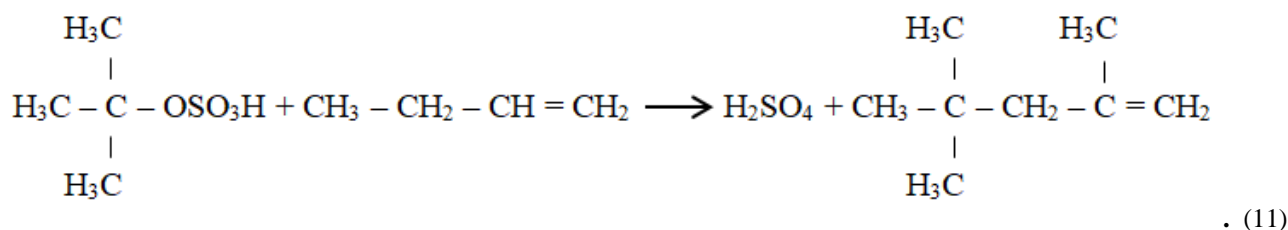
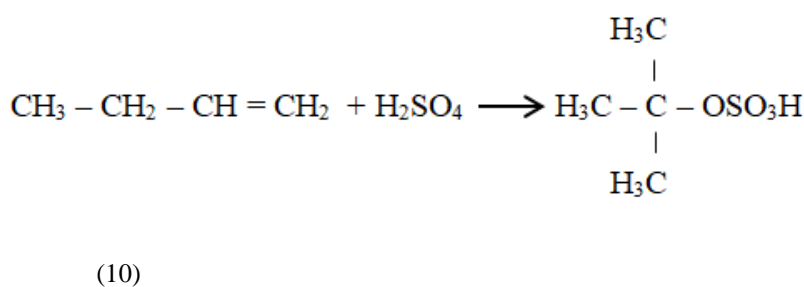
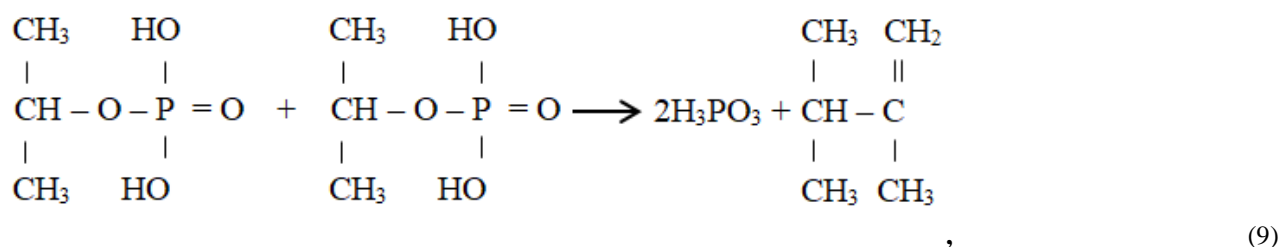
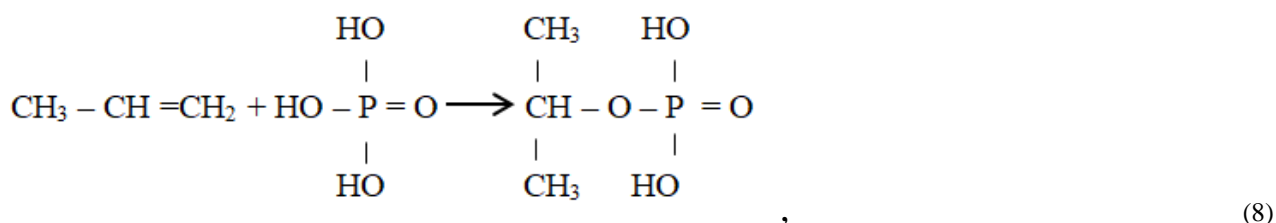
Найбільшого висвітлення в технічній літературі серед технологій переробки полімерної сировини набули термічна та термокаталітична [13-17]. Вони дозволя-

ють отримувати газоподібні, рідкі, а в деяких випадках і тверді (коксівий залишок) продукти.

Основним цільовим продуктом, який може використовуватися у виробництві автомобільних бензинів, є рідкі продукти піролізу, що википають в межах 30-210 °С. Водночас, в роботах, що присвячені цій тематиці, відсутні дані щодо використання газів піролізу, яких в середньому утворюється 10-25, а іноді і до 40 %. Зазначені гази складаються, головним чином, з олефінових вуглеводнів (етилен, пропілен і навіть бутилен) та, на нашу думку, можуть стати цінною сировиною для ви-

робництва такого продукту, як полімербензин. Переробку олефінів в полімербензин проводять в присутності таких каталізаторів, як фосфорна, сірчана або фтористоводнева кислоти, нанесені на твердий носій (наприклад, кварц, алюмосилікати тощо). Водночас, з огляду на глибину конверсії, найперспективнішими різновидами сировини слід вважати бутилен (100 %) та пропілен (70-90 %) [18].

