



ISSN 1681-309X

ВуглеХімічний журнал



1

2025

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, відп. секретар (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'яновскі (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. Чулрина (м. Київ), проф., д.е.н., В.П. Яновська (м. Київ)

ЕКСПЕРТНА ГРУПА

Проф., д.т.н. В.М. Гуляєв, с.н.с., к.т.н. І.Д. Дроздник, проф., д.т.н. О.М. Касімов, проф., д.т.н. Є.Т. Ковальов, доц., к.т.н. 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

З А С Н О В Н И К И:

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.

- Савченко В.В., Лаврова І.О.** Розподіл мінеральних компонентів під час екстракції гумінових кислот з бурого вугілля 3
- Голік Н.М., Мірошніченко Д.В.** Огляд стандартів щодо відбору проб вугілля кам'яного та коксу 7
- Борисенко О.Л., Шульга І.В., Телешев Ю.В., Котляров Є.І.** Охорона довкілля та принципи використання відходів при виробництві коксу 19
- Кравченко С.О., Соловійов М.О., Конарев А.А., Мораліна Н.Ф.** Аналіз теоретичних засад і практичних рішень з очищення коксового газу від домішок під тиском 27
- Артищенко Б.К., Григоров А.Б.** Сучасні тенденції у виробництві і застосуванні конструкційних матеріалів на підприємствах нафтопереробної та коксохімічної галузі України 36
- Кобзев О.В., Казаков В.В., Бацаєв Б.М., Панасенко В.О., Дейнека Д.М., Панасенко В.В.** Аналіз можливості використання катализаторів окиснення нітроген (II) оксиду для оптимізації складу нітрозного газу на вході до абсорбційної колони виробництва неконцентрованої нітратної кислоти 47

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-1-1-56

© ДП «УХІН», «Вуглехімічний журнал», 2025
ISSN 1681-309X



Journal of Coal Chemistry

1

Contents

page.

Bimonthly scientific and
technical journal
Founded in 1993

FOUNDERS:

Ukrainian Scientific-
Industrial
Association
«UKRKOKS»

STATE ENTERPRISE
«UKRAINIAN
STATE
RESEARCH
INSTITUTE
FOR CARBOCHEMISTRY
(UKHIN)»

State enterprise «State
Institute for Designing
Enterprises of Coke Oven
and By-product Plants»
(SE «GIPROKOKS»)

Mention of the source when
reprinting papers is
obligatory.

The Editorial Board is not
responsible for the content of
advertising materials.

The price is subject to agree-
ment.

- Savchenko V.V., Lavrova I.O.** Distribution of mineral components during the extraction of humic acids from lignite 3
- Holik N.M., Miroshnichenko D.V.** Overview of standards for coal and coke sampling 7
- Borysenko O.L., Shulga I.V., Teleshev Yu.V., Kotlyarov E.I.** Environmental protection and principles of waste utilisation in coke production 19
- Kravchenko S.O., Solovyov M.O., Konarev A.A., Moralina N.F.** Analysis of theoretical principles and practical solutions for coke oven gas purification from impurities under pressure 27
- Artyshchenko B.K., Grigorov A.B.** Current trends in the production and application of construction materials at the enterprises of the oil refining and coke making industry of Ukraine 36
- Kobzev O.V., Kazakov V.V., Batsaev B.M., Panasenko V.O., Deyneka D.M., Panasenko V.V.** Analysis of the possibility of using catalysts for oxidation of nitrogen (II) oxide to optimise the composition of nitrogen gas at the inlet to the absorption column for the production of nonconcentrated nitric acid 47

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-1-1-56

© SE «UKHIN», Journal of Coal Chemistry, 2025
ISSN 1681-309X

РОЗПОДІЛ МІНЕРАЛЬНИХ КОМПОНЕНТІВ ПІД ЧАС ЕКСТРАКЦІЇ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ З БУРОГО ВУГІЛЛЯ© В.В. Савченко¹,*ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна*І.О. Лаврова²*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*¹ Савченко Віталій Володимирович, мол. наук. співр. хімічного відділу, аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива (КТПНГТП) НТУ «ХПІ», e-mail: korbinity@gmail.com² Лаврова Інна Олегівна, канд. техн. наук, проф. кафедри КТПНГТП, e-mail: inlavr68@gmail.com

У статті розглянуто розподіл мінеральних компонентів бурого вугілля під час екстракції їдким натром із подальшим кислотним осадженням та виділенням гумінових кислот. Вміст мінеральних компонентів аналізували методом рентгенівської флуоресценції у трьох зразках: у вихідному бурому вугіллі, його залишку після екстракції та в отриманих гумінових кислотах. Розробка методів екстракції бурого вугілля є важливою, оскільки впливає на чистоту гумінових кислот та подальше використання залишкового вугілля. Дослідження перерозподілу мінеральних компонентів сприяє оптимізації вилучення гумінових речовин і розширює їхнє промислове застосування. Встановлено, що процес вилучення гумінових речовин із бурого вугілля супроводжується специфічним перерозподілом металевих елементів, що залежить від їхньої хімічної форми та умов екстракції. Виявлено, що кремній переважно перебуває у нерозчинній мінеральній формі, яка залишається у твердому залишку після видалення органічних компонентів. Вміст Al і Mg майже не змінюється впродовж екстракційного процесу, що свідчить про їхню наявність у хімічно стійких формах. Вихідне буре вугілля містить калій у формі, яка активно взаємодіє з гуміновими речовинами, про що свідчить високий коефіцієнт переходу калію у гумінові кислоти (7,5). При гідротермальній обробці бурого вугілля цей коефіцієнт може зростати до 14,5. Зовнішні мінеральні включення (наприклад, силікати) та специфічна взаємодія калію з кислотними групами гумінових макромолекул суттєво впливають на формування складу гумінових речовин, що має важливе значення для їхнього подальшого використання у технологічних процесах.

Ключові слова: буре вугілля, гумінові кислоти, екстракція, їдкий натр, кислотне осадження, рентген-флуоресцентний аналіз, розподіл мінеральних компонентів.

Автор для листування В.В. Савченко, e-mail: korbinity@gmail.com

Вступ

Буре вугілля – цінне джерело гумінових речовин, які є складними макромолекулами, що утворюються в процесі розкладання рослинного матеріалу. До них належать гумінові кислоти, фульвокислоти та гуміни, які завдяки своїй хімічній універсальності та реакційній здатності відіграють важливу роль у різних галузях промисловості. Гумінові речовини мають високу катіонообмінну здатність і здатність хелатувати іони металів, що робить їх ефективними кондиціонерами ґрунту. Вони покращують утримання води та сприяють мікробіологічній активності, що є особливо цінним для сільського господарства. Крім того, гумінові речовини застосовуються у водопідготовці та відновленні довкілля. Їх здатність зв'язувати важкі метали та органічні забруднювачі робить їх перспективними для очищення стічних вод і ремедіації забруднених ґрунтів.

Розробка ефективних методів екстракції гумінових речовин із бурого вугілля має значення для чистоти отриманої речовини. Вибіркове видалення гумінових кислот призводить до зміни складу залишкового вугілля, що впливає на його подальше використання. Тому важливо дослідити, як мінеральні компоненти перерозподіляються між сирим бурим вугіллям, екстрагованим залишком і виділеними гуміновими кислотами. Це сприятиме оптимізації процесів вилучення гумінових речовин і розширенню їхнього промислового застосування [1-3].

Буре вугілля містить значну кількість мінеральних компонентів, серед яких найпоширенішими є каолініт, пірит, кальцит, монтморилоніт і родохрозит [4]. Крім того, воно характеризується широким спектром мінеральних елементів, зокрема кремнію (Si), сірки (S), кальцію (Ca), алюмінію (Al), заліза (Fe), магнію (Mg), калію (K) і титану (Ti) [5]. Ці елементи можуть існувати в різних хімічних формах: у вигляді мінеральних включень, металоорганічних комплексів або іонних форм, пов'язаних з органічною матрицею. Мінеральний склад бурого вугілля значною мірою визначає його фізико-хімічні властивості, зокрема впливає на процеси горіння, схильність до коксування та реакційну здатність у промислових технологіях. Таким чином, розуміння розподілу та хімічної природи цих компонентів є ключовим для оптимізації його використання в енергетичній та хімічній промисловості.

Карбоксильні та фенольні групи є основними функціональними групами гумінових кислот. Взаємодія гумінових кислот із металами відбувається переважно за рахунок електростатичних сил та механізмів комплексоутворення. Відомо, що гумінові кислоти здатні

утворювати комплекси з міддю (Cu), залізом (Fe), кальцієм (Ca), цинком (Zn), магнієм (Mg), калієм (K) та натрієм (Na) [6].

Матеріали та методика досліджень

Традиційний метод екстракції гумінових кислот лугом та осадження кислотою є простим у використанні, але вилучені гумінові кислоти (ГК) мають низьку чистоту та високий вміст елементів важких металів [7]. Для отримання високоякісних ГК з бурого вугілля, мінімізації вмісту важких металів та максимізації виходу бурого вугілля обробляють кислотою, а потім піддають гідротермальній обробці (теплом і тиском у присутності води). Комбінована обробка значно знижує вміст важких металів в ГК [7].

Для отримання гумінових кислот використовували буре вугілля, характеристики якого наведені в табл. 1. Вугілля піддавали попередньому висушуванню при температурі 105 °С до постійної маси, після чого подрібнювали до фракції <0,2 мм для покращення ефективності екстракції.

Таблиця 1

Характеристика бурого вугілля

Показники технічного аналізу, %					Елементний склад, %				
W^a	A^d	S_t^d	V^{daf}	Q^{daf}	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}
6,8	40,0	2,64	71,0	32,79	40,49	3,82	0,45	2,64	12,8

Екстракцію ГК здійснювали за методикою, наведеною у [8], використовуючи розчин їдкою натру (NaOH) як екстрагент. Співвідношення твердої фази (бурого вугілля) до розчину NaOH становило 1:10 (мас. ч.). Процес екстракції проводили при температурі 60–80 °С з інтенсивним перемішуванням протягом 1,5–2,0 год. Для підвищення ефективності вилучення гумінових речовин використовували концентрацію NaOH 1,0 моль/л. Гумінові кислоти з лужного розчину осаджували шляхом поступового додавання концентрованої сірчаної кислоти (H_2SO_4) до значення рН 1,5–2,0. Додавання кислоти здійснювали повільно, при постійному перемішуванні, щоб уникнути коагуляції та агрегації осаду. Після завершення осадження суміш витримували протягом 12 годин для повного формування осаду. Отриманий осад гумінових кислот відфільтровували на вакуумному фільтрі та промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН у фільтраті. Після промивання осад висушували при температурі 50–60 °С у сушильній шафі до постійної маси. Висушені гумінові кислоти подрібнювали та зберігали у герметичних ємностях для подальших досліджень.

Під час вилуговування бурого вугілля було отримано дві основні фракції. Спочатку було виділено твердий залишок, який згодом піддали озоленню для визначення елементного складу. З освітленого розчину шляхом кислотного осадження отримали осад гумінових кислот. Вміст мінеральних компонентів у всіх пробах визначали рентгенфлуоресцентним методом.

Ідентифікацію та вимірювання концентрації елементів виконували за допомогою рентгенівського флуоресцентного спектрометра ElvaX ProSpector 2 (ТОВ «Елватех», Україна). Прилад забезпечує аналіз елементів у діапазоні від Mg ($Z = 12$) до U ($Z = 92$) завдяки використанню рентгенівської трубки з W-анодом (максимальна напруга 40 кВ, максимальний струм 100 мкА) та PIN-діодного детектора з термоелектричним охолодженням (площа 6 мм², енергетична роздільність <180 eV при енергії 5,9 keV).

Результати та обговорення

Результати визначення вмісту мінеральних компонентів у пробах подано в табл. 2.

Таблиця 2

Результати визначення вмісту елементів мінеральних компонентів

Елементи	Вміст елементів у зразках, ppm			Вміст елементів [7]	
	Буре вугілля	Залишок від бурого вугілля після екстракції ГК	Гумінова кислота	Буре вугілля	Очищена ГК
Si	40040	189978	33578	744	17
S	17062	1504	30209	11246	1971
Ca	15930	12763	6176	3137	22
Al	13379	13498	9569	24660	1150
Fe	6722	8763	4254	10664	559
Mg	2832	3423	2719	837	18
K	2219	5314	16710	907	13139
Ti	1997	1171	1729	2133	90
Mn	143	245	87	111	3
Zr	73	52	53	46	14
Cr	60	35	56	47	0
Ni	48	24	25	33	1
Sr	46	17	24	186	9
P	36	63	24	321	38
Y	16	6	8	-	-
As	10	1	6	155	5
Nb	1	1	0	-	-
Pb	1	1	0	5	0,05
Ba	1	1	0	111	15

Результати дослідження свідчать, що загальний вміст елементів у гумінових речовинах, отриманих із бурого вугілля, зберігає порядок величин, характерний для сирого бурого вугілля, за винятком кремнію. За даними [7] вміст кремнію у гумінових фракціях є на два порядки нижчим, що, очевидно, пов'язано із зовнішніми мінеральними включеннями, супутніми заляганню бурого вугілля даного родовища. Найімовірніше, ці включення містять силікати, які не переходять у розчинну фазу при вилученні гумінових речовин. Виділення гумінових речовин із бурого вугілля супроводжується значним перерозподілом металевих елементів між екстрагованим залишком та фракцією гумінової кислоти. Порівняння вмісту металів у сирому бурому вугіллі, вилученому залишку та гумінових кислотах дозволяє виділити наступні закономірності:

1. *Збільшення вмісту кремнію (Si) у залишку.* Спостерігається значне зростання концентрації Si від 4,0 % у сирому бурому вугіллі до 19,0 % після екстракції. Це свідчить про те, що кремній переважно присутній у нерозчинній мінеральній формі (ймовірно, як силікати), які залишаються у твердому залишку після видалення органічних компонентів.

2. *Стабільність вмісту алюмінію (Al) та магнію (Mg).* Вміст Al і Mg майже не змінюється протягом процесу екстракції, що свідчить про їхню наявність у хімічно стійких формах (наприклад, у складі алюмосилікатів або оксидів), які не розчиняються в умовах застосованого екстрагуючого розчину.

3. *Вибіркова екстракція калію (K).* Вихідне буре вугілля містить калій у формі, що активно взаємодіє з гуміновими речовинами, про що свідчить коефіцієнт переходу K у гумінові кислоти, який становить 7,5. Іонна природа калію забезпечує його утримання за рахунок електростатичної взаємодії з кислотними функціональними групами ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) гумінових макромолекул. Така селективність екстракції свідчить про тісну взаємодію між калієм і органічною частиною бурого вугілля.

За результатами інших досліджень, зокрема при гідротермальній обробці бурого вугілля, коефіцієнт переходу калію у гумінові кислоти може досягати 14,5 [7], що пояснюється підвищенням ефективності вилучення калію із застосуванням KOH (калію гідроксиду) як екстрагента. Однак у нашому випадку екстракція проводилася з використанням їдкого натру (NaOH), що

призводить до інших умов реакції та відмінного перерозподілу металевих елементів. Таким чином, пояснення, наведене у [7], не є безпосередньо застосовним для нашої системи.

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що процес вилучення гумінових речовин із бурого вугілля супроводжується специфічним перерозподілом металевих елементів, який залежить від їхньої хімічної форми та умов екстракції. Зовнішні мінеральні вclusions (наприклад, силікати) та специфічна взаємодія окремих елементів (як-от калію з кислотними групами гумінових макромолекул) суттєво впливають на формування складу гумінових фракцій, що має важливе значення для подальшого використання цих речовин у технологічних процесах.

Чистота гумінових кислот, отриманих гідротермальною обробкою, за даними [7] на порядок вища, ніж у гумінових кислот, одержаних простою лужною екстракцією, за винятком деяких елементів з низьким вмістом (зокрема, фосфору та стронцію). Це свідчить про ефективність гідротермальної обробки для підвищення якості гумінових речовин.

Під час вилучення гумінових речовин із бурого вугілля відбувається значний перерозподіл металевих елементів, зумовлений їх розчинністю у середовищі екстракції. Зокрема, деякі метали, такі як кремній (Si) та залізо (Fe), концентруються у вилученому залишку, що свідчить про їх домінуючу присутність у нерозчинних мінеральних фазах (наприклад, у вигляді силікатів або оксидів).

Стосовно характеристики утворених комплексів гумінових кислот з деякими елементами слід відзначити, що згідно з [9], термічна стабільність комплексу гумінової кислоти із залізом вища, ніж у комплексу з магнієм. Хоча з бурого вугілля до гумінових кислот переходить більша кількість магнію, термостійкість утворених комплексів насамперед визначається міцністю зв'язків між металом і лігандами. Завдяки здатності заліза утворювати більш стабільні координаційні структури, його комплекс з гуміновою кислотою демонструє підвищену термостійкість, незважаючи на менший ступінь перенесення цього елемента.

Наведені результати свідчать про те, що гідротермальна обробка не лише сприяє отриманню чистіших гумінових кислот, але й впливає на специфічний розподіл металевих елементів між фракціями, що може бути важливим для подальшого застосування гумінових речовин у технологічних процесах. Отримані дані можуть бути корисними під час використання виділених методом екстракції гумінових кислот для синтезу поверхнево-активних речовин [10] і для подальшого використання їх у якості емульгаторів і деемульгаторів [11-12].

Висновки

1. Під час вилучення гумінових речовин із бурого вугілля відбувається певний перерозподіл металів: кремній та залізо концентруються в нерозчинних мінеральних фазах, а калій, навпаки, вибірково переходить у гумінові кислоти, що підкреслює його високу взаємодію з органічними компонентами бурого вугілля. Ці композиційні зміни підкреслюють селективне розділення металів під час переробки бурого вугілля, що має значення для оптимізації вилучення гумінових кислот та оцінки потенційних застосувань як гумінового продукту, так і залишків.

2. Гідротермальна обробка забезпечує отримання гумінових кислот вищої чистоти порівняно з простою лужною екстракцією, що підвищує якість гумінових речовин.

Бібліографічний список

1. **Lebedev V.** *Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite* / V. **Lebedev**, D. **Miroshnichenko**, Z. **Xiaobin**, S. **Pyshyev**, D. **Savchenko** // *Petroleum and Coal*. – 2021. – Vol. 63. – P. 646–654.

2. **Miroshnichenko D.V.** *Deposits and Quality Indicators of Brown Coal in Ukraine. Nauk* / D.V. **Miroshnichenko**, S.V. **Pyshyev**, V.V. **Lebedev**, D.Y. **Bilets** // *Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. – 2022. – Vol. 3. – P. 5–10. <https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-3/005>.

3. **Lebedev V.** *Study of Hybrid Humic Acids Modification of Environmentally Safe Biodegradable Films Based on Hydroxypropyl Methyl Cellulose* / V. **Lebedev**, D. **Miroshnichenko**, S. **Pyshyev**, A. **Kohut** // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2024. – Vol. 18(4). – P. 357–364. <https://doi.org/10.23939/chcht17.02.357>.

4. **Oztas N.A.** *Pyrolysis of Turkish Zonguldak Bituminous Coal. Part 1. Effect of Mineral Matter* / N.A. **Oztas**, Y. **Yurum** // *Fuel*. – 2000. – Vol. 79. – P. 1221–1227. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00255-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00255-0).

5. **Zhang L.** *Distribution of heavy metals and release mechanism for respirable fine particles incineration ashes from lignite* / L. **Zhang**, Z. **Chen**, J. **Guo**, Z. **Xu** // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2021. – Vol. 166. – P. 105282. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105282>.

6. **Aftab K.** *Study of Complexation Behavior of Lignite Extracted Humic Acid With Some Divalent Cations* / K. **Aftab**, P. **Iqbal**, M. **Hussain et al.** // *Research Square*. – 2021. – №8. – P. 1–23. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-831903/v1>.

7. **Li H.** *Extraction of Humic Acids from Lignite and Its Use as a Biochar Activator* / H. **Li**, S. **Ding**, J. **Yuan** // *ACS Omega*. – 2023. – Vol. 8(13). – P. 12206–12216. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08192>.

8. **Sinitsyna A.O.** The use of brown coal in Ukraine to obtain water-soluble sorbents / **A.O. Sinitsyna, P.V. Karnozhitskiy, D.V. Miroshnichenko, D.Yu. Bilets** // *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. – 2022. – № 4. – P. 5–10. <https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-4/005>.

9. **Iqbal P.** Study of Complexation Behaviour of Lignite Extracted Humic Acid with Some Divalent Cations / **P. Iqbal, K. Aftab** // *Engineering Science Letter*. – 2023. – Vol. 2(3). – P. 99–104. <https://doi.org/10.56741/esl.v2i03.431>.

10. **Банніков Л.П.** Хімічні властивості та характеристики поверхневої активності гумінової кислоти з бурого вугілля / **Л.П. Банніков, В.В. Савченко** // *Вугле-*

хімічний журнал. – 2024. – № 3. – С. 28–35. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2024-0-3-35-40>.

11. **Банніков Л.П.** Вибір типу та обґрунтування способів внесення деемульгатору для руйнування зворотних емульсій кам'яновугільної смоли / **Л.П. Банніков** // *Вуглехімічний журнал*. – 2017. – № 1. – С.31–37.

12. **Банніков Л.П.** Характеристика емульсії "вода в кам'яновугільній смолі", стабілізованих пілоподібною вугільною речовиною / **Л.П. Банніков** // *Вуглехімічний журнал*. – 2023. – № 1 – С. 11–17. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-1-11-17>.

Рукопис надійшов до редакції 09.02.2025

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-1-3-7

Specialty 161. U.D.C. 662.7

DISTRIBUTION OF MINERAL COMPONENTS DURING THE EXTRACTION OF HUMIC ACIDS FROM LIGNITE

© **V.V. Savchenko** (State Enterprise "Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)", 7 Vesnina str., Kharkiv, 61023, Ukraine), **I.O. Lavrova**, Ph.D. in technical sciences (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kurpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine)

The paper deals with the distribution of mineral components of lignite during extraction with caustic soda followed by acid precipitation and separation of humic acids. The content of mineral components was analysed by X-ray fluorescence in three samples: the initial lignite, its residue after extraction, and the obtained humic acids. The development of lignite extraction methods is important because it affects the purity of humic acids and the further use of residual coal. The study of the redistribution of mineral components helps to optimise the extraction of humic substances and expand their industrial application. The process of extracting humic substances from lignite is accompanied by a specific redistribution of metal elements, which depends on their chemical form and extraction conditions. It was found that silicon is predominantly in an insoluble mineral form, which remains in a solid residue after the removal of organic components. The content of Al and Mg hardly changes during the extraction process, which indicates their presence in chemically stable forms. The original lignite contains potassium in a form that actively interacts with humic substances, as evidenced by the high conversion factor of potassium to humic acids (7.5). In the case of hydrothermal treatment of lignite, this coefficient can increase to 14.5. External mineral inclusions (e.g., silicates) and the specific interaction of potassium with acidic groups of humic macromolecules significantly affect the composition of humic substances, which is important for their further use in technological processes.

Keywords: lignite, humic acids, extraction, caustic soda, acid precipitation, X-ray fluorescence analysis, distribution of mineral components.

Corresponding author V.V. Savchenko, e-mail: korbinity@gmail.com

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-1-7-19

Спеціальність 161. УДК 662.74

ОГЛЯД СТАНДАРТІВ ЩОДО ВІДБОРУ ПРОБ ВУГІЛЛЯ КАМ'ЯНОГО ТА КОКСУ

© **Н.М. Голік**¹

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)», вул. Весніна, 7, м. Харків, 61000, Україна

Д.В. Мірошніченко²



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

¹ Голік Наталія Михайлівна, ст. наук. співр. відділу аналітичних досліджень, стандартизації, метрології та екології, e-mail: aisim@ukhin.org.ua

² Мірошніченко Денис Вікторович, докт. техн. наук, проф., зав. кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, e-mail: dvmir79@gmail.com

У статті розглядаються основні етапи випробувань твердого палива, зокрема кам'яного вугілля та коксу, що охоплюють відбір, готування та дослідження проб. Підкреслюється важливість отримання представницької проби, яка має відповідати середньому складові всього палива та бути достатньою за масою для проведення точних вимірювань. Визначено: неоднорідність складу твердого палива ускладнює процес відбирання представницької проби, що є критичним для точності досліджень. Описано основні етапи отримання аналітичної проби, яка використовується для визначення хімічних та фізичних характеристик палива. Окремо акцентовано увагу на важливості дотримання вимог стандартів під час відбору та підготовки проб.

Наведено огляд основних національних та міжнародних нормативних документів щодо відбирання та підготовки проб твердого палива, зазначено сфери застосування та ключові положення кожного стандарту. Розглянуто аспекти важливості етапу відбору та готування проб твердого палива, котрі впливають на точність результатів досліджень його властивостей. Перелічено основні види проб; вимоги до проб, що охоплюють масу та кількість точкових проб; методи відбирання; загальні вимоги до конструкції механічних пробовідбірників та устаткування для підготовки проб.

Проаналізовано низку чинних нормативних документів України та вказано на необхідність їх гармонізації з міжнародними стандартами для підвищення точності процесу відбору проб. Також зазначено, що для забезпечення представницької проби, котра відображає середній склад всього палива, слід дотримуватися вимог стандартизованих методів і нормативних документів.

Розглянуто вимоги щодо визначення систематичної похибки випробування кам'яного вугілля, антрацити або коксу, наведено послідовність проведення перевірки й розрахунку та критерії оцінювання результатів перевірки. Зазначено необхідність проведення перевірки механічних пробовідбірників з визначенням наявності або відсутності систематичної похибки відбору. Висвітлено важливість участі у міжнародній стандартизації, що дозволяє постійно вдосконалювати методи відбору та готування проб.

Ключові слова: відбір проб, підготовка проб, тверде паливо, вугілля, кам'яновугільний кокс, точкова проба, механічний пробовідбірник, систематична похибка.

Автор для листування Н.М. Голік, e-mail: aisim@ukhin.org.ua

Як відомо, вугілля та кокс належать до твердих палив. Випробування вугілля виконують для контролю його якості під час видобутку, збагачення, переробки, використання, а кам'яновугільного коксу – під час його вироблення та використання. В обох згаданих випадках випробування охоплює етапи відбирання, готування та дослідження проби [1, 2]. Проба за визначенням – це невелика за масою частина (кількість) твердого матеріалу, середній склад якої має відповідати середньому складу всього матеріалу, з якого відібрано пробу. Проба має бути: представницькою; достатньою за масою для проведення вимірювань; не включати сторонніх компонентів; однорідною [1, 3]. Це важливі вимоги, тому що під час проведення вимірювань (таких, як масова частка сірки, зольність, тощо) використовують наважки проби масою 1 г. За результатами досліджень роблять висновки щодо складу та властивостей всієї кількості досліджуваного матеріалу, від якого відібрано пробу. Тому від ретельності відбору проб і готування аналітичних проб залежить кінцевий результат вимірювання, який може бути знецінено за рахунок помилок під час відбирання проб. Той факт, що тверді палива є неоднорідними за складом внаслідок наявності мінеральних та органічних складових, ускладнює процес відбирання представницької проби.

Процес відбирання проб є операцією з накопичення об'єднаної проби, що складається з необхідної кількості точкових проб. Пояснення щодо видів проб наведено у табл. 1 [4, 5].

Таблиця 1

Види проб

Термін	Визначення
Об'єднана проба	це проба, що складається з необхідної кількості точкових проб, які відбираються безпосередньо від партії палива і характеризують його середню якість
Точкова проба	кількість палива, яка відібрана з одного місця одноразовим рухом пристрою для відбору проб
Лабораторна проба	проба, яка отримана в результаті підготовки об'єднаної проби до крупності 0 – 3 мм і призначена для лабораторних випробувань і для підготовки аналітичних проб
Аналітична проба	проба, яка отримана в результаті підготовки об'єднаної або лабораторної проби і призначена для проведення аналізів

Шляхом багаторазового скорочення, перемішування та подрібнення об'єднаної проби отримують аналітичну пробу палива чи пробу для загального аналізу – це проба, з діапазоном (межами) розмірів кусків (часток), що

проходить крізь сито з певним розміром отворів і яку використовують для визначення більшості хімічних та деяких фізичних характеристик.

Таблиця 2

Нормативні документи щодо відбору проб вугілля

№№	Позначення	Назва
1	ДСТУ ГОСТ 17070:2019 (ГОСТ 17070–2014, IDT)	Вугілля. Терміни та визначення
2	ДСТУ 4096–2002	Вугілля буре, кам'яне, антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторних випробувань
3	ДСТУ ISO 13909-1:2006	Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 1. Загальний вступ (ISO 13909-1:2001, IDT)
4	ДСТУ ISO 13909-2:2005	Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 2. Вугілля. Відбирання проб з рухомих потоків (ISO 13909-2:2001, IDT)
5	ДСТУ ISO 13909-3:2005	Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 3. Вугілля. Відбирання проб з нерухомих партій (ISO 13909-3:2001, IDT)
6	ДСТУ ISO 13909-4:2005	Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 4. Вугілля. Готування проб до випробування (ISO 13909-4:2001, IDT)
7	ДСТУ ISO 13909-7:2006	Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 7. Методи визначення точності відбору, підготовки та аналізу проб (ISO 13909-7:2001, IDT)
8	ДСТУ ISO 13909-8:2008	Вугілля кам'яне, антрацит і кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 8. Методи визначення систематичної похибки (ISO 13909-8:2001, IDT)
9	ДСТУ ISO 14180:2003	Паливо тверде мінеральне. Настанова щодо відбирання проб з вугільних пластів (ISO 14180:1998, IDT)
10	ДСТУ ISO 21398:2016 (ISO 21398:2007, IDT)	Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Настанова щодо контролю механізованих систем відбирання
11	ДСТУ 8699:2016 (ISO 18283:2006, MOD; ISO 18283:2006/Cor 1:2009, MOD)	Вугілля кам'яне, антрацит і кокс. Відбирання проб вручну

Сукупність операцій з подрібнення, перемішування, скорочення об'єднаної проби з метою готування аналітичної проби називається пробообробкою, в результаті котрої отримують невелику за масою частину палива (пробу), яка тонкоподрібнена та повністю зберігає представницькі якості всієї партії палива. Оскільки маса проб прямо пропорційна розміру кусків палива, скорочення маси проби має бути здійснено лише після попереднього подрібнення. Подрібнення проби [6] – це процес, під час якого розмір кусків у пробі зменшують дробленням або розмелюванням до заданого класу крупності для готування лабораторної або аналітичної проби, визначення яких наведено у табл. 1. Скорочення проби – це процес зменшення кількості маси проби [5].

З метою збереження представницьких якостей проби під час пробопідготовки необхідно додержуватися співвідношення між ступенем подрібнення та мінімальною масою скороченої проби. Тому, для правильної організації випробування твердого палива необхідно проводити його у відповідності до правил і норм відбору та пробопідготовки, встановлених нормативними документами: національними стандартами, технічними умовами, галузевими стандартами, стандартами організацій.

Щодо відбору проб вугілля та коксу, а також щодо пробопідготовки запроваджено окремі нормативні документи. В Україні прийняті національні стандарти (ДСТУ), які розроблено технічними комітетами стандартизації України – ТК 92 «Вугілля та продукти його переробки» та ТК 12 «Кокс», а також міжнародні стандарти (ДСТУ ISO), які розроблено міжнародною організацією зі стандартизації ISO в рамках ISO/TC 27 «Вугілля та кокс» і прийнято з різним ступенем відповідності (ідентичний або модифікований). Нормативні документи, чинні в Україні щодо відбору проб вугілля, наведено у табл. 2.

В стандарті ДСТУ ГОСТ 17070 [6] наведено терміни та визначення щодо відбору та готування проб вугілля, зокрема випробування, партія, точкова проба, об'єднана проба, лабораторна проба, аналітична проба для загального аналізування, систематичний відбір проб, механізований відбір проб, тощо.

Вимоги ДСТУ 4096 [7] поширюються на вугілля буре, кам'яне, антрацит, горючі сланці, вугільні брикети та встановлюють методи відбору проб із потоку, залізничних вагонів, суден, інших транспортних засобів, від палива, що знаходиться на складі, а також методи готування проб до лабораторних фізичних випробувань і хімічного аналізу.

Стандартом встановлено наступне:

1. Відбір проб має проводитись механізованим способом із застосуванням пробовідбірників і тільки за неможливості застосування механічних пробовідбірників допустимо застосування відбору вручну;

2. Кількість точкових проб, що відбирають у об'єднану пробу від партії для визначення показників якості: зольність, загальна волога, нижча теплота згоряння тощо, залежно від виду палива, згідно табл. 3.

3. Мінімальна маса точкової проби має бути не менша ніж:

$$m = 0,06 \times D, \quad (1)$$

де D – розмір максимальних кусків, мм.

Таблиця 3

Кількість точкових проб

Вид палива	Кількість точкових проб (n), не менше ніж
Паливо збагачене і брикети	16
Паливо незбагачене	32

При цьому маса точкової проби має бути не менша ніж 3 кг;

4. Методи відбору проб з потоку палива: з поверхні зупиненого конвеєру, з потоку під час завантаження чи розвантаження транспортних засобів; із залізничних вагонів, вагонеток, автомашин, суден та барж та від палива, що знаходиться на складі. Відбирання проб з потоку палива легше механізувати та автоматизувати, точкові проби відбирають через рівні проміжки часу. Згідно зі стандартом, випробування нерухомої маси палива допустимо лише у випадку, якщо неможливо здійснити відбирання проб з потоку;

5. Методи готування проб, які охоплюють послідовні операції скорочення, подрібнення і ділення з метою одержання аналітичної проби палива чи проби для загального аналізу, яку використовують для визначення більшості хімічних та деяких фізичних характеристик. Також наведено вимоги до мінімальної маси проби після скорочення залежно від розміру максимальних кусків після дроблення проби ти виду палива.

Крім того стандартом встановлюється загальні вимоги для обладнання для відбору проб:

1. Ширина розкриття відбираючого пристрою пробовідбірника повинна перевищувати розмір максимальних кусків палива не менше ніж у 2,5 рази під час відбирання проб на перепадах потоку, не менше ніж у 2 рази під час відбирання проб з конвеєрних стрічок та не менше ніж у 1,5 рази під час відбору проб із транспортних засобів. В усіх випадках ширина розкриття має бути не менш ніж 50 мм;

2. Місткість ковшових відбірних пристроїв повинна бути такою, щоб при відборі точкових проб виключити їх переповнення;

3. Відбірні пристрої повинні повністю звільнитись від матеріалу проби після закінчення відбору;

4. Буровий пробовідбірник для відбору проб із завантаженого у транспортні засоби палива повинен відби-

рати точкові проби на глибину не менше ніж 3/4 висоти завантаженого палива, а грейферний – не менш ніж 0,4 м від поверхні завантаженого шару.

Одночасно з ДСТУ 4096 для механізованого відбирання проб вугілля в Україні було прийнято міжнародні стандарти ISO. Так, стандартом ДСТУ ISO 13909-2 [8] встановлюються процедури та вимоги до розроблення та впровадження механізованих пробовідбірників для відбирання проб вугілля з рухомих потоків, а також наведено методи відбирання проб. За цим документом мінімальну кількість точкових проб при безперервному відборі проб розраховують за формулою:

$$n = \frac{4 \cdot V_1}{m \cdot P_L^2 - 4 \cdot V_{PT}}, \quad (2)$$

де V_1 – дисперсія первинних точкових проб; m – кількість субпартій у партії; P_L – оцінена загальна точність відбору, підготовки та аналізу проб з партії з довірчою ймовірністю 95 %, %; V_{PT} – дисперсія підготовки та випробування (аналізу).

При вибіркового відбиранні проб:

$$n = \frac{4 \cdot V_1}{u \cdot P_L^2 - 4 \cdot \left(1 - \frac{u}{m}\right) \cdot V_m - 4 \cdot V_{PT}}, \quad (3)$$

де u – кількість субпартій, від яких відібрано проби; m – кількість субпартій в партії; V_m – дисперсія субпартій.

За положеннями цього документу мінімальну середню масу первинної точкової проби розраховують за формулою:

$$m = \frac{m_s}{n}, \quad (5)$$

де m_s – мінімальна маса об'єднаної проби, кг; n – мінімальна кількість точкових проб, що відібрано.

Мінімальну масу об'єднаної проби знаходять залежно від номінального максимального розміру вугілля. Національним стандартом ДСТУ ISO 13909-2 встановлено, що вимоги щодо мінімальної маси проби не суперечать вимогам ДСТУ 4096 та передбачена можливість застосування формули (1) для розрахунку маси проби. Також цим документом регламентовано методи відбирання проб: за часом; за масою; стратифіковано випадково. Окремим розділом наведено вимоги до розроблення механізованих пробовідбірників, конструкція яких має бути: достатньо стійкою до найнесприятливіших очікуваних умов експлуатації; достатньо місткою для повного вміщення або проходження точкових проб без будь-яких втрат матеріалу; здатною до самоочищення; такою, що унеможливує будь-яке засмічення проби; такою, що мінімізує подрібнення відібраних кусків у разі відбору проби для ситового аналізу; такою, що мінімізує будь-які зміни вологи, хімічних та фізичних властивостей, а також втрати дрібняку вугілля.

У стандарті наведено різні приклади конструкцій пробовідбірників: пробовідбірники з потоку, що падає, які можуть бути жолобковими, ковшовими або маятниковими, та пробовідбірники з перетином стрічки з перпендикулярним рухом та косим рухом.



Рис. 1 Ковшовий пробовідбірник



Рис.2 Маятниковий пробовідбірник



Рис. 3 Пробовідбірник з перетином стрічки з косим рухом

Крім того, визначено вимоги щодо розміщення та зберігання проб. Окремий розділ нормативного документу стосується мінімізації систематичної похибки, де розглянуто причини систематичної похибки та її перевіряння.

Стандартом ДСТУ ISO 13909-3 [9] встановлено процедури для механізованого відбирання проб вугілля

з нерухомих партій, таких як вагони, баржи, судна та штабелі. За текстом документу наведено формулу для визначення мінімальної середньої маси точкової проби. Також наведено мінімальні маси проби для загального аналізування та визначення загальної вологи залежно від номінального максимального розміру куска вугілля. Стандартом передбачено визначення мінімальної маси точкової проби за формулою, наведеною у ДСТУ 4096, що зазначено у національній примітці стандарту.

Наведено методи відбирання окремо з транспортних засобів, окремо зі штабелів, пробовідбірне устаткування. Крім того, визначено вимоги щодо розміщення та зберігання проб. Також окремий розділ нормативного документу стосується мінімізації систематичної похибки, де розглянуто причини систематичної похибки та її перевіряння.

Стандарт ДСТУ ISO 13909-4 [10] містить настанови щодо готування проб вугілля від збирання первинних точкових проб до готування проб для відповідного аналізування та випробування. У стандарті наведено вимоги та процедури складання проби, поділу проб механізованими методами з прикладами дільників та ручними методами поділу за допомогою жолобкових дільників, або методу вирівняного шару, або методу змішування та поділу смуги та висічок. Крім того, наведено вимоги до операції подрібнення проби. Наведено вимоги щодо готування проб для відповідного випробування окремо для визначення загальної вологи та для загального аналізування.

Наразі міжнародні стандарти ISO 13909-2, ISO 13909-3, ISO 13909-4 чинні у версії 2016 року та знаходяться у процесі перегляду. В Україні чинні стандарти ідентичні міжнародним у версії 2001 року.

Стандарти ISO щодо механізованого відбирання проб прийнято в Україні з національними примітками, поясненнями, деякі з модифікованою формою відповідності, що дозволяє застосовувати ці нормативні документи в практичній роботі, причому вони не суперечать вимогам стандартів, розроблених в Україні.

Стандарт ДСТУ ISO 14180 містить настанову щодо відбирання проб із вугільних пластів, що залягають під землею, із досліджуваних територій або з діючих шахт та кар'єрів. У стандарті описано методи відбирання кернових проб; проб з бурінням; проб із щільного розрізу; галерейних, штрекових або ствольових проб; стовпових проб; пластових проб; стрічкових проб. Документ містить рекомендації щодо відбирання та підготовки дільниці випробування, опис методів відбирання точкових і загальних проб, а також підготовки проб до транспортування [11].

Ряд стандартів щодо відбору проб вугілля розроблено американською організацією, яка розробляє стандарти для матеріалів, продуктів, систем та послуг ASTM International - American Society for Testing and Materials.

ASTM D 2234/D 2234 M-02 Standard Practice for Collection of a Gross Sample of Coal (Стандартна практика відбору валової проби вугілля) [12]. Стандартом зазначено, що завдання з отримання проби необхідної маси для характеризування цілої партії має ряд проблем і підкреслює необхідність використання стандартних процедур відбору проб. Документ охоплює процедури складання проби за різних умов відбирання та подає загальне й спеціальне призначення процедури відбирання проб вугілля за розміром і ступенем підготовки та за характеристиками відбору проб. Також стандартом зазначено, що механізовані системи відбирання проб необхідно перевіряти на похибку.

ASTM D7430/D7430M-22 Standard Practice for Mechanical Sampling of Coal (Стандартна практика механізованого відбирання проб вугілля) [13].

Цей стандарт складається з 4 частин:

Частина А. Механізоване відбирання і внутрішньосистемна підготовка валової проби вугілля з рухомих потоків.

Частина В. Відбір проб механічним шнеком – описує процедури відбирання точкової, часткової або загальної проби матеріалу за допомогою механічних шнеків. Також розглядається скорочення та поділ матеріалу механізованим обладнанням на шнеку.

Частина С. Управління якістю механізованих систем відбору проб вугілля.

Частина Д. Перевірка механізованої системи відбору проб вугілля на систематичну похибку. Представлено процедури відбирання проб і статистичної оцінки для перевірки систем відбору проб, які відібрані механізовано (включаючи шнекові системи), підсистеми і окремих компонентів системи на систематичну похибку.

ASTM D2013/D2013M – 20 Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis (Стандартна практика готування проб вугілля для аналізу) [14]. Цей стандарт охоплює скорочення та поділ валових або скорочених проб, а також готування складених проб, аж до окремих проб для лабораторного аналізу.

Стандарти ASTM для вугілля та коксу, у тому числі ті, що стосуються відбору проб, в Україні не прийнято.

Детальніший опис етапів випробування та контролю якості вугілля приведено [1-3, 15]. Автори наводять основні терміни, що стосуються відбору проб: проба, партія, точкова проба, мінімальна маса проби тощо. Основна вимога до проби, яку відбирають - це її представницькість. Для виконання цієї вимоги необхідно забезпечити рівну ймовірність потрапляння до проби будь-якої частини випробуваного матеріалу. Наведено основні правила під час відбирання проб з потоку, з транспортних засобів, визначення мінімальної маси точкової проби, число точкових проб. Також детально викладено правила оброблення проб, методи відбирання та оброблення проб, а також наведені приклади об-

ладнання для відбору: пробовідбірників ковшового, маятникового типу, пробовідбірника з відсікаючою планкою та обладнання для оброблення проб та їх технічні характеристики.