Механізми реакцій полімеризації бутилену та пропілену мають наступний вигляд [19]:



Аналогічні реакції можна спостерігати для бутилену з фосфорною кислотою, а також для пропілену з сірчаною кислотою. Процес протікає за умов 180-250 °С і 1,8-7,0 МПа та може бути реалізований за схемою, що наведена на рис. 2.

При полімеризації олефінів виділяється тепло – близько 1548 кДж/кг для пропілену та близько 712 кДж/кг для бутіленів [20]. Це тепло може бути використане для забезпечення виробничого процесу (рекуперация тепла), що, в остаточному підсумку, буде суттєво знижувати виробничі витрати та позитивно відіб'ється на

собівартості отриманого синтетичного бензину. Для отримання товарного палива полімербензин необхідно компаундувати з іншими компонентами (фракціями, бензинами каталітичного крекінгу і риформінгу) та присадками (наприклад, мийною, антиокиснювальною, антидетонаційною, тощо). Реалізація цього процесу дозволить отримувати додаткову кількість компонентів високооктанових автомобільних бензинів, що сьогодні користуються значним попитом на ринку нафтопродуктів України.

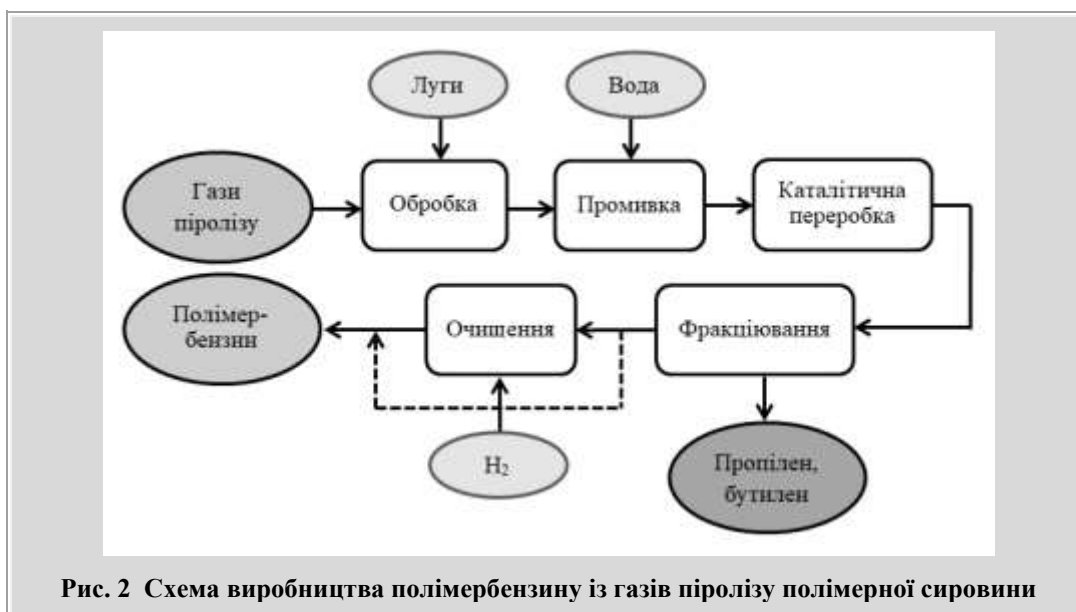


Рис. 2 Схема виробництва полімербензину із газів піролізу полімерної сировини

Отже, з огляду на накопичені запаси полімерної сировини на території України та на відносно просту технологію переробки, їх можна вважати дуже перспективною сировиною для виробництва синтетичного автомобільного бензину.

Висновки

Виконаний аналіз існуючих в технічній літературі даних дозволив визначити найперспективніші види сировини та технології їх переробки, спрямовані на отримання синтетичного автомобільного бензину, здатного в сукупності з бензином, виробленим з нафти та газового конденсату, задовольнити існуючий в Україні попит на цей вид палива.

Найперспективнішою сировиною, з огляду на власності та існуючі запаси, наразі для України слід вважати біомасу, тверді горючі копалини та вторинну сировину у вигляді відходів з поліетиленів (HPDE та LPDE) та поліпропілену (PP).