Нормативні документи, які чинні в Україні щодо відбору проб коксу наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Нормативні документи щодо відбору проб коксу

№№	Позначення	Назва
1	ДСТУ 2401-94	Кокс кам'яновугільний і пековий. Терміни та визначення
2	ДСТУ ISO 13909-1:2006	Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 1. Загальний вступ (ISO 13909-1:2001, IDT)
3	ДСТУ ISO 13909-5:2021 (ISO 13909-5:2016, IDT)	Вугілля кам'яне та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 5. Кокс. Відбирання проб з рухомих потоків
4	ДСТУ 7610:2014	Вугілля кам'яне та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 6. Кокс. Готування проб до випробування (ISO 13909-6:2001, MOD)
5	ГСТУ 322-12-3-95	Кокс кам'яновугільний, пековий і термоантрацит. Методи відбору і підготовки проб для випробувань
6	СОУ МПП 75.160-323:2010	Кокс кам'яновугільний та пековий. Правила приймання
7	СОУ 19.1-04851189-001:2012	Устаткування для відбирання та готування проб коксу. Загальні технічні умови і методи випробування
8	ДСТУ ISO 13909-7:2006	Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 7. Методи визначення точності відбору, підготовки та аналізу проб (ISO 13909-7:2001, IDT)
9	ДСТУ ISO 13909-8:2008	Вугілля кам'яне, антрацит і кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 8. Методи визначення систематичної похибки (ISO 13909-8:2001, IDT)
10	ДСТУ ISO 21398:2016 (ISO 21398:2007, IDT)	Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Настанова щодо контролю механізованих систем відбирання
11	ДСТУ 8699:2016 (ISO 18283:2006, MOD; ISO 18283:2006/Cor 1:2009, MOD)	Вугілля кам'яне, антрацит і кокс. Відбирання проб вручну

В стандарті ДСТУ 2401 [16] наведено основні терміни та визначення понять щодо коксу кам'яновугільного, у тому числі щодо відбирання та готування проб коксу для аналізування. Наведено такі поняття, як випробування коксу, дублікатна проба коксу, подрібнення проби коксу, лабораторна проба коксу (розмір частинок коксу до 13 мм), аналітична проба коксу (розмір частинок коксу меншим за 0,2 мм (0,25 мм)), технічний аналіз коксу, технічне аналізування коксу, шаблон для відбирання проб коксу, еталонний метод відбирання проб.

Стандарт ДСТУ ISO 13909-5 [17] встановлює процедури та вимоги щодо розроблення та впровадження схем механізованого відбирання проб коксу з рухомих потоків та методи відбирання проб. Різноманітність типів устаткування для відбирання проб та умов, за яких виконують механізоване відбирання, унеможливує детальне подання стандартних конструкцій пробовідбірників, що їх застосовують у різних умовах. В стандарті наведено загальну процедуру для встановлення схеми відбирання, методи відбирання проб. За положеннями цього документу кількість точкових проб

при безперервному відбиранні проб та вибірковому відбиранні, мінімальну середню масу первинної точкової проби розраховують за формулами, аналогічними формулам за ДСТУ ISO 13909-2. Мінімальну масу об'єднаної проби визначають залежно від номінального максимального розміру кусків вугілля.

Наведено вимоги щодо проектування механізованих пробовідбірників, що врахують безпеку експлуатації, розташування та обслуговування обладнання для відбирання проб, перевірку на точність та систематичну похибку для механічних пробовідбірників з потоку, що падає та пробовідбірників з поперечним перетином стрічки конвеєра. Конструкції пробовідбірників аналогічні пробовідбірникам, що наведено у ДСТУ ISO 13909-2. Крім того, встановлено вимоги щодо пакування та зберігання проб, а також щодо зменшення систематичної похибки.

Стандарт ДСТУ 7610 [18] установлює метод готування проб коксу від об'єднання точкових проб до готування проб для певних вимірювань. Наведено вимоги щодо складання проб, поділу проб зі застосуванням механізованих та ручних методів, наведено типові кон-

струкції дільників, порядок готування проб для певних випробувань, конструкції устаткування для готування проб.

Наразі міжнародний стандарт ISO 13909-6 чинний у версії 2016 року та знаходиться у процесі перегляду. В Україні стандарт ідентичний міжнародному у версії 2001 року. Технічним комітетом стандартизації ТК 12 «Кокс» розроблено проєкт ДСТУ за останньою версією 2016 року. Проєкт наразі знаходиться на технічній перевірі.

ГСТУ 322-12-3 [19] – це основний галузевий стандарт, який використовують у практичній роботі підприємства України та яким встановлено методи відбору проб та готування лабораторних та аналітичних проб для випробувань. Розглянуто обладнання та апаратуру, які використовують під час відбирання механізованим та ручним методами, а також для готування проб. Положеннями документу встановлено вимоги щодо відбирання проб з потоку, з транспортних засобів. Готування лабораторних та аналітичних проб включає послідовні операції дроблення, скорочення, висушування, подрібнення та поділу проб. Стандартом наведено пояснення до кожної операції з встановленням розміру кусків та масу проби.

Стандартом СОУ МПП 75.160-323 [20] встановлено кількість точкових проб за розміром кусків під час відбирання із потоку та відбирання проб з вагонів окремо для технічного аналізу та окремо для визначення гранулометричного складу, міцності коксу тощо згідно з даними табл. 5.

Стандарт СОУ 19.1-04851189-001 [21] поширюється на устаткування для відбирання з потоку проб кам'яновугільного та пекового коксу, а також на устаткування для готування випробних проб і встановлює загальні й технічні вимоги до устаткування, методи його випробування і правила приймання. У стандарті наведено типи пробовідбірників для механізованого відбирання проб коксу: пробовідбірник коксовий похилый ковшовий (ПКПК) та пробовідбірник коксовий горизонтальний ковшовий (ПКГК). Зазначені їх основні параметри і розміри. Основні вимоги до пробовідбірників:

- довжина ковша має бути не менше, ніж в 1,1 рази більша за максимальну ширину потоку коксу в місці його перетину під час відбирання проби;

- ширина розкриття вхідного отвору ковша має бути не менше, ніж у 2,5 рази більша за розмір максимально-го куска потоку коксу;

- місткість ковша має бути достатньою для вміщення всієї маси точкової проби, відібраної за максимальної інтенсивності потоку коксу;

- привід ковша має забезпечувати повний перетин потоку коксу;

- пробовідбірник має перетинати потік коксу з постійною швидкістю, забезпечувати повне вміщення точ-

кової проби за одне проходження без втрат та подрібнення коксу;

- конструкції серійно виготовлених механізованих пробовідбірників мають забезпечувати можливість роботи що в ручному, то і в автоматичному режимі; відбирання проби з усього поперечного перетину потоку; однакову ймовірність відбирання кусків коксу будь-якого розміру без втрат та просипів; самоочищення пробовідбірного устаткування; роботу пробовідбірного устаткування без неприйнятною систематичною похибки.

Для готування проб коксу наведено типи дробарок для подрібнення проб: комплексний агрегат для автоматичного оброблення та готування проб коксу (КАРПК), шокова дробарка, валкова дробарка, подрібнювач вібраційний, млин дисковий, млин двовалковий із зазначенням основних параметрів і характеристик. Дробарки мають забезпечувати подрібнення проб лабораторних та аналітичних згідно з вимогами нормативних документів та представницькістю підготовлених проб.

Наведено апаратуру для скорочення (поділу) проб ковшового, жолобчатого, конусного або секторного і контейнерного типів з детальним описом кожного виду та основними характеристиками. Скорочувачі мають забезпечувати зменшення маси проби коксу заданого класу крупності до маси, встановленої нормативними документами, та однакову ймовірність потрапляння в скорочену пробу кусків коксу будь-якого розміру з вихідної проби.

ASTM D346/D346M - 11 (2019) Standard Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis (Стандартна практика відбирання та готування проб коксу для лабораторного аналізу) [22]. Ця практика охоплює процедури збирання та подрібнення кількості проб коксу для фізичних випробувань, хімічних вимірювань та визначення загальної вологи. Зазначається, що через змінність гранулометричного складу коксу та широкий вибір обладнання для відбирання проб необхідно бути ретельним на всіх етапах відбору – від специфікацій системи та закупівлі обладнання до приймальних випробувань обладнання та фактичного відбору остаточної проби. Стандарт охоплює процедури відбирання та скорочення проб коксу при використанні для фізичних випробувань, хімічних аналізів та визначення загальної вологи.

Більш детально етапи пробовідбору та пробопідготовки викладено авторами довідника коксохіміка, в якому наведено основні терміни щодо виду проб, мінімальна маса точкової проби, кількість точкових та місця відбору проб, надано зображення пробовідбірників, які застосовують на коксохімічних підприємствах – ковшового типу різних виконань та радіального типу. Крім того, у довіднику наведено схему приготування лабораторних та аналітичних проб коксу й технічні характеристики приладів готування аналітичних проб

коксу (УПАПК), комплексного агрегату розділення проб коксу (КАРПК).

Водночас з вищенаведеними нормативними документами в Україні чинні наступні стандарти згідно з даними таблиць 2, 4, які стосуються вимог щодо відбору проб вугілля та коксу.

Стандартом ДСТУ ISO 13909-1 [23] визначено основні терміни, які використовують у сфері відбирання проб твердого палива, подано загальні правила відбирання проб і детально перераховано інформацію, яку треба подавати в документації та протоколі відбирання проб.

Таблиця 5

Кількість та маса проб залежно від призначення проби

Призначення об'єднаної проби	Кокс кам'яновугільний з розміром кусків					
	25 мм і більше			менше ніж 25 мм		
	Число точкових проб, не менше	Маса точкових проб, кг, не менше	Маса об'єднаної проби, кг, не менше	Число точкових проб, не менше	Маса точкових проб, кг, не менше	Маса об'єднаної проби, кг, не менше
Відбір проб із потоку: Для визначення зольності, виходу летких речовин, масової частки сірки, фосфору, загальної вологи та інших показників якості	8	7,5	60	12	5	60
– для визначення гранулометричного складу, масової частки дрібняку, міцності та інших показників якості	15	7,5	300	12	5	60
Відбір проб із вагонів: – для визначення гранулометричного складу, масової частки дрібняку, міцності та інших показників якості	20	3	60	20	2	40
– для визначення гранулометричного складу, масової частки дрібняку, міцності та інших показників якості	100	3	300	20	2	40

У стандарті ДСТУ ISO 13909-7 [24] наведено форми, що пов'язують змінні, сукупність яких визначає загальну точність відбирання проб. Описано методи оцінювання загальної точності та знаходження значень дисперсії первинних точкових проб, придатні для використання з метою модифікації схеми та корекції точності відбирання проб. Також описані методи перевірки дисперсії готування та аналізування.

Стандарт ДСТУ ISO 13909-8 [25] установлює основні принципи та порядок визначення систематичної похибки випробування кам'яного вугілля, антрациту або коксу і надає їх відповідно до стандартів ISO 13909-(1-7). Визначено суть методу, яка ґрунтується на відбиранні ряду пар проб одного й того самого палива з використанням контрольного та методу відбору, що перевіряється. Контрольний метод – це метод відбору проб із зупиненої стрічки конвеєру. В стандарті наведено рекомендації щодо вибору параметра для перевірки, проведення перевірки та статистичний аналіз і його тлумачення.

Документом ДСТУ ISO 21398 [26] встановлено рекомендовані методи перевірки механічних систем відбору проб. В Україні стандарт чинний мовою оригіналу у версії 2007 року, але наразі чинний міжнародний документ версії 2019 року.

У стандарті ДСТУ 8699 [27] визначено основні терміни, використовувані у сфері відбирання вручну проб

кам'яного вугілля, антрациту та коксу, й описано загальні правила відбирання проб. У стандарті встановлено процедури та вимоги до розроблення схем відбирання проб вручну, методи відбирання проб вручну, устаткування для відбирання проб, пакування та зберігання проб, готування проб й оформлення протоколу. Наведено наступні методи відбирання проб з рухомого потоку палива:

1. Із зупиненої стрічки конвеєра. Оскільки цей метод є єдиним, що гарантує відбирання кусків і частинок всіх розмірів палива, а отже гарантує одержання проби без систематичної похибки, тому цей метод є контрольним для перевірки всіх інших методів;

2. З потоку, що падає;

3. Зі штабелю;

4. З транспортних засобів.

Наведено вимоги до устаткування для відбирання проб та приклади, з зазначенням розмірів: черпаків, лопати, совків, бурів, зондів, рами для відбирання проб із зупиненої стрічки конвеєра.

Вищенаведеними стандартами, що стосуються механізованого відбору проб, передбачено перевірки устаткування для механізованого відбирання проб, що вводять вперше або в яких модифіковано якісь важливі вузли на відсутність систематичної похибки.

Згідно з міжнародним словником з метрології (VIM) [28] та ДСТУ 2681 [29] систематична похибка вимірю-

вання – це складова похибки вимірювання, яка при повторних вимірюваннях залишається постійною або змінюється передбачувано. Опорним значенням величини для систематичної похибки вимірювання є справжнє значення величини, або вимірне значення величини еталона з незначною невизначеністю. Систематична похибка вимірювання та її причини можуть бути відомими або невідомими. Систематична похибка вимірювання є різницею загальної похибки вимірювання та випадкової похибки вимірювання.

Методи, які використовують для перевіряння механізованого устаткування також стандартизовані. Наразі в Україні чинний стандарт ДСТУ ISO 13909-8.

Цей стандарт ідентичний міжнародному стандарту ISO 13909-8 у версії 2001 року. З 2016 року міжнародний стандарт ISO 13909-8 чинний у новій версії, яка за статистичною процедурою обробки результатів вимірювання відрізняється від ISO 13909-8:2001. При цьому метод проведення експерименту з визначення систематичної похибки однаковий, розрахунок необхідної кількості пар також однаковий. В новій версії стандартом встановлено мінімальну кількість пар, що необхідно відібрати для перевірки і яка становить 30 пар. У ДСТУ ISO 13909-8 необхідну кількість пар конкретно не зазначено, але розрахунки та таблиці з необхідними даними наведено для 20 пар та більше. Крім того, в прикладах, що надано у додатках до стандарту, статистична обробка наведена для 20 пар.

Перевіряння за вимогами ДСТУ ISO 13909-8 пробовідбірників докладно представлено у роботі [30], де наведено послідовність проведення перевірки й розрахунку та критерії оцінювання результатів перевіряння. Після отримання результатів вимірювань розраховують різниці результатів, одержаних двома методами та стандартний відхил різниць. Математична обробка даних охоплює:

- статистичну процедуру виявлення викидів, яка ґрунтується на критерії максимальної дисперсії Кохрана;
- визначення необхідної кількості вимірювань;
- перевірку незалежності різниць;
- оцінювання необхідної кількості пар;
- статистичний аналіз та тлумачення результатів – перевіряння значущої відмінності від заданого значення максимально допустимої систематичної похибки B ;
- перевіряння значущої відмінності від нуля.

За результатами перевіряння складається протокол, який має містити наступну інформацію: мета перевірки; короткий перелік результатів; опис та технічна специфікація системи пробовідбору та готування проб; характеристика випробуваного палива із зазначенням класу крупності та якості; умови проведення перевірки та задане значення допустимої систематичної похибки B ; таблиця результатів вимірювання; визначення необхідної кількості вимірювання та статистичний аналіз.

Питання щодо відбору проб твердого палива, перевірки на визначення систематичної похибки надано у роботах [3, 31, 32] де авторами розглянуто положення основних стандартів, необхідність та важливість проведення перевірок відповідно до вимог нормативних документів.

Етап відбору та готування проб є найважливішим. Це стосується не лише дослідження якості твердого палива під час добування, збагачення, переробки, використання, а й наукових досліджень властивостей твердого палива, що також охоплює опис відбору проб для дослідження, умови відбору, розміри проб тощо, посилання на нормативні документи за якими виконувався відбір [33, 34, 35, 36, 37].

Висновок

Від ретельності відбору проб, готування аналітичних проб залежить кінцевий результат вимірювання, який може бути знецінено за рахунок помилок під час відбирання проб. На кінцевий результат вимірювання за показниками якості, впливають багато факторів. Це і кваліфікація та досвід персоналу під час вимірювання, застосування засобів вимірювальної техніки заданої точності, реактивів заданої чистоти, наявність необхідного обладнання, умови проведення вимірювання, урахування впливу факторів, що заважають тощо. Це стосується й сировини, що надходить на підприємство, й технологічного контролю якості на всіх етапах виробництва продукції та самої продукції. Одержання найбільш представницької проби дозволяє підвищити точність та оперативність визначення властивостей сировини, що в свою чергу дозволяє своєчасно корегувати технологічний режим з отриманням високоякісного продукту. Це можливо за умови застосування стандартизованих методів та за виконання вимог нормативних документів.

Наразі в Україні, попри прийняття вищенаведених стандартів ISO з різним ступенем відповідності, основними стандартами на відбір та готування проб твердого палива є ДСТУ 4096 та ГСТУ 322-12-3, які розроблено технічними комітетами стандартизації України ТК 92 «Вугілля та продукти його переробки» та ТК 12 «Кокс» відповідно. Водночас у ДСТУ 4096 та ГСТУ 322-12-3 відсутні вимоги щодо точності та систематичної похибки відбирання та готування проб, тому необхідно застосовувати ДСТУ ISO 13909-7 та ДСТУ ISO 13909-8.

Для впровадження стандартів ISO необхідно приймати активну участь в розробці, перевірці, перегляді стандартів ISO на вугілля та кокс, голосувати за проекти у міжнародній стандартизації ISO в рамках ISO/TC 27 «Вугілля та кокс», а також систематично переглядати чинні національні стандарти ISO і за необхідності розробляти та замінювати новими за останніми версіями ISO з відповідним ступенем гармонізації. Наразі роботи у міжнародній стандартизації ISO в рамках

ISO/TC 27 «Вугілля та кокс» постійно проводиться фахівцями ДЕРЖАВНОГО ПІДПРИЄМСТВА «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)». Розробка такої великої кількості документів із постійним додаванням уточнень та доповнень щодо правильності проведення відбирання та готування проб палива веде до вдосконалення цих дуже важливих етапів в проведенні випробувань.

Враховуючи вищенаведене, для отримання достовірних результатів вимірювання якості твердого палива насамперед необхідно отримати представницьку пробу, середній склад якої має відповідати середньому складу всього палива, що випробується, а це можливо лише за додержанням вимог стандартів на відбирання та готування проб, що в свою чергу потребує також проведення робіт зі стандартизації.

Бібліографічний список

1. Саранчук В.І. Основи хімії і фізики горючих копалин : підручник / В.І. Саранчук, М.О. Ільшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – 638 с.

2. Мірошніченко Д.В. Методи контролю якості твердих вуглецевих матеріалів / Д.В. Мірошніченко, І.В. Шульга, Д.Ю. Білець, І.В. Сінкевич. – Харків - Тернопіль: Крок, 2022. – 228 с.

3. Speight J.G. Handbook of Coal Analysis / J.G. Speight Hoboken. – NJ (USA): John Wiley & Sons, Inc, 2015. – 367 p. <https://doi.org/10.1002/9781119037699>.

4. ДСТУ ISO 13909-1:2006 Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 1. Загальний вступ (ISO 13909-1:2001, IDT). – Київ: Держспоживстандарт України, 2009. – 38 с.

5. ДСТУ 3903–99 (ISO 6206–79) Відбір проб. Терміни та визначення. – Київ: Держстандарт України, 2000. – 17 с.

6. ДСТУ ГОСТ 17070:2019 (ГОСТ 17070–2014, IDT) Вугілля. Терміни та визначення. – Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2019. – 20 с.

7. ДСТУ 4096–2002 Вугілля буре, кам'яне, антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторних випробувань (ISO 1988:1975, ISO 5069-1:1983, ISO 5069-2:1983, NEQ). – Київ: Держстандарт України, 2002. – 34 с.

8. ДСТУ ISO 13909-2:2005 Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 2. Вугілля. Відбирання проб з рухомих потоків (ISO 13909-2:2001, IDT). – Київ: Держспоживстандарт України, 2008. – 32 с.

9. ДСТУ ISO 13909-3:2005 Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 3. Вугілля. Відбирання проб з нерухомих партій (ISO

13909-3:2001, IDT). – Київ: Держспоживстандарт України, 2009. – 22 с.

10. ДСТУ ISO 13909-4:2005 Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 4. Вугілля. Готування проб до випробування (ISO 13909-4:2001, IDT). – Київ: Держспоживстандарт України, 2009. – 28 с.

11. ДСТУ ISO 14180:2003 Паливо тверде мінеральне. Настапова щодо відбирання проб з вугільних пластів (ISO 14180:1998, IDT). – Київ: Держспоживстандарт України, 2004. – 20 с.

12. ASTM D 2234/D 2234 M–20 Standard Practice for Collection of a Gross Sample of Coal. ASTM International, 2020. – 7 p.

13. ASTM D7430/D7430M-22 Standard Practice for Mechanical Sampling of Coal. ASTM International, 2023. – 47 p.

14. ASTM D2013/D2013M – 20 Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis. ASTM International, 2024. – 14 p.

15. Довідник коксохіміка. У 6-ти томах. Том 1. Вугілля для коксування. Збагачення вугілля. Підготовка вугілля до коксування / Під заг. ред. Л.М. Борисова, Ю.Г. Шаповалова. – Харків: ВД «Інжсек», 2010. – 536 с.

16. ДСТУ 2401-94 Кокс кам'яновугільний і пековий. Терміни та визначення. – Київ: Держстандарт України, 1994. – 24 с.

17. ДСТУ ISO 13909-5:2021 (ISO 13909-5:2016, IDT) Вугілля кам'яне та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 5. Кокс. Відбирання проб з рухомих потоків. – Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2022. – 25 с.

18. ДСТУ 7610:2014 Вугілля кам'яне та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 6. Кокс. Готування проб до випробування (ISO 13909-6:2001, MOD). – Київ: Мінекономрозвитку України, 2015. – 26 с.

19. ГСТУ 322-12-3-95 Кокс кам'яновугільний, пековий і термоантрацит. Методи відбору і підготовки проб для випробувань. – Мінпром України, 1995. – 21 с.

20. СОУ МПП 75.160-323:2010 Кокс кам'яновугільний та пековий. Правила приймання. – Міністерство промислової політики України, 2010. – 19 с.

21. СОУ 19.1-04851189-001:2012 Устаткування для відбирання та готування проб коксу. Загальні технічні умови і методи випробування. – УНПА «УКРКОКС», 2012. – 37 с.

22. ASTM D346/D346M - 11 (2019) e1 Standard Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis. ASTM International, 2019. – 5 p.

23. Довідник коксохіміка. У 6-ти томах. Том 2. Виробництво коксу / Під заг. ред. В.І. Рудики, Ю. Е. Зингермана. – Харків: ВД «Інжсек», 2014. – 725 с.

24. ДСТУ ISO 13909-7:2006 Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 7. Методи визначення точності відбору, підготовки та

аналізу проб (ISO 13909-7:2001, IDT). – Київ: Держспоживстандарт України, 2009. – 38 с.

25. ДСТУ ISO 13909-8:2008 Вугілля кам'яне, антрацит і кокс. Механізоване відбирання проб. Частина 8. Методи визначення систематичної похибки (ISO 13909-8:2001, IDT). – Київ: Держспоживстандарт України, 2013. – 30 с.

26. ДСТУ ISO 21398:2016 (ISO 21398:2007, IDT) Вугілля кам'яне, антрацит та кокс. Настанова щодо контролю механізованих систем відбирання. – Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2016. – 32 с.

27. ДСТУ 8699:2016 (ISO 18283:2006, MOD; ISO 18283:2006/Cor 1:2009, MOD) Вугілля кам'яне, антрацит і кокс. Відбирання проб вручну. – Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2017. – 67 с.

28. ISO/IEC Guide 99:2007. International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). International Organization for Standardization (ISO) / International Electrotechnical Commission (IEC) – Geneva, 2007. – 92 p.

29. ДСТУ 2681-94 Метрологія. Терміни та визначення. – Київ: Держстандарт України, 1994. – 71 с.

30. Багрова В.В. Важливість стадії відбору в отриманні достовірних результатів при контролі якості твердого палива / В.В. Багрова, Н.М. Голік // Вуглехімічний журнал. – 2020. – № 2. – С. 33-36. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2020-0-2-33-36>.

31. Mahapatra D. A Review on Steam Coal – Sampling & Preparation / D. Mahapatra. // American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics. – 2015. – P. 1-9. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://www.researchgate.net/publication/323797187_A_Review_on_Steam_Coal-Sampling_Preparation.

32. Qian Zhu. Coal sampling and analysis standards. / Qian Zhu // IEA Clean Coal Centre – 2014. – 123 p. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://usea.org/sites/default/files/042014_Coal%20sampling%20and%20analysis%20standards_ccc235.pdf.

33. Wang M. Research on Prediction of Coal Sample Deformation Based on Acoustic-Emission Sensitive Index / M. Wang, J. Zhang, B. Jia, W. Du, Z. Chen, S. Liu // Sustainability. – 2022. – 14. – P.10. <https://doi.org/10.3390/su142214875>.

34. Dou, Y. Quantitative Analysis of Coal Quality by a Portable Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Three Chemometrics Methods / Y. Dou, Q. Wang, S. Wang, X. Shu, M. Ni, Y. Li // Applied Sciences – 2023. – 13(18). – P. 10049. <https://doi.org/10.3390/app131810049>.

35. Liu, Y. Rapid Quantitation of Coal Proximate Analysis by Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy / Y. Liu, D. Wang, X. Ren // Energies. – 2022. – 15(8):2728. <https://doi.org/10.3390/en15082728>.

36. Zhang, X. Coal Ash Content Measurement Based on Pseudo-Dual Energy X-ray Transmission. / X. Zhang, L. Liang, T. Li, J. Tan, X. Liang, G. Xie // Minerals – 2021. – 2021. – Vol. 11. – Iss. 12. – P. 1433. <https://doi.org/10.3390/min11121433>.

37. Rautenbach R. Transformation of inherent and extraneous minerals in feed coals of commercial power stations and their density-separated fractions / R. Rautenbach, R. Matjie, C. Strydom, J. Bunt // Energy Geoscience – 2021. – 2(1). <https://doi.org/10.1016/j.engeos.2020.09.002>.

Рукопис надійшов до редакції 11.01.2025

OVERVIEW OF STANDARDS FOR COAL AND COKE SAMPLING

© N.M. Holik (State Enterprise “Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)”, 7 Vesnina str., Kharkiv, 61023, Ukraine), D.V. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences (National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine (NTU “KhPI”))

The article discusses the main stages of testing solid fuels, in particular hard coal and coke, including sample collection, preparation and examination. The importance of obtaining a representative sample that corresponds to the average composition of the entire fuel and is sufficient in weight for accurate measurements is emphasised. It is determined that the heterogeneity of the composition of solid fuels complicates the process of taking a representative sample, which is critical for the accuracy of research. The main stages of obtaining an analytical sample used to determine the chemical and physical characteristics of fuel are described. Special attention is paid to the importance of compliance with the requirements of standards during sample collection and preparation.

An overview of the main national and international regulations on sampling and preparation of solid

fuels is provided, as well as the scope and key provisions of each standard. The aspects of the importance of the stage of sampling and preparation of solid fuel samples that affect the accuracy of the results of studies of its properties are considered. The main types of samples are listed; requirements for samples, covering the mass and number of spot samples; sampling methods; general requirements for the design of mechanical samplers and sample preparation equipment.

The author analyses a number of current Ukrainian regulatory documents and points out the need for their harmonisation with international standards to improve the accuracy of the sampling process. The aspects of the importance of the stage of sampling and preparation of solid fuel samples that affect the accuracy of the results of studies of its properties are considered. The article considers the requirements for determining the systematic error of testing hard coal, anthracite or coke, the sequence of testing and calculation and the criteria for evaluating the test results are presented.

The necessity of checking mechanical samplers to determine the presence or absence of a systematic sampling error is noted. The importance of participating in international standardisation is highlighted, which allows for continuous improvement of sampling and sample preparation methods.

Keywords: sampling, sample preparation, solid fuel, coal, coal coke, point sample, mechanical sampler, systematic error.

Corresponding author N.M. Golik, e-mail: aisim@ukhin.org.ua

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-1-19-26

Спеціальність 161. УДК 662.74

ОХОРОНА ДОВКІЛЛЯ ТА ПРИНЦИПИ ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ КОКСУ

© О.Л. Борисенко¹, І.В. Шульга², Ю.В. Телешев³

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

Є.І. Котляров⁴

Науково-дослідний центр індустріальних проблем розвитку НАН України, 61166, м. Харків, пров. Інженерний, 11а, 2 пов., Україна

¹ Борисенко Олександр Людвинович, канд. техн. наук, с.н.с., в.о. директора, e-mail: zd@ukhin.org.ua

² Шульга Ігор Володимирович, канд. техн. наук, доц., с.н.с., зав. коксового відділу, e-mail: ko@ukhin.org.ua

³ Телешев Юрій Володимирович, канд. техн. наук, e-mail: 196112juv@gmail.com

⁴ Котляров Євген Іванович, канд. економ. наук, доц., зав. сектору енергетичної безпеки та енергозбереження, e-mail: ekotlarov@i.ua

Наразі значно зростає увага до питань охорони довкілля. Така охорона має бути частиною загальної взаємодії суспільства і природи, що здійснюється в межах біосфери – зовнішньої оболонки Землі, населеної живими істотами. Товщина біосфери не перевищує 20 км та охоплює верхні горизонти літосфери, водний простір, а також приземний шар повітря – тропосферу (8-12 км від поверхні Землі). Ця охорона може бути ефективною лише тоді, коли ці питання у виробничій та побутовій сфері враховує кожна людина. За невиконання цієї необхідної умови біосфера забруднюється великою кількістю шкідливих речовин, в тому числі ксенобіотиками, які відсутні в природі та не можуть бути знешкоджені природним шляхом. Утворення відходів є невідворотним наслідком людської діяльності, оскільки існування безвідходних технологій протирічить фундаментальним законами природи, зокрема, першим та другим початками термодинаміки. Коксохімічне виробництво характеризується значною кількістю різноманітних відходів, частка яких сягає 0,1 % від маси переробленої шихти. Їх знешкодження є складною та важливою науково-технічною проблемою. Серед усіх можливих способів поводження з відходами найефективнішим є їх утилізація шляхом використання для отримання товарної продукції. При цьому кількість введених до шихти відходів

має забезпечувати зміну якості коксу, газу та хімічних продуктів коксування з шихти з добавками відходів у порівнянні з шихтою без добавок, як правило, у межах помилки визначення відповідних показників або принаймні дозволяти отримання продукції у відповідності з діючими нормативно-технічними документами. Згідно з цими принципами нами були виконані дослідно-промислові роботи з утилізації у складі шихти низки найбільш великотонажних відходів коксохімічного виробництва.

Ключові слова: охорона довкілля, коксохімічне виробництво, великотонажні відходи, управління, утилізація, кам'яновугільна шихта, товарна продукція, якість.

Автор для листування О.Л. Борисенко, e-mail: zd@ukhin.org.ua

Метою дослідження є обґрунтування можливості створення маловідходної технології виробництва коксу. Завданням, що вирішується на даному етапі дослідження, є аналіз основних принципів охорони довкілля та розробка на цій основі рекомендацій щодо використання вторинних сировинних ресурсів, утворюваних за виробництва коксу.

Сучасний етап розвитку цивілізації характеризується значним підвищенням уваги до проблем взаємодії людства з оточуючим його середовищем [1]. Топологічно ця взаємодія відбувається у зовнішніх оболонках Землі та певним чином у ближньому космосі. Фізична географія виділяє три складові зовнішньої оболонки Землі – тверду, рідку та газоподібну, відповідно *літосферу*, *гідросферу* та *атмосферу* [2]. В першій половині ХХ ст. великий український вчений, засновник та перший Президент Національної Академії наук України В.І. Вернадський ввів у науковий обіг ще одну земну оболонку – *біосферу* – зовнішню оболонку Землі, область розповсюдження життя, що містить в собі всі живі організми, а також все неживе середовище їх існування. Вичерпна характеристика біосфери дана В.І. Вернадським в його книзі «Роздуми натураліста» [3]: «Земна оболонка, біосфера, що обіймає всю земну кулю, має різко відокремлені розміри; значною мірою вона зумовлена існуванням у ній живої речовини – нею *заселена*. Між її закосною неживою частиною, її закосними природними тілами та живими речовинами, що її заселяють, йде безперервний матеріальний та енергетичний обмін, що матеріально виражається в русі атомів, викликаним живою речовиною. Цей обмін з плином часу виражається закономірно змінюваною *рівновагою*, що безперервно прагне до стійкості. Вона пронизує всю біосферу, і цей *біогенний струм атомів* значною мірою її створює...».

Товщина біосфери не перевищує 18-22 км та охоплює всю гідросферу, верхні горизонти літосфери, а також приземний шар повітря – *тропосферу* (8-12 км від поверхні Землі). На висоті 12-35 км розташована *стратосфера*, у верхньому шарі якої має місце підвищений вміст трьохатомного кисню O_3 (озону), що виконує функцію поглинання квантів інфрачервоного та ультрафіолетового випромінювання:



Озоновий шар знаходиться в стратосфері на висоті 15-35 км. Він захищає біосферу від згубної дії ультрафіолетових променів. На висоті 50-80 км знаходиться проміжний шар – *мезосфера*, відділена від стратосфери т.зв. «мезопаузою», а вище висоти ≈ 80 км – шар, в межах якого під впливом сонячного випромінювання з озону, парів води, оксидів азоту, діоксиду вуглецю утворюються негативні та позитивно заряджені іони:



Цей шар носить назву *іоносфери* та сягає висоти 600 км.

Всю сукупність живих організмів, що входять до складу біосфери, називають *біотою*.

В клітинах зелених рослин (т.зв. «продуцентів») відбувається *фотосинтез* – процес утворення органічної речовини із закосної неживої матерії під впливом сонячної енергії, що перетворюється на енергію хімічних зв'язків, наприклад:



В подальшому створені продуцентами органічні речовини використовуються іншими організмами – консументами (які переробляють створені органічні речовини) та редуцентами (що розкладають ці речовини, повертаючи їх до неживої природи), створюючи т.зв. «харчові ланцюги».

Необхідною умовою існування та розвитку людського суспільства є *природокористування*, тобто система взаємовідносин людства з природою, що виникає в процесі практичної діяльності людей та розвивається у відповідності з характером історичних, соціальних та географічних умов. На кожному наступному етапі розвитку цивілізації виникають нові форми природокорис-

тування, пов'язані з науково-технічним прогресом, який супроводжується зростаючим *техногенезом*, тобто процесом зміни природних комплексів під впливом діяльності людини, перш за все виробничої. Узагальнюючі точку зору, викладену в [4], можна дійти висновку, що взаємодія суспільства та природи повинна відповідати наступним принципам – табл. 1.

Таблиця 1

Основні принципи взаємодії людства з природою

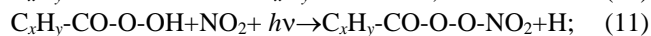
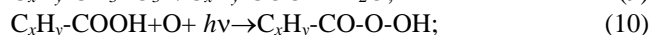
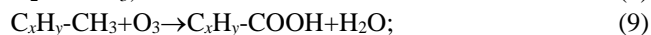
Принцип	Сутність
Екологічність взаємодії	За сучасних умов охороняти природу означає вміло, відповідально, професійно, грамотно користуватись її ресурсами та системами
Відсутність негативного впливу на природокористування за розвитку цивілізації	Науково-технічний прогрес нині та в майбутньому в принципі не протирічить невичерпному та екологічно безпечному природокористуванню і це – єдина реальна умова вирішення як ресурсних, так і екологічних проблем
Суспільна значущість	Охорона довкілля є загальносуспільною проблемою, оскільки кожна людина охороняє (або ні) довкілля не лише в своїй виробничій діяльності, а й у побуті

Сучасне людство не могло б існувати без *хімізації* – широкого та свідомого розвитку і впровадження хімічних процесів в національному господарстві, в різноманітних галузях науки і техніки з метою поліпшення продуктивних сил та підвищення матеріального і культурного рівня життя суспільства. Однак за використання сировини в хіміко-технологічних, паливно-енергетичних та інших процесах відбувається її трансформація, причому згідно із законом збереження маси речовини за хімічних реакцій, що є наслідком фундаментального закону природи – першого початку термодинаміки (закону збереження енергії), окрім потрібних людині цільових продуктів утворюються і – відходи, тобто хімічні речовини та матеріали, які не знаходять свого використання і в тій чи іншій мірі дисипуються (розсіюються) в довкіллі в твердому, рідкому або газоподібному стані. Такі речовини, зазвичай, не «вписуються» до природних процесів біологічного кругообігу речовин та вступають у протиріччя з «відпрацьованими» еволюцією хімічними перетвореннями речовини в живих організмах. Тому вони виявляються небезпечними для здоров'я людини і супутніх йому тварин і рослин. Їх називають ксенобіотиками (*гр.* ξενος - чужинець, βιοζ - життя).

Природні процеси, в свою чергу, справляють вплив на хімічні речовини, що надходять до біосфери. Один з найхарактерніших прикладів – перетворення оксидів азоту та вуглеводнів у повітрі під впливом ультрафіолетових променів (фотохімічне окиснення) в токсичні речовини згідно з брутто-рівнянням:



Основними стадіями цього процесу є:



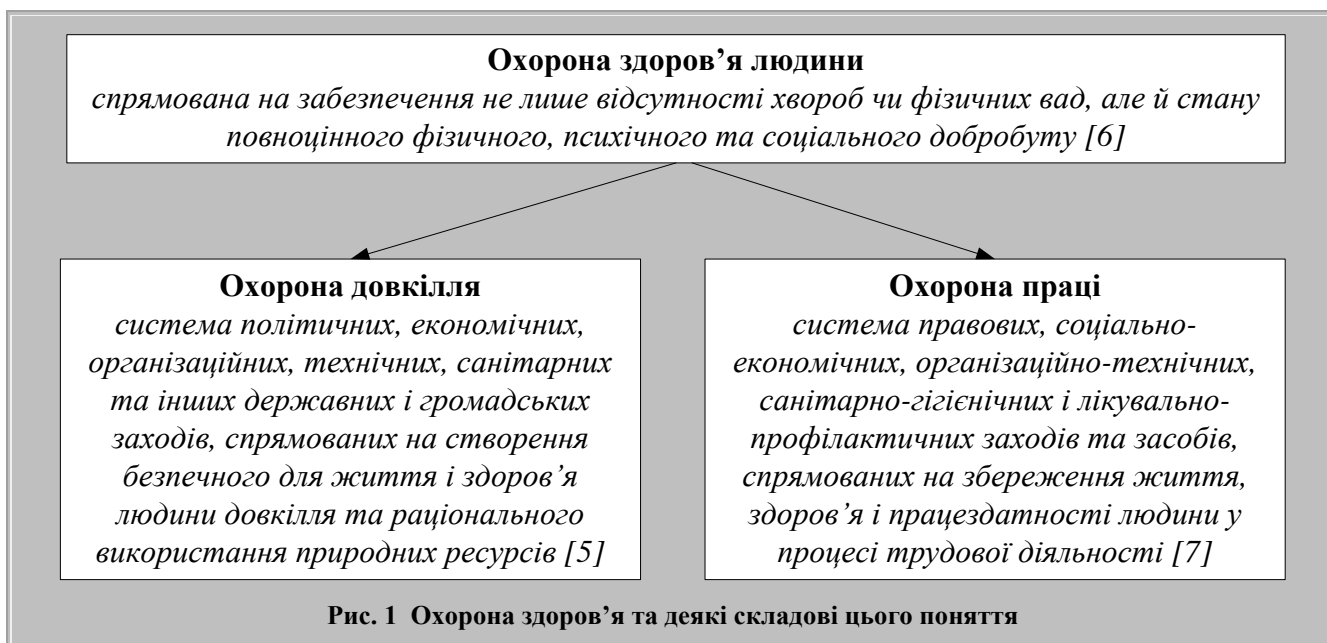
Внаслідок цього утворюються токсичні та небезпечні речовини – пероксіяцетилнітрат $H_3C-CO-O-O-NO_2$ та пероксіпропіонілнітрат $H_3C-CH_2-CO-O-O-NO_2$, які є компонентами *фотохімічного смогу*.

Можна навести ще багато прикладів, як під впливом природних процесів безпечні хімічні речовини перетворюються на хімічно активні небезпечні патогенні речовини. Зокрема, потрапляння у довкілля хімічних елементів, що містяться у використаних акумуляторних батареях – цинку, кадмію, свинцю, літію - призводить до розповсюдження їх у біосфері спочатку з потоками неживої речовини в процесах вивітрювання, з поверхневими водними течіями, потім потрапляння їх у організми-продуценти, подальшої передачі харчовими ланцюгами та в підсумку накопиченню їх в організмах-консументах (в тому числі у людей) та редуцентах. Це призводить до розвитку низки хронічних станів, спричинених отруєнням живих організмів цими хімічними елементами.

З урахуванням цього можна стверджувати, що Охорона природи – це система заходів, що здійснюється з метою збереження, розумного використання і відтворення природних ресурсів. Історично охорона природи розвивалась як система *обмежувальних заходів*, спря-

мованих на збереження цінних природних об'єктів, боротьбу з браконьєрством, створення заповідників та заказників.

В розумінні сучасної цивілізації найвищою цінністю є життя і здоров'я людини, яке може бути забезпечене, окрім суто медичних заходів, передусім наступними складовими – рис. 1.



Саме таке поняття повинно бути пов'язаним з діяльністю будь-якого промислового підприємства, яке перетворює природні ресурси на необхідні людству товари. Як вже зазначалось, безвідходна технологія неможлива в принципі внаслідок дії об'єктивних фундаментальних законів фізики, зокрема, закону збереження енергії. З цього закону опосередковано випливає, що за будь-якого виробництва утворюються відходи, більша або менша частина яких надходить в якості забруднювачів до біосфери. Багато з них чужі живій матерії, токсичні для людини, тварин та рослин. Такі речовини називають ксенобіотиками. З метою профілактики негативних наслідків треба прагнути до обмеження їх надходження у довкілля, причому не взагалі, а у цілком конкретних зонах, де живуть, працюють або відпочивають люди. Такі зони і визначають межі довкілля, що охороняється. Наявність забруднювачів тут не має перевищувати певних величин, які не загрожують здоров'ю людини ані зараз, ані в оглядній перспективі (у т.ч. і для наступних поколінь). Ці величини називають гранично допустимими концентраціями (ГДК) та певним чином розглядають як екологічні стандарти якості довкілля.