Водночас переробка біомаси дозволить отримувати як метан, так і спирти, які можна безпосередньо вико-

ристовувати в енергетиці, харчовій промисловості, органічному синтезі або переробляти в синтетичні палива. Термічна та термокаталітична переробка полімерної сировини дозволяє отримувати значний вихід рідких продуктів (межі википання 30-210 °С) та 10-25, а іноді і до 40 % газоподібних продуктів. З метою отримання додаткової кількості синтетичного бензину газоподібні продукти необхідно піддавати каталітичній переробці в полімербензин за запропонованою нами схемою.

Бібліографічний список

1. Білецький В.С. Основи нафтогазової справи / В.С. Білецький, В.М. Орловський, В.І. Дмитренко, А.М. Похилко. – Полтава: ПолтНТУ, Київ: ФОП Халіков Р.Х., 2017. – 312 с.

2. Zakharchuk Yu. Mathematical model of obtaining a hydrocarbon fuel based on the Fischer-Tropsch pathway in a stationary layer of the cobalt-based catalyst / Yu. Zakharchuk, Yu. Beznosyk, L. Bugaieva // Eastern-

- European Journal of Enterprise Technologies*. – 2018. – № 3(6). – С. 60-70. DOI: 10.15587/1729-4061.2018.134165.
3. ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови». – К.: «ДП УкрНДНЦ», 2015. – 15 с.
4. **Graeme M.** *Science and technology of fuel alcohol* / **M. Graeme**. – Walker & Ventus publishing ApS, 2010. – 114 p.
5. **Кустовська А.Д.** Альтернативні палива / **А.Д. Кустовська, С.В. Іванов, Є.О. Березний**. – К.: НАУ, 2014. – 624 с.
6. **Jyoti Prasad Chakraborty.** *Advances in the conversion of methanol to gasoline* / **Jyoti Prasad Chakraborty, Satyansh Singh, Sunil K. Maity** / *Hydrocarbon Biorefinery. Sustainable Processing of Biomass for Hydrocarbon Biofuels. Chapter 6*. – 2022. – P. 177-200. DOI: 10.1016/B978-0-12-823306-1.00008-X.
7. Технічний регламент щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, суднових та котельних палив від 01.08.2013, № 92. Редакція від 17.05.2022. / □Електронний ресурс□. – Режим доступу: https://zakononline.com.ua/documents/show/345448__690188.
8. **Саранчук В.І.** Основи хімії і фізики горючих копалин / **В.І. Саранчук, М.О. Ільшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький**. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – 640 с.
9. **Брик Д.В.** Синтетичне паливо з вугілля – перспективний замітник нафти і природного газу / **Д.В. Брик, М.І. Павлюк, Р.Г. Макітра**. *Вуглехімічний журнал*. – 2006. – № 3-4. – С. 3-9.
10. **Брик Д.В.** Фізико-технічне обґрунтування виробництва синтетичного палива з вугілля (на прикладі Львівсько-Волинського басейну) / **Д.В. Брик, М.Р. Подольський, О.В. Гвоздевич** // *Углекимический журнал*. – 2014. – № 3-4. – С. 69-74.
11. **Буляндра О.Ф.** Одержання синтетичних газоподібних і рідких палив методами двоступеневої термічної переробки вугілля / **О.Ф. Буляндра, Л.С. Гапонич** // *Наукові праці НУХТ*. – 2014. – № 53. – С. 104-116.
12. **Янковська Л.** Проблеми та перспективи поводження з твердими побутовими відходами в Тернопільській області / **Л. Янковська, С. Новицька** // *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені Володимира Гнатюка Серія: географія. Тернопіль: СМП «Тайп»*. – 2020. – №1 (48). – С. 156-162.
13. **Шевченко К.В.** Отримання компоненту котельного палива з вторинного поліпропілену / **К.В. Шевченко, А.Б. Григоров** // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2020. – №4. – С.83-89.
14. **Kyrylo Shevchenko.** *Improvement of Operational Properties of Technological Fuel (A Review)* / **Kyrylo Shevchenko, Andrey Grigorov, Svetlana Neshko, Natalia Desna, Oleksandr Bondarenko, Yevhen Stetsiuk** // *Petroleum and Coal*. – 2021. – V. 63. – Iss. 1. – P. 34-40.
15. **Maceirasa R.** *Recycling of waste engine oil for diesel production* / **R. Maceirasa, V. Alfonsina, F.J. Moralesb** // *Waste Management*. – 2017. – V. 60. – P. 351-356. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.08.009.
16. **Sivagami K.** *Catalytic pyrolysis of polyolefin and multilayer packaging based waste plastics: A pilot scale study* / **K. Sivagami, G. Divyapriya, R. Selvaraj, P. Madhiyazhagan, N. Sriram, I. Nambi** // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2021. – V. 149. – P. 497-506. DOI: 10.1016/j.psep.2020.10.038.
17. **Jan Nisar.** *Production of fuel oil from decomposition of polypropylene over Cu-Co-modified molecular sieve-based catalyst* / **Jan Nisar, Muhammad Anas Khan, Afzal Shah, Zahoor Hussain Farooqi, Ahsan Sharif, Ejaz Ahmed** // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2022. – V. 184. – P. 207-214. DOI: 10.1016/j.cherd.2022.05.039.
18. **James G.** *The Chemistry and Technology of Petroleum* / **G. James**. – CRC Press, 2006. – 984 p. DOI: 10.1201/9781420008388.
19. **Jichang Zhang.** *Solid phosphoric acid catalyst for propene oligomerization: Effect of silicon phosphate composition* / **Jichang Zhang, Yaru Yan, Qi Chu, Jie Feng** // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – V. 135. – P. 2-5. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.09.007.
20. **Речицький О.Н.** Хімія високомолекулярних сполук в схемах / **О.Н. Речицький, С.Ф. Решинова**. – Херсон: Вишемирський В.С., 2018. – 462 с.