Безпосередньо на обрізі випускного пристрою вміст забруднювачів (потужність викиду або скиду M) завжди більша, ніж ГДК. Припускають, що на певній відстані від джерела викиду або скиду забруднювач розсі-

ється (розбавиться) до безпечної концентрації. Географічну зону, в межах якої таке розсіювання має відбуватись, називають *санітарно-захисною*. Але процес розсіювання, незалежно від решти факторів, залежить і від потужності викиду. Тому шляхом спеціальних, певним чином обґрунтованих розрахунків для кожного джерела викиду або скиду та для кожної нормованої речовини (інгредієнту) встановлюється деякий гранично допустимий викид (скид) M такий, щоб за межами санітарно-захисної зони концентрація речовини не перевищувала гранично-допустимої.

В планетарному масштабі Земля є відкритою системою, що сприймає сонячну енергію, трансформує її та обмінюється речовиною та енергією із довкіллям. Така трансформація і обмін здійснюються за рахунок дії біологічних і соціальних чинників. Соціальний обмін речовин відрізняється від біологічного наявністю волюнтарного організуючого початку, можливістю свідомої регуляції та контролю процесів. Разом з тим, оскільки суспільство також є частиною природи, належить їй, то соціальний обмін речовин можна розглядати як частковий випадок загального кругообігу речовини та потоку енергії в межах Землі і прилеглого космічного простору. Для задоволення своїх потреб суспільство використовує різноманітні *природні ресурси*, класифікацію яких наведено на рис. 2.



Для перетворення енергії, отримання необхідної продукції людина знаходить, видобуває та переміщує до місць переробки необхідні природні ресурси, залучаючи їх до *ресурсного циклу* [9], під яким розуміють сукупність перетворень та просторових переміщень певної речовини або групи речовин на всіх етапах їх використання людиною, у т.ч. виявлення, підготовку до експлуатації, вилучення з природного середовища, переробку, використання та повернення у природу, яка відбувається в межах суспільної ланки загального кругообігу даних речовин на Землі.

Частка соціального обміну речовин та енергії в загальному кругообігу зростає дуже швидко, причому у великих промислових центрах цей вид обміну речовин стає основним. Для забезпечення такого обміну речовин суспільство створило ряд спеціалізованих систем, що відрізняються за функціональним призначенням та впливу на довкілля – табл. 2.

На підставі цих загальнотеоретичних підходів до охорони довкілля можна сформулювати основні принципи поводження з відходами будь-якого промислового підприємства. Згідно зі ст. 1 Закону України «Про управління відходами» [10] відходами є будь-які речови-

ни, матеріали та предмети, яких їх власник позбувається, має намір або повинен позбутися. При цьому ст. 4 Закону передбачає як першочергові пріоритетні напрямки управління запобігання утворенню відходів та підготовку їх до повторного використання. Через це необхідні способи утилізації відходів, які з урахуванням принципів раціонального природокористування дозволили б звести до мінімуму шкоду, яка наноситься довкіллю за виконання виробничої програми підприємства, а також характеризувались економічністю та дозволяли у максимальному ступені використовувати наявні виробничі фонди.

При розробці принципів поводження з відходами необхідно враховувати принципову неможливість створення повністю безвідходних виробництв. Це пояснюється фундаментальними законами термодинаміки. Перший з них є законом збереження енергії для випадку хімічних процесів, а згідно з другим будь-які процеси здійснюються довільно лише в напрямку збільшення ентропії, тобто неупорядкованості системи. Оскільки повністю впорядкувати будь-який процес неможливо, то і утворення певної кількості відходів є невідворотним [11].

Таблиця 2

Спеціалізовані системи, які забезпечують соціальний обмін речовин та/або енергії

Система	Призначення
Захоплювальна	Забезпечує видобуток ресурсів
Перероблювальна	Переведення видобутих ресурсів у форму, доступну для споживання суспільством
Видільна	Позбавлення від відходів перших двох систем
Транспортна	Переміщення видобутих ресурсів та продуктів їх переробки

У якості об'єкта дослідження обране сучасне коксохімічне виробництво яке є складним технологічним комплексом різноманітних процесів та апаратів і значної кількості матеріальних та енергетичних потоків [12] і, відповідно, широкою номенклатурою відходів, що утворюються, та їх значною кількістю, що сягає $\geq 0,1$ % від маси шихти, яка переробляється.

Протягом останніх десятиріч фахівці підприємств та організацій коксохімічної підгалузі за вирішення питань, пов'язаних з видаленням, відновленням чи утилізацією відходів, керувались результатами досліджень, виконаних в 60-70-х рр. ХХ ст. в ДП «УХІН» під керівництвом Г.І. Папкова, С.Н. Лазоріна та В.І. Литвиненка. Основні отримані результати, безумовно, зберегли свою актуальність і досі. Однак суттєві зміни в роботі коксохімічних виробництв, пов'язані із зміною сировинної бази, подовженням періодів коксування та посиленням вимог до охорони довкілля, призвели до значних змін кількості та асортименту відходів, а також можливих напрямків їх утилізації. На перший план постала проблема комплексної утилізації відходів. Ця проблема актуальна для всіх індустріальних та постіндустріальних країн. Так, Агенція з охорони довкілля США ще 1991 р. запропонувала розглядати виробництво коксу як небезпечне та поставити під контроль низку

відходів, утворених за коксування, а також вловлювання та переробки хімічних продуктів [13]. Останні утворюються головним чином за переробки кам'яновугільної смоли та сирого бензолу. Пропозиція надійшла після виявлення в цих продуктах значних концентрацій канцерогенних, тератогенних (таких, що негативно впливають на репродуктивну функцію) речовин, а також речовин, що справляють хронічний токсичний вплив.

Вуглекоксові та хімічні цехи коксохімічного виробництва суттєво різняться за кількістю і номенклатурою утворених відходів. Перші характеризуються значною кількістю неорганізованих викидів пилу за перевантаження і транспортування вугілля, шихти та коксу, а також за операцій завантаження-видачі коксових печей. В останньому випадку відбуваються також неорганізовані викиди коксового газу та хімічних продуктів коксування. Частина викидів (перш за все пилових) трансформується в організовані за допомогою аспіраційних систем, установок бездимного завантаження шихти та безпилової видачі коксу [14]. Вловлюваний при цьому пил, як правило, утилізується в тих самих цехах: вугільний додають до шихти, а коксовий – до коксового дрібняку (товарного продукту) або також (за належної підготовки) до вугільної шихти.

Таблиця 3

Асортимент відходів, що утворюються при очищенні коксового газу

Цех	Відходи, що утворюються в виробничому процесі
Цех вловлювання хімічних продуктів коксування	Фуси кам'яновугільні
	Смоли та оливи біохімічної установки
	Полімери бензолного відділення
	Суміш смоли кам'яновугільної із шихтою від прибирання проливів на території підприємства
	Кисла смолка сульфатного відділення
	Відходи від пропарювання газопроводів
	Шлам від чищення цистерн та хімічної апаратури
	Нафталін з котлованів та градирень
Цех очищення коксового газу від сірководню	Продукти переробки відпрацьованої хордової насадки
	Відпрацьований поглинальний розчин
	Некондиційна продукція тощо

Безперервність технологічних процесів в хімічних цехах визначає організований характер більшості викидів шкідливих речовин, що дозволяє їх локалізувати та створює умови для наступної утилізації. При цьому виробничі відходи характеризуються великим різноманіттям властивостей. Головними з них (найбільш типовими) за обробки коксового газу є наступні – табл. 3.

Слід зазначити, що для деяких коксохімічних підприємств цей перелік значно ширший внаслідок наявності в їх складі цехів переробки хімічних продуктів коксування (кам'яновугільної смоли та сирого бензолу).

Основні вимоги до видалення та/або утилізації відходів визначені Правилами технічної експлуатації коксохімічних підприємств (далі - ПТЕ) [15]. На підставі п. п. 7.3 та 24.23 ПТЕ-2017 вуглепідготовчий цех здійснює приймання за встановленою технологічним регламентом номенклатурою відходів або їх підготовлених сумішей для подачі до вугільної шихти з метою їх утилізації або знешкоджування в коксових печах. У відповідності з п. п. 24.22 та 24.24 ПТЕ-2017 кількісний і якісний склад утворюваних відходів виробництва та відходів, що надходять на установи з їх утилізації та знешкодження, встановлюється нормативами (інструкціями, регламентами), затвердженими головним інженером підприємства (коксохімічного виробництва).

Головні принципи використання відходів у виробничі коксу зводяться, на нашу думку, до наступного:

1. За використання в складі шихти вторинних сировинних ресурсів, як і в будь-якому іншому випадку, для забезпечення ефективної спікливості шихти кількість утворюваних нею рідкорухливих продуктів має відповідати величині змочуваної цими продуктами поверхні [12]. Згідно з цим слід враховувати властивості вторинних продуктів, що подаються до складу шихти. Якщо вторинні продукти рідкі (смоли, оливи тощо), то це збільшує кількість рідкорухливих продуктів, та, отже, вимагає більшої величини змочуваної поверхні, що досягається тоншим подрібненням компонентів шихти, в першу чергу слабкоспікливих. Навпаки, якщо в складі шихти використовуються тверді вторинні продукти (наприклад, коксовий дрібняк за його додавання в шихту з метою отримання грубішого та міцнішого коксу, зокрема, для потреб ливарного виробництва), то це вимагає збільшення спікливості шихти та кількості утворюваних нею рідкорухливих продуктів.

2. Гранична кількість відходів, що вводиться до шихти, має забезпечувати зміну якості коксу, газу та хімічних продуктів з шихти з добавками відходів у порівнянні з шихтою без добавок, як правило, в межах помилки визначення відповідних показників.

3. За неможливості виконання вимоги попереднього пункту кількість введених до шихти відходів має забезпечувати отримання продукції у відповідності з діючими

нормативно-технічними документами згідно п. 24.25 ПТЕ-2017.

У відповідності з цими принципами нами були виконані дослідно-промислові дослідження з утилізації у складі шихти низки найбільш великотонажних відходів коксохімічного виробництва, які показали можливість випуску продукції без зниження її якості та при незначних змінах асортименту валового коксу.

Висновки

1. Наразі значно зростає увага до питань охорони довкілля, яка має бути частиною загальної взаємодії суспільства і природи, що здійснюється в межах біосфери – зовнішньої оболонки Землі, населеної живими істотами.

2. Охорона довкілля є ефективною лише тоді, коли ці питання у виробничій та побутовій сфері враховує кожна людина. Якщо цього не відбувається, біосфера забруднюється великою кількістю шкідливих речовин, в тому числі ксенобіотиків, які відсутні в природі та не можуть бути знешкоджені природним шляхом.

3. Утворення відходів є невідворотним наслідком людської діяльності, оскільки існування безвідходних технологій заборонене фундаментальними законами природи, зокрема, першим та другим початками термодинаміки.

4. Коксохімічне виробництво характеризується значною кількістю різноманітних відходів, кількість яких сягає 0,1 % від маси переробленої шихти. 5. Серед усіх можливих способів поводження з відходами найефективнішим є їх утилізація шляхом використання для отримання товарної продукції.

6. За утилізації кількість введених до шихти відходів має забезпечувати зміну якості коксу, газу та хімічних продуктів з шихти з добавками відходів у порівнянні з шихтою без добавок, як правило, в межах помилки визначення відповідних показників або принаймні отримання продукції у відповідності з діючими нормативно-технічними документами.

Бібліографічний список

1. **Крисоватий А.І.** Циркулярна політика управління відходами / **А.І. Крисоватий, Р.Є. Зварич, І.Я. Зварич.** – Тернопіль: ЗУНУ, 2023. – 458 с.

2. **Вішнікіна Л.П.** Фізична географія материків та океанів / **Л.П. Вішнікіна, О.А. Федій.** – Полтава: ПНПУ, 2019. – 200 с.

3. **Вернадський В.І.** Праці з історії, філософії та організації науки. – К.: Фенікс, 2012. – 658 с..

4. **Сінкевич І.В.** Екологія підприємств галузі / **І.В. Сінкевич, І.В. Шульга, А.Б. Григоров.** – Харків: НТУ ХПІ, 2011. – 80 с.

5. Шемученко Ю.С. Охорона довкілля / Ю.С. Шемученко / Енциклопедія Сучасної України. – К.: Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2022. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://esu.com.ua/article-77294>.
6. Якобчук А.В. Основи медичної валеології / А.В. Якобчук, О.Г. Курик. – К.: Ліра-К, 2017. – 244 с.
7. Закон України «Про охорону праці» № 2694-ХП від 14.10.1992 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2694-12#Text>.
8. Кизим М.О. Техніко-економічні засади створення підгалузі з виробництва рідкого синтетичного палива в Україні / М.О. Кизим, В.Є. Хаустова, В.В. Шпівлевський [та ін.]. – Харків: ФОП Лібуркіна Л.М., 2022. – 212 с.
9. Шпівлевський О.В. Види ресурсних циклів і принципи їх моделювання / Матеріали Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції «Конкурентоспроможність та інновації: проблеми науки та практики», м. Харків, 22 листопада 2024 року. – С. 954-956.
10. Закон України «Про управління відходами» № 2320-IX від 20.06.2022 (Чинна редакція від 10.10.2024 № 4017-IX) / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2320-20#Text>
11. Жуковина О.В. Промислова екологія / О.В. Жуковина, І.В. Шульга. – Харків: НФАУ – Золоті сторінки, 2004. – 144 с.
12. Шульга І.В. Основи технології коксування вугілля / І.В. Шульга, Д.В. Мирошниченко, О.В. Богдаєнська. Харків – Тернопіль, НТУ «ХПІ» – Видавництво «Крок», 2022. – 120 с.
13. Coke byproducts are now hazards // Chemical Engineering. – 1991. – V. 98. – № 9. – P. 480.
14. Шульга І.В. Устаткування підприємств з переробки твердих горючих копалин / І.В. Шульга, Д.В. Мирошниченко. – Харків – Тернопіль: Крок, 2022. – 209 с.
15. ПТЕ-2017 Правила технічної експлуатації коксохімічних підприємств. – Харків: ДП ГИПРОКОКС, 2018. – 274 с.

Рукопис надійшов до редакції 22.01.2025

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-1-19-26

Specialty 161. UDC 662.74

ENVIRONMENTAL PROTECTION AND PRINCIPLES OF WASTE UTILISATION IN COKE PRODUCTION

© O.L. Borysenko Ph.D. in technical sciences, I.V. Shulga, Ph.D. in technical sciences, Yu.V. Teleshev, Ph.D. in technical sciences (State Enterprise “Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry (UKHIN)”, 7 Vesnina str., Kharkiv, 61023, Ukraine), E.I. Kotlyarov, Ph.D. in economics (Scientific Research Centre for Industrial Problems of Development of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1a Inzhenernyi lane, Kharkiv, 61166, Ukraine)

Today, attention to environmental protection is growing significantly. Such protection should be part of the overall interaction between society and nature, which takes place within the biosphere, the outer shell of the Earth inhabited by living beings. The thickness of the biosphere is less than 20 km and covers the upper horizons of the lithosphere, water, and the surface layer of air - the troposphere (8-12 km from the Earth's surface). This protection can only be effective if everyone takes these issues into account in their production and everyday lives. If this prerequisite is not met, the biosphere is polluted with a large number of harmful substances, including xenobiotics, which are not found in nature and cannot be neutralised naturally. Waste generation is an inevitable consequence of human activity, as the existence of waste-free technologies contradicts the fundamental laws of nature, in particular, the first and second principles of thermodynamics. Coke production is characterised by a significant amount of various wastes, which account for 0.1% of the processed charge weight. Their disposal is a complex and important scientific and technical problem. Among all possible ways of waste management, the most efficient is its utilisation by using it to produce marketable products. The amount of waste added to the charge should ensure that the quality of coke, gas and coking chemicals from the charge with waste additives changes compared to the charge without additives, usually within the error of determining the relevant indicators, or at least allow for the production of products in accordance with applicable regulatory and technical documents. In accordance with these principles, we have carried out pilot works on the utilisation of a number of the largest coke production wastes in the charge.

Keywords: environmental protection, coke production, bulky waste, management, utilisation, coal charge, commercial products, quality.

Corresponding author O.L. Borysenko, e-mail: zd@ukhin.org.ua

АНАЛІЗ ТЕОРЕТИЧНИХ ЗАСАД І ПРАКТИЧНИХ РІШЕНЬ З ОЧИЩЕННЯ КОКСОВОГО ГАЗУ ВІД ДОМІШОК ПІД ТИСКОМ© С.О. Кравченко¹, М.О. Соловійов², А.А. Конарев³, Н.Ф. Мораліна⁴*ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «ДЕРЖАВНИЙ ІНСТИТУТ ПО ПРОЕКТУВАННЮ ПІДПРИЄМСТВ КОКСОХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ» (ДП «ГИПРОКОКС»), 61002, м. Харків, вул. Сумська 60, Україна*¹ Кравченко Сергій Олександрович, канд. техн. наук, в.о. директора – головний інженер, e-mail: main@giprokoks.com² Соловійов Михайло Олексійович, канд. техн. наук, головний технолог, e-mail: solovjov.gpk.ua@gmail.com³ Конарев Андрій Анатолійович, нач. хімічного відділу, e-mail: ho.gpk.ua@gmail.com⁴ Мораліна Наталія Федорівна, головний технолог хімічного відділу, e-mail: ho.gpk.ua@gmail.com

У статті виконано аналіз теоретичних основ та практичних рішень щодо очищення коксового газу від домішок під тиском. Показано, що збільшення тиску є доволі потужним чинником інтенсифікації процесів уловлювання сірководню, ціаністого водню, нафталіну і бензолних вуглеводнів, покращуючи очищення газу. Але, на сьогоднішній момент, процеси очищення коксового газу від домішок під тиском вивчені недостатньо, мають вибірковий характер щодо відношення до якогось окремого забруднюючого компонента, часто не враховують економічну складову стосовно порівняння економічних переваг капітальних і поточних витрат, тощо. Тому подальше вивчення процесів очищення коксового газу від домішок під тиском, пошук оптимальних технологічних рішень, використання відповідного прогресивного обладнання є необхідним завданням розвитку технологій перероблення коксового газу.

Наведено приклади практичної реалізації технічних та технологічних рішень щодо очищення коксового газу під підвищеним тиском. Вказано основні принципи підбору обладнання для компримування коксового газу. Показано, що очищення коксового газу під тиском може сприяти зниженню операційних та капітальних витрат.

Зокрема, наведено принципові технологічні схеми та показники технологічного режиму одно- та двоступінчастого очищення коксового газу від нафталіну під тиском; детально розглянуто промисловий процес уловлювання сірководню з коксового газу насиченою аміаком водою під тиском.

Результати попереднього аналізу, виконаного ДП «ГИПРОКОКС», проказують, що очищення газу під підвищеним тиском є високорентабельним на установках великої одиначної потужності, оснащених відцентровими компресорами і особливо у разі використання газотурбінного приводу. Зазначено, що ДП «ГИПРОКОКС» розроблено нові технічні рішення щодо очищення коксового газу від домішок під підвищеним тиском.

Ключові слова: коксохімічне виробництво, коксовий газ, домішки, очищення, нафталін, амоніак, сірководень, вловлювання, ефективність, підвищений тиск, компримування, компресори.

Автор для листування М.С. Соловійов, e-mail: solovjov.gpk.ua@gmail.com

Отримання нової продукції перероблення коксового газу (водню, побутового палива, метанолу, електроенергії, тощо) викликає необхідність вивчення різних схем підготовки газу та його очищення від шкідливих домішок. З іншого боку, економія вторинних енергоресурсів і скорочення викидів парникових газів диктують необхідність вивчення технологій перероблення надлишкового коксового газу. У свою чергу, надлишок коксового газу від великих підприємств може використовуватися як паливо на електростанціях, сировина для синтезу аміаку, аліфатичних спиртів, для вдування в доменну піч замість природного газу, для виділення водню і використання його як моторного палива та ін. Усі ці напрями передбачають різну міру вилучення шкідливих домішок. У зв'язку з цим виникає необхідність розроблення технологічних схем підготовки коксового газу залежно від напрямів подальшого використання. Під час розроблення технічних рішень з підготовки газів слід керуватися принципами необхідності і достатності очищення газу від домішок, економічної ефективності, зокрема й мінімізації витрат, дотримання екологічної безпеки процесів.

Відомо, що збільшення тиску є доволі потужним чинником інтенсифікації процесів уловлювання сірководню, ціаністого водню, нафталіну і бензолних вуглеводнів, покращуючи очищення газу. Але, на сьогоднішній момент, процеси очищення коксового газу від домішок під тиском вивчені недостатньо, мають вибірковий характер щодо відношення до якогось окремого забруднюючого компонента, часто не враховують економічну складову стосовно порівняння економічних переваг капітальних і поточних витрат, тощо. Тому подальше вивчення процесів очищення коксового газу від домішок під тиском, пошук оптимальних технологічних рішень, використання відповідного прогресивного обладнання є необхідним завданням розвитку технологій перероблення коксового газу.

Наразі на переважній більшості коксохімічних підприємств уловлювання продуктів коксування і очищення прямого коксового газу від небажаних домішок здійснюється під тиском, близьким до атмосферного. Водночас практично усі відділення перероблення коксового газу працюють під тиском, що трохи перевищує атмосферний, а усі рішення по відділенням оброблення газу відповідають цим умовам.

Розглянемо деякі аспекти уловлювання окремих домішок коксового газу під тиском, близьким до атмосферного, а також під підвищеним тиском.

Усі найзастосованіші засоби уловлювання аміаку з коксового газу здійснюються під тиском, наближеним до атмосферного. У процесах вловлювання аміаку моноамонійфосфатом швидкість абсорбції аміаку лімітується тільки дифузією в газовій фазі, тоді як швидкість сорбції гірше розчинних у воді сірководню і, особливо, діоксиду вуглецю значною мірою залежить від дифузії в рідкій фазі. Збільшення концентрації фосфатного аніона в розчині також істотно зменшує швидкість абсорбції кислих компонентів [1]. Підвищення тиску газу з метою інтенсифікації процесу уловлювання аміаку може розглядатися з погляду отримання концентрованих аміачних розчинів для уловлювання сірководню під тиском методом селективного короточасного промивання (аміачною водою).

Уловлювання бензолних вуглеводнів з газу поглинальною оливою є фізичним процесом абсорбції, що полягає в розчиненні парів бензолних вуглеводнів оливою під час їх контактування. Цей процес відбувається за умови, коли парціальний тиск парів бензолних вуглеводнів в газі є вищим за їх тиск над поглинальною оливою. Різниця цих тисків є рушійною силою процесу абсорбції. Нині тривають спроби інтенсифікувати процеси уловлювання бензолних вуглеводнів, які лімітуються опором масопередачі з боку газової фази. Для цього запропоновано

встановлювати газові вентилятори. Їхня робота сприяє оновленню поверхні масопередачі та покращує контакт оливи та газу [2]. Такі рішення свідчать про доцільність заходів, спрямованих на інтенсифікацію процесів масопередачі, що протікають під час очищення коксового газу саме з боку газової фази. Це призводить до підвищення інтенсивності практично всіх застосовуваних процесів вилучення компонентів, що містяться в коксовому газі в невисоких концентраціях. Парціальний тиск парів бензолних вуглеводнів в коксовому газі над поглинальною оливою знаходиться в прямій залежності від концентрації їх в газі та оливі. Отже, для того, щоб інтенсифікувати процес уловлювання, необхідно забезпечити високий вміст бензолних вуглеводнів в газі та мінімальний їх вміст в поглинальній оливі, або збільшити тиск коксового газу.

У разі підвищення загального тиску газу росте парціальний тиск бензолних вуглеводнів, що сприяє збільшенню швидкості абсорбції і зростанню поглинання їх оливою, тобто підвищення тиску є одним з методів інтенсифікації процесу уловлювання.

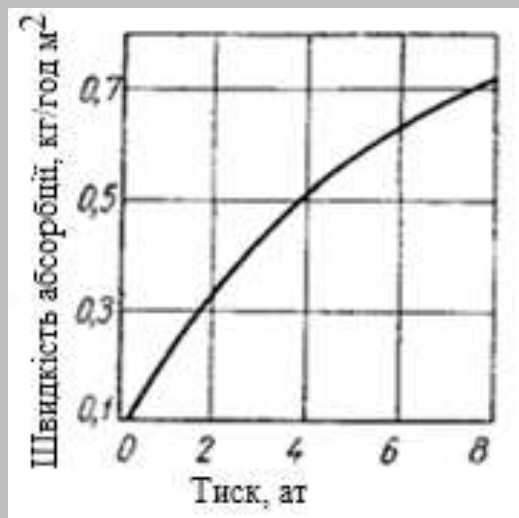


Рис. 1 Залежність швидкості абсорбції від тиску

Застосуванню підвищеного тиску під час уловлювання бензолних вуглеводнів приділялася найбільша увага. Проведення процесів абсорбції під тиском дозволяє зменшити кількість циркулюючого в установках поглиначі і пов'язані з його обробкою експлуатаційні витрати, а також зменшити об'єм апаратури і капітальні витрати під час будівництва. Під час абсорбції бензолних вуглеводнів з коксового газу під тиском умови процесу значно змінюються, зважаючи на графік (рис. 1). Пропорційно підвищенню

тиску зростає вміст бензольних вуглеводнів в газі, і, згідно з законом Генрі, *рівноважна концентрація* цих продуктів в поглинальній оливі також зростає [3].



Рис. 2 Залежність витрати поглиначної оливи від тиску в абсорбері

Згідно з законом Генрі, за постійної температури розчинність газу в рідині (виражена його ваговою концентрацією) прямо пропорційна концентрації компонента у газі над розчином:

$$Y = CX, \quad (1)$$

де Y – концентрація бензольних вуглеводнів у коксовому газі, $г/м^3$; C – константа Генрі, X – рівноважна концентрація парів бензолу над поглинальною оливою.

За законом Рауля концентрація бензольних вуглеводнів у оливі пропорційна пружності парів бензольних вуглеводнів, а парціальний тиск компонента збільшується пропорційно загальному тиску газу, і відповідно збільшується швидкість процесу, а також швидкість досягнення рівноваги в системі завдяки зростанню рушійної сили процесу. За звичайних умов вміст бензольних вуглеводнів в поглинальній оливі складає 2,5 %, але вже під тиском 0,8 МПа (8 атм) – 1,2 МПа (12 атм) відповідно 16 – 20 %. Таким чином, під час уловлювання бензольних вуглеводнів під тиском процес абсорбції значно інтенсифікується. Внаслідок чого різко знижується норма витрати поглиначної оливи (рис. 2), де вказана залежність рівноважної концентрації (1) і витрати поглиначної оливи (2) від тиску в абсорбері (витрата поглиначної оливи у разі нормального тиску прийнята рівною 1).

Але тут треба враховувати те, що за умови зменшення кількості оливи, що подається в насадні апарати, знижується щільність зрошування, внаслідок чого може не забезпечуватися достатня змочуваність насадки поглиначем. Тому, під час абсорбції бензольних вуглеводнів під тиском, треба або враховувати інші розміри абсорберу, або застосовувати не насадні, а тарілчасті абсорбери барботажного типу.

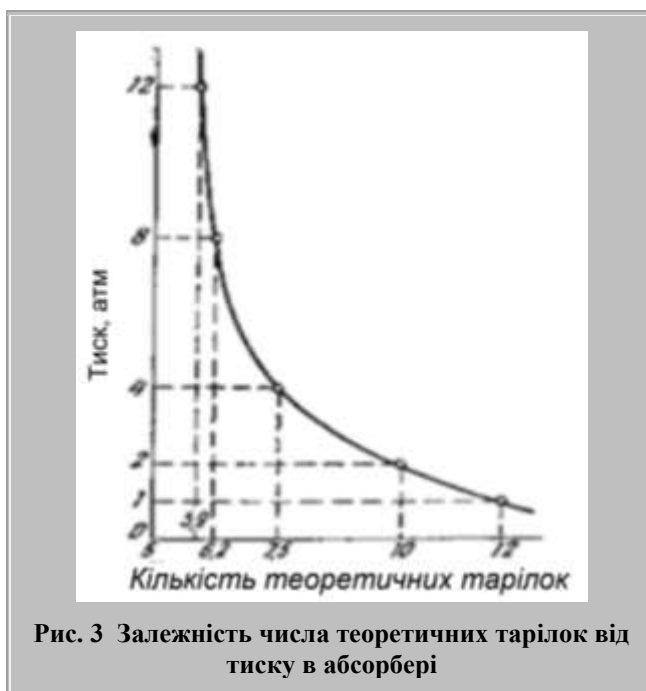


Рис. 3 Залежність числа теоретичних тарілок від тиску в абсорбері

На рис. 3 представлено графік залежності кількості теоретичних тарілок від тиску в абсорбері. За умови тиску газу 10 атм для ефективного уловлювання бензольних вуглеводнів потрібно 6 теоретичних тарілок, що відповідає приблизно 15 фактичним тарілкам.

Підвищення тиску за тих самих температур збільшує долю компонентів газу, що переходять в конденсат, як завдяки власне конденсації, так і в результаті розчинення в конденсаті. Зниження температури абсорбції значно зменшує пружність парів над конденсатом (чи абсорбентом) і також збільшує повноту конденсації або міру уловлювання. Ефективне поєднання факторів підвищення тиску і пониження температури представлено в табл. 1.

ДП «ГИПРОКОКС» виконано розрахунок і встановлено оптимальні розміри тарілчастого апарату для уловлювання бензольних вуглеводнів під підвищеним тиском.

Таблиця 1

Вплив температури, тиску на конденсацію бензольних вуглеводнів з газу

Тиск, МПа	Температура початку конденсації з вмістом 30 г бензолу на 1 м ³ газу, °С	Температури, за яких кінцевий вміст бензолу зменшується до 0,5-1 г/м ³ , °С	
		1 г/м ³	0,5 г/м ³
0,1	-17	-52	-57
0,2	-8	-45	-51
0,5	+6	-36	-43
0,8	+14	-32	-38
1,2	+22	-29	-34
1,5	+28	-26	-32

Вміст нафталіну в коксовому газі змінюється у міру проходження через апаратуру цеху уловлювання. Через високу леткість нафталіну за атмосферного тиску тільки частина нафталіну конденсується разом з кам'яновугільною смолою, але доволі значна кількість у вигляді парів або аерозолу потрапляє у відділення уловлювання сирого бензолу. Третина цієї кількості виділяється в кінцевих холодильниках відділення уловлювання сирого бензолу, а більше 40 % абсорбується поглинальною оливою спільно з сирим бензолом.

Під час уловлювання бензолу з газу уловлюється частина нафталіну. До бензольних скрубєрів газ підходить вже з вмістом нафталіну, що відповідає температурі його насичення, тобто не більше 0,9 г/м³ за температури газу не вище 30 °С. У бензольних скрубєрах частина нафталіну переходить в поглинальну оливу, розчиняючись в ній. Вміст нафталіну в газі, що виходить з бензольних скрубєрів, залежить від температури уловлювання і концентрації нафталіну в поглинальній оливі. Цей чинник пов'язаний із особливостями технологічної схеми, устаткування і режиму дистиляції бензолу з поглинальної оливи, а також із типом вживаного поглинача. У зв'язку з цим, в деяких випадках проводять спільне уловлювання бензолових вуглеводнів і нафталіну, а потім останній виводять з оливи в процесі дистиляції.

Застосування компримування для ефективного вилучення нафталіну з коксового газу може бути застосоване на різних стадіях процесу уловлювання продуктів коксування. Очищення коксового газу від нафталіну під тиском на початку газового тракту характеризується значним підвищенням концентрації нафталіну і вологи в газі, зниженням його об'єму і збільшенням питомої витрати поглинача. Охолодження газу у такому разі супроводжується конденсацією і виділенням в газопроводах нафталіну і вологи [4]. Охолодження газу після кожного ступеня стискання повинно відповідати температурі насичення газу нафталіном, щоб уникнути зміщення точки роси і винесення нафталіну в аерозольному стані з газом. Промивання оливою охолодженого газу, що містить

багато нафталіну і вологи в аерозольному стані, може призвести до утворення водосмоляної емульсії і порушення нормальної роботи установки. Для уникнення вказаних порушень достатньо ефективно застосування нафталін-розчинювальних олив з досить низькою в'язкістю, таких як солярна олива, тетралін, спеціальна антраценова олива, що не містить нафталіну.

Підвищення тиску до 8-20 атм дозволяє різко інтенсифікувати процеси уловлювання усіх хімічних продуктів коксування, які впливають на процес уловлювання бензольних вуглеводнів. Повною мірою це відноситься і до процесів абсорбції нафталіну з коксового газу. У разі незмінного значення рушійної сили процесу, виявляється можливим збільшення концентрації компонента в рідкій фазі і, отже, значне зменшення об'єму абсорбенту (поглинача) і скорочення витрат на перекачування, нагрівання і охолодження останнього з розрахунку на вироблюваний продукт майже пропорційно збільшенню тиску абсорбції. Це справедливо для процесів, заснованих на фізичній абсорбції.

Для фізичної абсорбції сірководню (уловлювання водою) характерна порівняно мала розчинність газів в рідинах під низькими тисками. Це обумовлює підвищену витрату поглинального розчину і енергії на очищення газів. Відповідно до закону Рауля розчинність газів лінійно зростає зі збільшенням тиску. Під підвищених тисках (3 МПа і більше) розчинність газів може зростати на 10-30 % швидше [5].

Вміст поглинаючого компонента в абсорбенті, що надходить в абсорбер, постійний і залежить також від умов десорбції. Це означає, що під час постійного значення рушійної сили, існує залежність $P_1 - y_1 = P_2 - y_2$ або $y_2 / y_1 = P_1 / P_2$, якщо $P_2 > P_1$, то мольна часткова концентрація компонента в очищеному газі (y) за тієї самої температури зменшуватиметься пропорційно збільшенню тиску. Тому, наприклад, вакуум-карбонатне сіркоочищення, що забезпечує при атмосферному тиску скорочення вмісту сірководню до 1,0-1,5 г/м³, дозволяє при 0,8-1,2 МПа зменшувати його до 0,01-0,02 г/дм³. Очищення коксового газу від

сірководню в круговому процесі не дає такого значного поліпшення техніко-економічних показників процесу (окрім аміачного сіркоочищення), але все-таки на 10-20 % мас. збільшує сіркоємність розчину і забезпечує в один ступінь повне видалення сірководню з коксового газу. На підставі практичного досвіду роботи установок поташного сіркоочищення під тиском встановлено, що збільшення тиску підвищує міру уловлювання сірководню. Проте підвищення його понад 1,0 МПа на ступінь видалення сірководню вже не впливає. Практично були досягнуті результати очищення від 18-20 г/нм³ до 0,02-0,1 г/нм³ [6].

Для очищення коксового газу від сірководню під тиском також застосовувалися розчини карбонату натрію. На одній з установок очищення коксового газу під тиском, сірководень уловлювали в двох включених паралельно абсорберах содово-поташевим розчином. Водночас початковий вміст сірководню в коксовому газі дорівнював 20 г/нм³, а залишковий вміст сірководню в очищеному коксовому газі складав 0,2-0,3 г/нм³.

Розглянемо деякі аспекти застосування компримування в схемах уловлювання хімічних продуктів під підвищеним тиском. Технологічні схеми промислових установок уловлювання під тиском дещо відрізняються від установок для уловлювання хімічних продуктів за звичайних умов. Під час уловлювання бензольних вуглеводнів з коксового газу під тиском зазвичай комплексно проводяться й інші технологічні процеси (наприклад, осушення газу тощо). Залежно від напрямку і подальшого використання газу, необхідності його тонкого очищення від домішок, існують відмінності технологічних рішень (схем) в частині застосування процесу стискування (компримування) на певних стадіях уловлювання.

Ефективним є компримування коксового газу на початку газового потоку у тому випадку, якщо тиск використовують для інтенсифікації процесів уловлювання хімічних продуктів коксування і одночасного рішення проблем тонкого очищення газу в один ступінь до кондицій, необхідних для подальшого кваліфікованого використання газу: для синтезу аміаку, в якості відновлювального газу, тощо. За такої умови різко зменшуються виробничі площі, об'єм і металоємність устаткування. Скорочуються викиди в довкілля. Збільшується вихід хімічної продукції внаслідок глибшого її виділення в порівнянні з традиційними способами уловлювання без застосування тиску.

Наприклад, концерном «THYSSENKRUPP INDUSTRIALS SOLUTIONS AG» розроблений спосіб очищення коксового газу, де нафталін, а так само аміак

і сірководень, видаляється із стисненого коксового газу на початку газового тракту [7]. Цей спосіб обробки коксового газу, що має переваги в порівнянні з раніше вживаними способами і устаткуванням, полягає в ефективному пригніченні небажаної конденсації нафталіну і оптимізації ефективності очищення компримованого газу.

Є технічні рішення, коли стискуванню піддають газ у кінці газового тракту після попереднього очищення його за звичайною технологією. Потім доочистку газу до необхідних кондицій (наприклад, коксового газу для синтезу) здійснюють під тиском. У цьому випадку усі досить значні витрати на доочистку перекладаються на собівартість газу [4].

Видалення нафталіну з коксового газу є дуже важливою технологічною задачею, тому схеми уловлювання нафталіну, зокрема й під підвищеним тиском, набувають особливого значення. Розглянемо деякі варіанти подібних схем.

Газ, стиснений на початку газового потоку (після первинного охолодження і електрофільтрів), очищають від нафталіну за двома принципово різними схемами – з промиванням у дві чи в одну ступень.

Схему одноступінчастого очищення коксового газу від нафталіну під тиском надано на рис. 4.

Газ з компресора з температурою близько 95 °С надходить через барботер в нижню частину нафталінопромивача, заповнену розчинником (краще за все – тетраліном). Водночас незначна частина нафталіну з газу потрапляє в поглинальну оливу, частина якої переходить в газоподібний стан, а температура газу знижується до 90 °С. Захоплені газом краплі розчинника повертаються назад через краплевідбійник. Верхня частина нафталінопромивача є двоступінчастим холодильником. На першому ступені газ охолоджується водою до температури 25-30 °С, за такої умови велика частина нафталіну і розчинника виділяється в рідкому вигляді і відводиться в сепаратор. У другому ступені газ охолоджується рідким аміаком приблизно до 5 °С, за такої умови з нього видаляються залишки розчинника, нафталіну і волога, які надходять в сепаратор. Рідкий аміак надходить з холодильної машини в секцію глибокого охолодження, звідти – в розділову ємність, а потім в наступну секцію і знову повертається в розділову ємність. Газоподібний аміак повертається в холодильну машину. У сепараторі розчинник відділяється від води. Остання через конденсаційний горщик виводиться в каналізацію, а розчинник повертається в нижню частину нафталінопромивача. Після насичення розчинника нафталін виводиться з апарату.

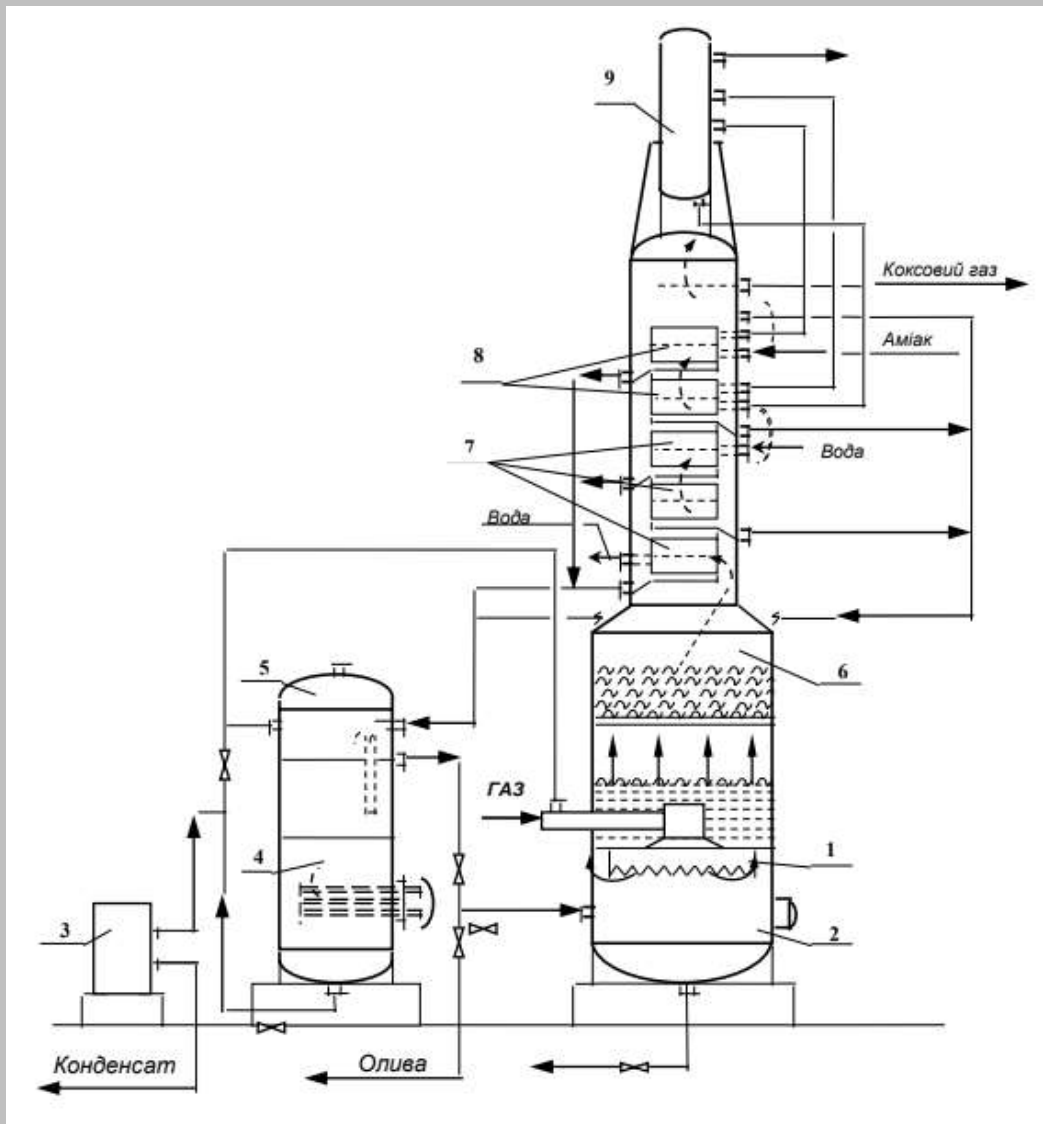


Рис. 4 Схема одноступінчастого очищення коксового газу від нафталіну під тиском
 1 – барботер нафталінопромивача; 2 – нижня частина нафталінопромивача; 3 – конденсаційний горщик;
 4 – нагрівач; 5 – сепаратор; 6 – краплевідбійник; 7 – секція попереднього охолодження; 8 – секція глибокого охолодження; 9 – розділова ємність

Принципову схему очищення коксового газу від нафталіну під тиском з двоступінчастим промиванням наведено на рис. 5.