Рукопис надійшов до редакції 19.01.2024

DOI: 10.31081/1681-309X-2024-0-1-34-40

Specialty 161. U.D.C. 662.7

PROSPECTS FOR THE PRODUCTION OF SYNTHETIC PETROL IN UKRAINE

© **K.V. Shevchenko**, Ph.D. in Technical Sciences, **A.B. Grigorov**, Doctor of Technical Sciences (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kurpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine)

The article analyses the possibility of using various hydrocarbon feedstocks (including secondary ones) in the technology of synthetic motor petrol production, which, together with petrol produced by classical technology (from oil or gas condensate), can satisfy the existing demand for this type of motor fuel. It is shown that, taking into account the possible production volumes and demand for raw materials, as well



as the complexity (energy intensity) of their technological processing, the most promising types of raw materials are biomass, solid fossil fuels and secondary polymers.

Biomass (mainly agricultural waste) is a feedstock for biogas production, which is currently being used quite successfully in the European Union. The product of this production is methane, which can be used for energy purposes or processed into petrol and biomethanol. Another promising area in biomass processing is the direct production of alcohols (biomethanol and bioethanol), which can be used as a raw material for organic synthesis and for the production of blended petrol (e.g., grades E5, E7 and E10).

Given Ukraine's reserves of various grades of coal, its processing into synthetic gasoline by gasification followed by synthesis using the Fischer-Tropsch method or hydrogenation can also be considered very promising. However, to date, these processes have not been widely used in industry due to their high energy intensity.

It has been determined that secondary polymers - production and consumption wastes represented by polyethylenes (HPDE and LPDE) and polypropylene (PP) - are more promising for Ukraine than other types of raw materials. The main process for their processing is thermal or thermocatalytic pyrolysis, which produces both liquid petrol fractions (boiling point 30-210 °C) and gases, represented by ethylene, propylene and butylene. Given their conversion rate (70-90 % and 100 %, respectively), propylene and butylene can be processed into polymer gasoline, which, after purification, will be suitable for use in mixed or synthetic commercial motor gasoline.

Keywords: natural gas, biomass, solid fossil fuels, polymers, processing, hydrogenation, synthesis, pyrolysis, methane, propylene, butylene, synthetic petrol.

Corresponding author: A.B. Grigorov, e-mail: grigorovandrey@ukr.net



Вуглехімічний журнал видається з 1993 р.

ДП «УХІН» зареєстровано суб'єктом у сфері друкованих медіа Рішенням № 1389
Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення
(протокол № 27 від 16.11.2023 р.)
Ідентифікатор медіа R30-01930

Друкується згідно з рекомендацією вченої ради ДП «УХІН»,
протокол № 1 від 05.02.2024 р.

Відповідальний за випуск Чешко Ф.Ф.

Набір тексту та макет Званчук-Малік В.Г.

Ціна договірна

Підписано до друку 25.05.2024 р. Формат 60×84/8.

Папір офсетний. Гарнітура Таймс. Друк офсетний.

Облік.-видавн. арк. 4,99. Умовн. друк. арк. 4,65. Наклад 150 прим. Зам. № 24-41

Адреса редакції: ДП «УХІН», вул. Весніна, 7, Харків, 61023, Україна.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців і
розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 6879 від 21.08.2019 р.

Тел., факс: (057) 704-1323,

e-mail: post@ukhin.org.ua

Друк ТОВ «Майдан»,

61002, Харків, вул. Чернишевська, 59, E-mail: maydan.stozhuk@gmail.com

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців і
розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 1002 від 31.07.2002 р.

За зміст статей відповідальність несуть автори



УХІН