Компримований газ надходить до холодильника, де охолоджується до температури близької до конденсації нафталіну з газу, після чого поступає в промивач I ступеня, зрошуваний олією з промивача II ступеня. Частково очищений від нафталіну газ охолоджується в трубчастому холодильнику до температури зовнішнього повітря і надходить до газоосушувача, де

осушується розчином хлористого кальцію щільністю $1,4 \text{ г/м}^3$. Потім газ проходить промивач II ступеня, де зрошується свіжою олією. Олива, що виходить з промивача I ступеня, насичена нафталіном і частково бензолними вуглеводнями, потрапляє на регенерацію. Розчин хлористого кальцію безперервно виводиться з газоосушувача у відповідній кількості на випарну установку, завдяки чому підтримується необхідна його концентрація.

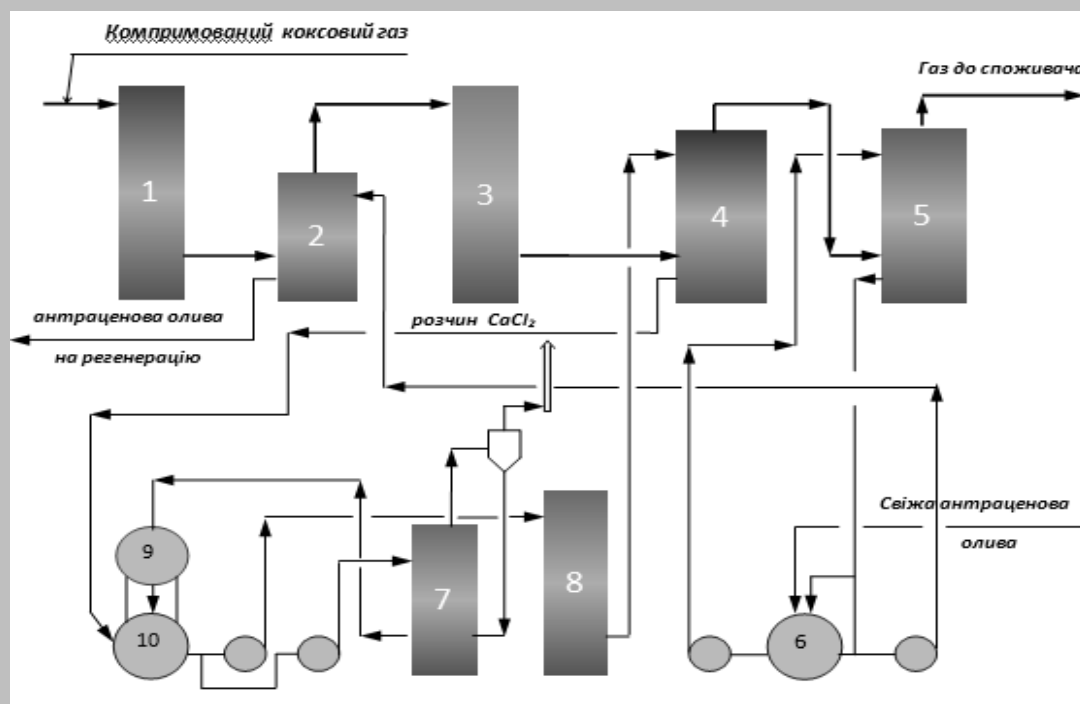


Рис. 5 Принципова схема двоступінчастого очищення коксового газу від нафталіну
 1,3 – трубчасті газові холодильники відповідно до першої і другої ступенів; 2,5 – промивачі першої і другої ступенів; 4 – газоосушувач; 6 – збірка антраценової оливи; 7 – холодильник розчину; 8 – випарник; 9 – збірка концентрованої розчину; 10 – циркуляційна збірка

Розглянемо схему промислової установки для уловлювання сірководню з коксового газу насиченою аміаком водою під тиском.

Принципово схеми аміачного сіркоочищення за умови нормального і підвищеного тиску мало відрізняються. Очищення коксового газу від аміаку здійснюється безпосередньо при видаленні сірководню. Установа уловлювання сірководню з коксового газу у разі нормального тиску (близького до атмосферного) розміщується після газодувки і кінцевого холодильника, перед аміачним скруберам. Потім очищений від сірководню і аміаку коксовий газ спрямовується відразу до бензольного скрубера. Під час очищення під тиском розташування установки уловлювання сірководню та аміаку з коксового газу передбачається за кінцевим холодильником після компресора.

Схема промислової установки для уловлювання сірководню з коксового газу циркулюючою аміачною водою під тиском 0,8-1,0 МПа виглядає так: охолоджений в первинних холодильниках і звільнений від смоли в електрофільтрі коксовий газ компресором подається через холодильники в двоступінчастий скрубер, де очищується на 95-99,5 % від сірководню і повністю від аміаку, а потім потрапляє до бензольного

скрубера. У першому ступені скрубера поглиначем сірководню слугує розбризкуваний 4-6 % аміачний розчин. Для уловлювання сірководню використовується безнасадковий скрубер. Другий ступінь забезпечений ковпачковими тарілками. Слабко концентрований розчин аміаку з другого ступеня, що містить невелику кількість сірководню і двоокису вуглецю, спрямовується в газозбірник. Аміачний розчин з першого ступеня, насичений сірководнем, вуглекислотою і ціаністим воднем, потрапляє в дисоціатор. Регенований розчин через теплообмінник і холодильник подається на зрошення першого ступеня скрубера. У холодильниках після компресора випадає конденсат, що містить 10-15 % аміаку, який після вилучення нафталіну і бензольних вуглеводнів може частково додаватися до циркулюючого поглинача для поповнення деяких втрат аміаку або використовуватися самостійно як товарний продукт.

Перевагами цієї схеми є:

- висока міра очищення від сірководню і повне уловлювання аміаку;
- наявність одного двоступінчастого апарату для видалення сірководню і аміаку;

– незначна витрата пари на приготування аміачного розчину тому, що використовується конденсат з 10-15 % аміаку;

– менша витрата металу на апаратуру і менша потрібна площа.

Глибокого (95-99,5 %) очищення газу від сірководню можна досягнути за рахунок роботи під тиском завдяки більш високим концентраціям аміаку в поглинальному розчині. Основним недоліком такого методу є висока витрата енергії на стискування коксового газу до необхідного тиску.

З вищенаведеного можна зробити принциповий висновок, що уловлювання сірководню під тиском є ефективним методом і має багато переваг.

Для очищення коксового газу від домішок під тиском повинно застосовуватися відповідне обладнання. Основним видом подібного обладнання є компресори. Стискування коксового газу пов'язане з великими енерговитратами, що залежать від обраної конструкції компресорів і в кількості рівнів (ступенів) стиснення газу до заданого кінцевого тиску. Конструктивно, незалежно від стискуваних газів і робочих параметрів розрізняють наступні типи компресорів:

– об'ємної дії – поршневі, мембранні, спіральні, гвинтові, роторно-пластинчасті, рідиннокільцеві, троходні, з частковим внутрішнім стискуванням;

– динамічної дії – відцентрові, осьові, вихрові і динамічні.

Конструктивно *відцентрові* компресори поділяються на одно- та багатоступінчасті, з одностороннім і двостороннім входом, одновальні і багатовальні; за типом робочих коліс – на закриті, напіввідкриті і відкриті; за розташуванням коліс відносно один одного – на односпрямовані і протилежно спрямовані. Це швидкохідні машини з сухим стискуванням.

На компресорах високого тиску з *великою кількістю рівнів стиснення* часто використовуються поршні подвійної дії, що дозволяють значно спростити конструкцію поршневого компресора. Для їх зменшення на колінчастому валу встановлюються противаги. Для збільшення плавності роботи компресора використовується маховик.

Традиційно *гвинтовий* компресор складається з двох гвинтових роторів (також існують одnogвинтові компресори). Розрізняють компресори безоливні («сухі»), з мокрим стискуванням і оливнонаповнені компресори – залежно від кількості оливи (безпосередньо у порожнину стискування упорскують мастило). Також гвинтові компресори поділяються за профілем гвинтових пар на асиметричні та симетричні. Гвинтові компресори урівноважені, не мають клапанів і мертвого об'єму, і мають примусовий газорозподіл за допомогою вікон. У промисловості гвинтові

компресори зайняли міцне місце, як джерело стислого повітря загальнопромислового призначення в діапазоні тиску від 4 до 15 атм і продуктивністю від 4 до 500 м³/хв. Для підвищення терміну служби гвинтових компресорів в умовах корозійної дії сірководню, ціану і аміаку ряд вузлів, зокрема ротори, виконують з хромонікелевої сталі. Решта частин компресорів, а також матеріалопроводи виготовляються із звичайної вуглецевої сталі. Серед компаній з найбільшим досвідом та з найцікавішими рішеннями у сфері гвинтового компресоробудування можна відзначити «Atlascopco», «Kaeser», «Gardnerdenver», «Compair», «Bitzer», «Sulair».

Гвинтові компресори характеризуються відносно високою продуктивністю і компактністю. Продуктивність «сухих» машин на цей час досягає 50-100 тис. м³/год за умови рівня стиснення в одному ступені 3-4. Компресори сухого стиснення подають газ, не забруднений оливою.

Вибір типу компресора, здатного успішно стискати (як на кінці, так і на початку газового тракту) один з найлегших газів, таких як коксовий газ, ускладнюється тим, що останній містить значну кількість механічних домішок у вигляді частинок смоли, вугільного пилу, нафталіну, води, частина з котрих легко полімеризується (за підвищеної температури і тиску) та важкі ненасичені і ароматичні сполуки, які здатні утворювати відкладення вуглецю в порожнинах стиснення.

Результати багатьох досліджень показали принципову можливість ефективного стиснення сирого коксового газу на початку газового тракту за допомогою оливозаповнених машин, а також вдосконаленої системи відстою від шламу. Компресори встановлюють після нагнітачів у разі розділення газового потоку і передавання його різним споживачам, коли стискують лише задалегідь очищений від більшої частини сірководню, бензолу і нафталіну газ під тиском, близьким до атмосферного, з метою доочистки до певних вимог для передачі в мережі далекого газопостачання.

Гвинтові компресори «сухого» типу застосовувалися після кінцевих газових холодильників для стиснення очищеного і напівочищеного коксового газу на коксохімічних заводах Німеччини та на коксохімічному виробництві металургійного заводу в Роуркела (Індія). Вміст домішок в газі, г/м³: NH₃ – 0,018; H₂S – 2,25; HCN – 0,8; нафталіну – 0,06; оливного туману – 0,018.

Експлуатація газопідвищувальних установок показала, що для запобігання утворенню осаду в циліндрах компресорів потрібне ретельне очищення газу від смолистих речовин до залишкового вмісту < 0,04-0,05 г/м³.

Ефективним засобом боротьби з осадам на поршнях є вприскування в циліндри оливи, які розчинюють пекоподібні речовини, або вживання оливозаповнених гвинтових компресорів. Гвинтові компресори сухого типу успішно застосовувалися на коксохімічних підприємствах Німеччини і Індії для стиснення очищеного і напівочищеного газу.

Попередній аналіз та розрахунки, виконані ДП «ГИПРОКОКС», проказують, що очищення газу під підвищеним тиском є високорентабельним на установках великої одиничної потужності, оснащених відцентровими компресорами і особливо у разі використання газотурбінного приводу. Якщо коксовий газ підлягає стисненню для передавання його в мережу далекого газопостачання або для використання в якості хімічної сировини, то в цьому випадку технічно доцільно уловлювати більшу частину хімічних продуктів, зокрема й бензольних вуглеводнів, нафталіну та смоли із стисненого газу.

Абсорбція під тиском є економічно вигідною, якщо в подальшому коксовий газ використовується з підвищеним тиском для транспортування в міжміську мережу газопостачання, фракційної конденсації газу з виділенням водню або в доменних печах. Якщо кінцевому споживачеві не потрібен газ з підвищеним тиском, то можливі різні варіанти використання надлишкового тиску газу, які добре освоєні в металургії, нафтопереробній та газовій промисловості і передбачають скидання тиску газу через турбіну з виробленням водночас енергії (детандування газу).

Для уловлювання хімічних продуктів з коксового газу під підвищеним тиском необхідні конструктивні удосконалення обладнання, зокрема його окремих конструктивних елементів. Таким рішенням може стати застосування комбінованих скрубберів для видалення нафталіну, аміаку, сірководню, тощо. Доцільно встановлювати двоступінчате промивання газу водою перед компресорами для запобігання нагароутворення, що викликається винесенням кам'яновугільної оливи і поглинального розчину сіркоочищення перед ступенями стискування. Цей метод може застосовуватися, наприклад, в схемах уловлювання хімічних продуктів з газу під тиском для віддаленої газопередачі.

Висновки

Проведений аналіз теоретичних засад і практичних умов можливих схем уловлювання компонентів з коксового газу під тиском дозволяє зробити такі висновки:

1. Процеси уловлювання за різних умов тиску і температури показують можливість значного збільшення повноти уловлювання компонентів з газу у разі збільшення тиску в системі.

2. Вибір основних технічних рішень та схеми очищення коксового газу залежить від подальшого його вживання і економічної доцільності процесів.

3. Під час абсорбції бензольних вуглеводнів з коксового газу під тиском скорочується кількість циркулюючої в системі поглинальної оливи, що суттєво знижує витрату енергії та розміри апаратів у відділенні уловлювання та дистиляції насиченої поглинальної оливи.

4. Компримування газу тільки з метою інтенсифікації процесу уловлювання пов'язано з досить великими енергетичними витратами на компресію газу, що може негативно впливати на собівартість отриманих продуктів. Проте, якщо для стискування газу застосовувати оливозаповнені гвинтові компресори і використовувати енергію стискування, то уловлювання продуктів коксування під тиском може бути економічно доцільним, незалежно від умов подальшого використання газу.

5. З підвищенням тиску в системі з'являється можливість істотно скоротити капітальні витрати на устаткування завдяки зменшенню питомого об'єму апаратури і різко понизити кількість поглинальної оливи, що знаходиться в циклі уловлювання бензольних вуглеводнів, а також витрату поглинального розчину під час уловлювання сірководню. Два останні чинники особливо важливі за великої кількості газу в одному потоці (до 100 тис. м³/год і вище).

6. ДП «ГИПРОКОКС» розроблено низку технічних рішень з очищення коксового газу від домішок під підвищеним тиском.

Бібліографічний список

1. Valera-Medina A. Ammonia From Steelworks / Valera-Medina A, Roldan A. / In book: Sustainable Ammonia Production. – Springer, 2020. – P. 69-80. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-35106-9_4.

2. Pat. CN201598272U Benzol scrubbing system / Li Dexin, Wang Anxiang, Wang Qinglin / HENAN PROVINCE SHUNCHENG GROUP COAL COKE CO Ltd.; 2009-12-01; Priority to CN2009202768212U / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://patents.google.com/patent/CN201598272U/en?q=CN201598272U>.

3. Лазорін С.М. Виробництво сирого бензолу / С.Н. Лазорін, Є.Г. Стеценко. – Київ: Техніка, 1969. – 221 с.

4. Пастернак О.О. Удосконалення технології охолодження коксового газу дисперсними смоло-водо-конденсатними сумішами / О.О. Пастернак / Дис. на здобуття наук. ступ. канд. техн. наук., спец. 05.17.07. – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів – Харків: ДП «УХІН», 2018. – 175 с. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу:

https://www.ukhin.org.ua/images/file/dis_pasternak_o_o.pdf
f.

5. **Гребенюк О.Ф.** Уловлювання хімічних продуктів коксування. Ч. 1 / **О.Ф. Гребенюк, В.І. Коробчанський, Г.А. Власов, С.І. Кауфман.** – Донецьк: Східний Видавничий Дім, 2002. – 228 с.

6. Довідник коксохіміка. Т. 3. Уловлювання та переробка хімічних продуктів коксування. [Під заг. ред. д.т.н. **Ковальова Є.Т.**]. – Харків: Видавничий Дім «ІНЖЕК», 2009. – 432 с.

7. WO/2016/066558 - Reduction of Naphtalene in Coke Oven Gas / H. Thielert, U. Poth, N. Brinc, D. Scheckreiter / THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG; 23.10.2015; Priority Data 10 2014 221 952.3 28.10.2014 DE / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://patentscope.wipo.int/search/en/WO2016066558>.

Рукопис надійшов до редакції 07.10.2024

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-1-27-36

Specialty 161. U.D.C. 697.942

ANALYSIS OF THEORETICAL PRINCIPLES AND PRACTICAL SOLUTIONS FOR COKE OVEN GAS PURIFICATION FROM IMPURITIES UNDER PRESSURE

© **S.O. Kravchenko**, Ph.D. in technical sciences, **M.O. Solovyov**, Ph.D. in technical sciences, **A.A. Konarev**, **N.F. Moralina** (STATE ENTERPRISE "STATE INSTITUTE FOR DESIGNING ENTERPRISES OF COKE OVEN AND BY-PRODUCT PLANTS" (SE "GIPROKOKS"), 60 Sumska str., Kharkiv, 61002, Ukraine)

The article analyses the theoretical foundations and practical solutions for the purification of coke oven gas from impurities under pressure. It is shown that increasing pressure is a rather powerful factor in intensifying the processes of hydrogen sulfide, hydrogen cyanide, naphthalene and benzene hydrocarbons recovery, improving gas purification. However, at the moment, the processes of coke gas purification from impurities under pressure have been studied insufficiently, are selective in relation to a particular pollutant component, often do not take into account the economic component in terms of comparing the economic benefits of capital and operating costs, etc. Therefore, further study of the processes of coke oven gas purification from impurities under pressure, search for optimal technological solutions, and use of appropriate advanced equipment is a necessary task for the development of coke oven gas processing technologies.

Examples of practical implementation of technical and technological solutions for coke oven gas cleaning under elevated pressure are given. The basic principles of selection of equipment for coke gas compression are indicated. It is shown that coke oven gas cleaning under pressure can help reduce operating and capital costs. In particular, the paper presents the basic flow diagrams and indicators of the technological mode of one- and two-stage purification of coke oven gas from naphthalene under pressure; the industrial process of hydrogen sulphide recovery from coke oven gas with ammonia-saturated water under pressure is considered in detail.

The results of the preliminary analysis performed by "SE GIPROKOKS" show that gas purification under elevated pressure is highly profitable at large unit capacity plants equipped with centrifugal compressors and especially when using a gas turbine drive. It is noted that "SE GIPROKOKS" has developed new technical solutions for cleaning coke oven gas from impurities under elevated pressure.

Keywords: coke production, coke oven gas, impurities, purification, naphthalene, ammonia, hydrogen sulphide, capture, efficiency, high pressure, compression, compressors.

Corresponding author M.S. Solovyov, e-mail: solovjov.gpk.ua@gmail.com

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-1-36-46

Спеціальність 161. УДК 621.893:677.075.5

СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ У ВИРОБНИЦТВІ І ЗАСТОСУВАННІ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ПІДПРИЄМСТВАХ НАФТОПЕРЕРОБНОЇ ТА КОКСОХІМІЧНОЇ ГАЛУЗІ УКРАЇНИ

© **Б.К. Артищенко**¹, **А.Б. Григоров**²

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

¹ Артищенко Богдан Костянтинович, аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива (КТПНГТП), e-mail: artyshchenkobogdan@gmail.com

² Григоров Андрій Борисович, докт. техн. наук, проф., проф. КТПНГТП, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

В статті представлено результати аналізу сучасних тенденцій в сфері виробництва та застосування конструкційних матеріалів на підприємствах нафтопереробної та коксохімічної промисловості України. Визначено, що найбільш перспективними матеріалами виступають неметалеві композиційні матеріали, вироби з котрих мають низку суттєвих переваг (висока стійкість до дії агресивних середовищ, менша вага, відносна простота виробництва, монтажу і використання та значною менша вартість) у порівнянні з металевими. Наведено класифікації неметалевих конструкційних матеріалів за функціональними властивостями. Це надає змогу сформулювати основні вимоги до компонентів, які складають композиційні матеріали. Встановлено, що підприємства нафтопереробної та коксохімічної галузі України, з огляду на особливості проведення технологічного процесу, мають потребу в хімічностійких конструкційних матеріалах (ХСКМ), які, згідно запропонованої загальної формули, складаються з полімеру, наповнювача, обмаслюючого компоненту, каталізатору (за необхідністю) та барвника. Причому для виробництва ХСКМ запропоновано використовувати вторинну сировину – відходи виробництва та споживання. Такий підхід виступає базою для формування циркуляційної економіки України та здатен значно знизити виробничі витрати та негативне екологічне навантаження на навколишнє середовище. На підставі сформульованих вимог до основних компонентів ХСКМ та їх властивостей, зумовлених визначеними компонентами, запропоновано перелік матеріалів, які можна ефективно використовувати при виробництві ХСКМ. До цих матеріалів в залежності від компоненту в формулі ХСКМ слід віднести: відпрацьовані вироби з поліетиленів (LDPE та HDPE), поліпропілену (PP) та поліетилентерефталат (PET); пісок, природні та відпрацьовані глини, коксовий пил, золошлаки, механічні домішки, будівельне сміття; важкі нафтові залишки, нафтові шлами та кислі гудрони; відпрацьовані змащувальні оливи та пластичні мастила, продукти селективної очистки оливо, некондиційні нафтопродукти.

Ключові слова: композиційні матеріали, хімічна стійкість, нафтопереробна промисловість, коксохімічна промисловість, коксовий пил, нафтові залишки, золошлак, будівельне сміття, механічні домішки.

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

Рівень сучасного розвитку техносфери передбачає виробництво та застосування широкого спектру конструкційних матеріалів, здатних забезпечувати надійність та довговічність конструкцій, що досягається за рахунок високих механічних властивостей і підвищення опірності матеріалу до впливу робочого (агресивного) середовища. Одними з провідних високотехнологічних споживачів високоякісних конструкційних матеріалів є нафтопереробна та коксохімічна промисловість України. В зазначених галузях промисловості конструкційні матеріали повинні забезпечити підвищення безпеки експлуатації заводського обладнання, зниження експлуатаційних витрат, зокрема зниження втрат паливно-мастильних матеріалів і відходів виробництва та пов'язане з цим забруднення навколишнього середовища.

На сьогоднішній день класифікацію конструкційних матеріалів, які використовуються на промислових підприємствах (наприклад, на нафтопереробних та коксохімічних заводах, нафтобазах), можна представити у вигляді структурної схеми, що наведена на рис. 1.

Металеві матеріали представлені, головним чином, чавунами; сталями та сплавами з особливими фізичними властивостями (магнітні та немагнітні сталі та сплави, аморфні сплави, сплави з високим електричним опором, сплави з ефектом пам'яті форми тощо); кольоровими металами та сплавами на їх основі (наприклад, алюміній та сплави на його основі, мідь та сплави на її основі, титан та його сплави, підшипникові сплави та ін.) [1].

Неметалеві матеріали представлені полімерними органічними матеріалами – пластмасами (термореактивними та термопластичними), гумами; композиційними матеріалами з неметалевою матрицею (скло-пластики, вуглепластики, органопластики та ін.); неорганічними матеріалами (скло, ситалі, кераміка) [1, 2].



Рис. 1 Класифікація конструкційних матеріалів

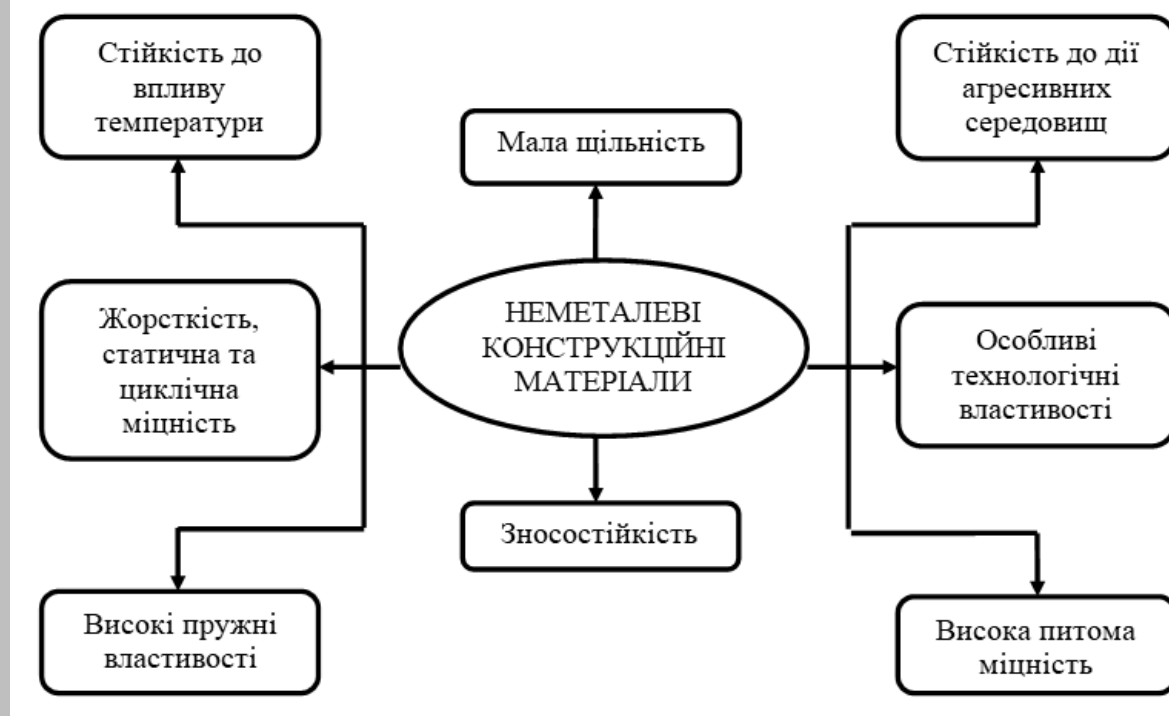


Рис. 2 Класифікація неметалевих конструкційних матеріалів за функціональними властивостями

Спеціальні матеріали – електронні матеріали, матеріали з особливими оптичними властивостями (волоконна оптика, люмінофори), провідникові матеріали, акумулятори [2].

Слід зазначити, що за останнє десятиріччя найбільше поширення у промисловості, зокрема в нафтопереробній та коксохімічній галузях, отримали неметалеві композиційні матеріали, що зумовлено їх високою стійкістю до дії агресивних середовищ, меншою густиною, відносною простотою виробництва, монтажу і

використання та меншою вартістю ніж металеві матеріали [3-5].

Неметалеві матеріали за функціональними властивостями, що зумовлюють сферу їх використання на промислових підприємствах, можна класифікувати, як це надано на рис. 2.

Основними факторами в забезпеченні означених вище функціональних властивостей неметалевих конструкційних матеріалів виступають їх компонентний склад та технологічні особливості виробництва. Задля

формування уявлень про основні тенденції у сфері виробництва і застосування неметалевих конструкційних матеріалів у нафтопереробній та коксохімічній промисловості, з огляду на їх функціональні властивості, необхідно проаналізувати накоплений світовий досвід.

Наразі більшість неметалевих конструкційних матеріалів, які знаходяться на стадії досліджень та виробляються на промислових підприємствах, представлено композиційними матеріалами на основі полімерів. Перспективність таких матеріалів пов'язана, насамперед, з технологічністю самого полімеру, а також з можливістю створення поліфункціональних матеріалів на їх основі, котрі знаходять своє застосування в хімічній промисловості [6], медицині [7], покриттях і мікроелектроніці [8] та будівництві [9].

Запропоновано виробництво композиційних матеріалів на основі термопластичних полімерів, еластомерних полімерів і термореактивних полімерів. Означені матеріали були посилені органічними та/або неорганічними волокнами та створені з використанням різноманітних наповнювачів, таких як органічні, мінеральні та металеві. Отримані композиційні матеріали мають чудові механічні характеристики, високу термічну стійкість, гарну вогнестійкість, високу ударостійкість, найкращу стійкість до стирання, виняткову електричну ізоляцію та гарну жорсткість [8].

Так, в роботі [10] запропоновано розробку нових екологічно чистих композиційних матеріалів, які складаються з такої рослинної сировини як сонова тирса та триметоксисилільований полістирен. Запропоновані композити були створені за різних тисків (5-15 МПа) і температур (473-493 К) та відрізнялися високими механічними властивостями, термостійкістю, екологічною чистотою та низькою водопоглинальною здатністю.

В роботі [11] розглядається перспективність створення нового полімервмісного композиційного матеріалу, який характеризується зменшеною масою, високими механічними властивостями та стійкістю до шкідливих хімічних речовин завдяки використанню у їх складі оксид графену (GO), функціоналізованих вуглецевих нанотрубок (містять функціональні групи -COOH; -NH₂) і полісечовини (реакція поліприєднання між діізоціанатом (NCO-R-NCO) і поліаміном (NH₂-RNH₂)).

Дослідження, представлені в роботі [12], присвячені отриманню зносостійких полімерних композицій широкого спектру застосування. Під час дослідження було встановлено, що критичними факторами, що впливають на зносостійкість композиційних полімервмісних матеріалів виступають власне марки полімеру, форми і розміри наповнювача, технологічності параметри змішування, пресування, спікання та механічна обробки. Високу зносостійкість виробу під час проведення технологічного процесу можна забезпечити своєчасним

регулюванням змішування, режимів пресування та спікання.

Відома робота [13], в якій запропоновано новий клас композиційних матеріалів, призначених для роботи в умовах підвищених навантажень, які розроблені на основі епоксидних зв'язуючих з нітровоими волокнами.

В роботі [14] запропоновано отримання композиту на основі епоксидної смоли з 10 % мікро- та наноцелюлози, метод синтезу наноцелюлози з рослинної сировини та функціоналізації її поверхні клатрохелатним залізом (II). Встановлено, що ефект наповнення мікро- та наноцелюлозою чинить суттєвий вплив на модуль пружності, міцність на стискання і термостійкість епоксидних композитів.

Властивості нанокompозитів на основі поліаніліну проаналізовані в роботі [15]. Встановлено, що термічні властивості, а саме початок термодеструкції макромолекул поліаніліну, в композитних матеріалах залежить від природи каталізатору, теплопровідності природного мінералу та взаємодії між частинками природних мінералів та макромолекулами поліаніліну. А поєднання поліаніліну з природними мінералами призводить в основному до підвищення термічної стійкості поліаніліну в таких композитах. Запропонована у роботі нова концепція передбачає синтез композитних матеріалів – неорганічно-органічної природи – і полягає в наявності в таких матеріалах невеликої кількості (до 10–20 %) електропровідного полімеру, осадженого на поверхню природного мінералу. При цьому виникає можливість створення гібридних композитних матеріалів з відповідними електропровідними, адсорбційними та каталітичними властивостями.

Особливу увагу останніми роками приділено розробці біодеградабельних полімерних композитів. Досить перспективним є напрямком створення стійких полімерних композитів, які утворюються переважно шляхом змішування полімерів, включення невеликих кількостей нанонаповнювачів або завантаження активних інгредієнтів у поєднанні з хімічною функціональністю або спеціальними процедурами виготовлення матеріалів. Означені матеріали можуть бути виготовлені на основі деяких стійких полімерів, що піддаються біологічному розкладанню в умовах компостування (наприклад, PLA і PBS) у природному середовищі (наприклад, PHA і майже всі біополімери) або в живому організмі (наприклад, хітозан, крохмаль, PLA, PGA та PBS) [16].

В роботі [17] розглядалась можливість отримання полімерних композитів, армованих волокнами, отриманими з відновлюваних ресурсів, таких як льон, конопля, джут тощо. Такі матеріали демонструють високі механічні властивості, включаючи високу міцність на розрив і вигідне співвідношення жорсткості до ваги. Це, в остаточному підсумку, робить їх придатними для різноманітного промислового застосування, починаючи

від автомобільної промисловості та закінчуючи будівництвом та виробництвом пакувальних матеріалів.

Відомі полімерні композитні листи, які складаються з наповнювача (піску) і полімеру (поліетилен високої щільності, HDPE) як заміну традиційно використовуваних листів на основі деревного волокна для паперових застосувань. Композитні листи, які пропонується використовувати в поліграфічній промисловості, готуються екструзією з розплаву в змішувачі з подальшим пресуванням [18].

Перспективність використання у нафтовій і газовій промисловості полімерних біокомпозитів, армованих базальтовими та банановими волокнами, досліджувалась у роботі [19]. Здійснено вивчення потенціалу натуральних волокон як армувального матеріалу для полімерних композитних труб, підкреслюючи їх екологічність, здатність до біологічного розкладання та економічну ефективність.

Проаналізувавши інформацію, наведену вище, можна сформулювати наступні положення, які треба враховувати при підборі компонентів та виробництві полімерних композиційних матеріалів:

1. Композиційні полімерні матеріали складаються з високоміцних двох або більше компонентів, які повинні мати певне співвідношення та утворювати міцний, монолітний матеріал.

2. Один із компонентів повинен створювати так звану «матрицю», інший – це наповнювач, а між ними повинна виникати фізико-хімічна взаємодія.

3. В полімерних композиційних матеріалах матриця представлена полімерами (термопластичними або терморезистивними), а наповнювач може бути у вигляді волокон або часток ізометричної та анізотричної форми.

4. Використання термопластів у складі полімерних композиційних матеріалів дає можливість регулювання температурного інтервалу експлуатації матеріалу та інших технологічних властивостей навіть на стадії затвердження.

5. Використання терморезистивних полімерних композиційних матеріалів зумовлює високу пористість полімерної матриці та низьку в'язкість матеріалу. Означені матеріали мають обмежений термін зберігання та повинні проходити термообробку і тому ці матриці мають досить довгий термін формування.

6. Хімічна будова полімерних композиційних матеріалів, а також технологічних прийомів їх виробництва дозволяє регулювати такі характеристики як міцність, жорсткість, рівень робочих температур, стійкість до дії хімічних реагентів.

7. Вводячи наповнювач (ниткоподібні кристали на основі бору, скла, вуглецеві та неорганічні) в полімерну матрицю, виникає можливість створювати композиційні матеріали з вже заданими властивостями, які можливо регулювати.

8. Час затвердження полімерного композиційного матеріалу зумовлюють тепло-фізичні властивості полімеру, які напряму пов'язані з його хімічною будовою.

Причому, на нашу думку, новий тип ХСКМ задля зниження виробничих витрат повинен або частково, або повністю складатися з вторинної сировини – відходів виробництва та споживання. Розширення сировинної бази виробництва за рахунок залучення відходів відповідає меті «Національної Стратегії управління відходами в Україні до 2030 року» від 08.11.17 р. № 820-р, яка спрямована на створення системи управління відходами та створення умов із запобігання їх утворення. Тут також слід зазначити, що в країнах Європейського союзу діє ряд директив з питань управління відходами [20-23]. Вони встановлюють інструменти для охорони довкілля та здоров'я людини шляхом запобігання або зменшення утворення відходів, зменшення негативних наслідків від утворення відходів та поводження з ними шляхом зменшення загальних наслідків використання ресурсів і підвищення ефективності такого використання, що є вкрай важливим для переходу до циркулярної економіки та забезпечення довгострокової конкурентоздатності продукції.

Виробництво ХСКМ на базі вторинної сировини є суттєвим кроком на шляху інтеграційного процесу між Україною та країнами ЄС, бо сприяє гармонізації політики в сфері поводження з відходами, зниження екологічного навантаження на навколишнє середовище, створення замкнутого циклу виробництва та зниження собівартості кінцевого продукту.

Одною з основних проблем в забезпеченні надійної та безпечної експлуатації підприємств нафтопереробної та коксохімічної галузі України є корозійне руйнування технологічного обладнання, внаслідок безперервної або тимчасової негативної дії агресивних середовищ, реагентів, що використовуються у технологічному процесі виробництва.

Основні вимоги до компонентів та властивості ХСКМ, які ними забезпечені, з огляду на надійність і довговічність конструкцій, що експлуатуються на нафтопереробних та коксохімічних підприємствах, можна представити у вигляді структурних схеми, що наведена на рис. 3 і рис. 4, відповідно.

Враховуючи сформульовані вимоги до основних компонентів та готової продукції, запропонуємо загальну формулу нового типу хімічно стійких композиційних матеріалів (ХСКМ), яка має наступний вигляд:

$$\text{ХСКМ} = \text{П} + \text{Н} + \text{ОК} + \text{Б} \quad (1)$$

або

$$\text{ХСКМ} = \text{П} + \text{Н} + \text{ОК} + \text{К} + \text{Б},$$

де П – полімер; Н – наповнювач; ОК – обмаслюючий компонент; К – каталізатор; Б – барвник.

Таким чином, нижче розглянемо характеристику компонентів, які є перспективними, з огляду на забезпечення основних властивостей ХСКМ.

Полімери. Розглядаючи можливість використання полімерів при виробництві ХСКМ, в першу чергу, слід звернути увагу на поліолефіни (поліетилен (LDPE та HDPE), поліпропілен (PP)) та поліетилентерефталат (PET), які характеризуються саме високою стійкістю до дії нафти, нафтопродуктів, нафтових залишків, солей, лугів, кислот. Саме ці матеріали здатні сформувати міцну полімерну матрицю хімічностійкого композиційного матеріалу.

Окрім хімічної стійкості означені полімери володіють ще рядом позитивних властивостей, котрі будуть використані під час формування властивостей полімерного композиційного матеріалу. До цих властивостей можна віднести наступні [24, 25]: низька вартість матеріалу, технологічність, сумісність з різними наповнювачами та активаторами, безпечність при переробці (полімери відносяться до IV класу небезпеки), еластичність і досить висока жорсткість, стійкість до низьких температур (витримує до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$), стійкість до перепадів

температури, ударостійкість, хороші діелектричні властивості, низьке водо- і паропоглинання, відносяться до нейтральної інертних речовин, відсутній запах.

Також дуже важливим є той факт, що в Україні щорічно накопичується біля 40 тис. тон полімерних відходів, представлених LDPE та HDPE (35 %), PP (12 %) та PET (28 %)[26]. Цей обсяг разом з вже накопиченими запасами полімерних відходів, які сьогодні зберігаються на полігонах та сміттєзвалищах України, дає змогу розглядати цю сировину для виробництва полімерних композиційних матеріалів у промислових масштабах.

Наповнювачі. Основним видом наповнювача у складі ХСКМ може виступати пісок (основний компонент – SiO_2), що є найдешевшим хімічностійким та міцним будівельним матеріалом, який завдяки своїм властивостям входить до складу різноманітних будівельних сумішей. Пісок є продуктом вивітрювання осадових уламкових гірських порід, зерна якого можуть бути представлені кварцем, кварц-польовошпатом, глауконіт-кварцем, слюдою та мають середній розмір до 1 мм [27].

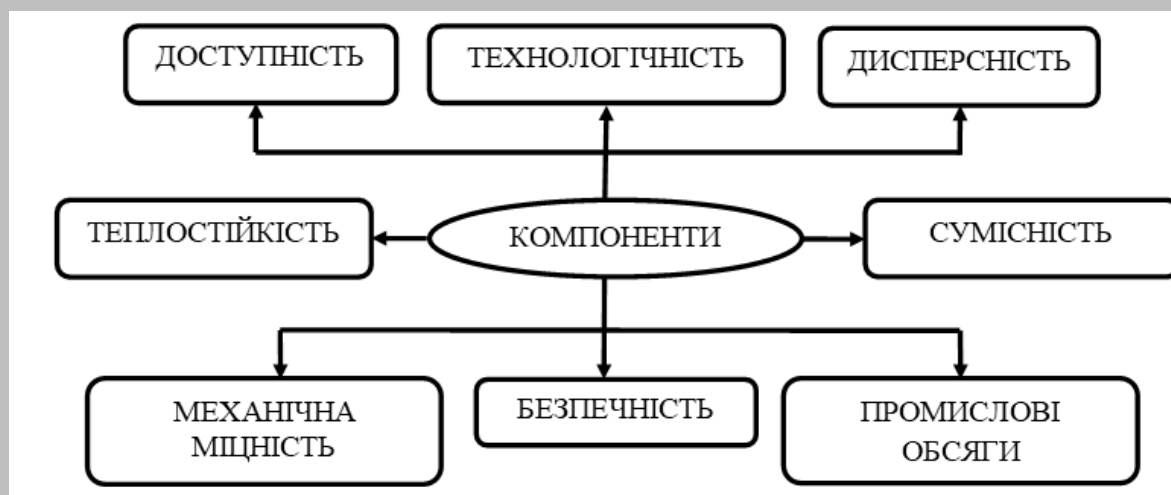


Рис. 3 Вимоги до основних компонентів ХСКМ

Іншим видом наповнювача для виробництва ХСКМ виступає глина, що є пластичною осадовою гірською породою, яка складається переважно з каолініту, гідролуїди та має у своєму складі SiO_2 (30-70 %), Al_2O_3 (10-40 %), H_2O (5-10 %), Fe_2O_3 (FeO), TiO_2 , CaO, MgO, K_2O , Na_2O , CO_2 . Глини становлять близько 50 % всіх осадових гірських порід земної кори та мають розмір частинок менше 0,01 мм [28]. Завдяки здатності після випалювання набирати твердість і міцність гірських порід вона набула досить широкого застосування при виробництві будівельних матеріалів. Разом з природними глинами в якості наповнювача можна використовувати

відбілюючи глини (каолін, палигорськіт тощо), які були використані при адсорбційному очищенні вуглеводневих палив від сірчистих, кисеньвмісних, азотистих, а також ненасичених вуглеводнів. Ці вуглеводні, внаслідок більшої полярності у порівнянні з насиченими вуглеводнями, адсорбуються на поверхні глин і в такий спосіб видаляються з нафтопродуктів. Даний вид очищення застосовують на завершальному етапі виробництва моторних палив та потребує велику витрату адсорбенту, приблизно 150-300 кг/т нафтопродукту. Відпрацьований адсорбент з огляду на економічну доцільність не підлягає регенерації, а має бути утилізованим. 3

огляду на це та з урахуванням адсорбованих на поверхні означених вище хімічних речовин, які здатні вступати у хімічну взаємодію з іншими компонентами суміші,

тим самим зміцнюючи її, досить перспективним вважається використання відпрацьованих глин в складі ХСКМ.

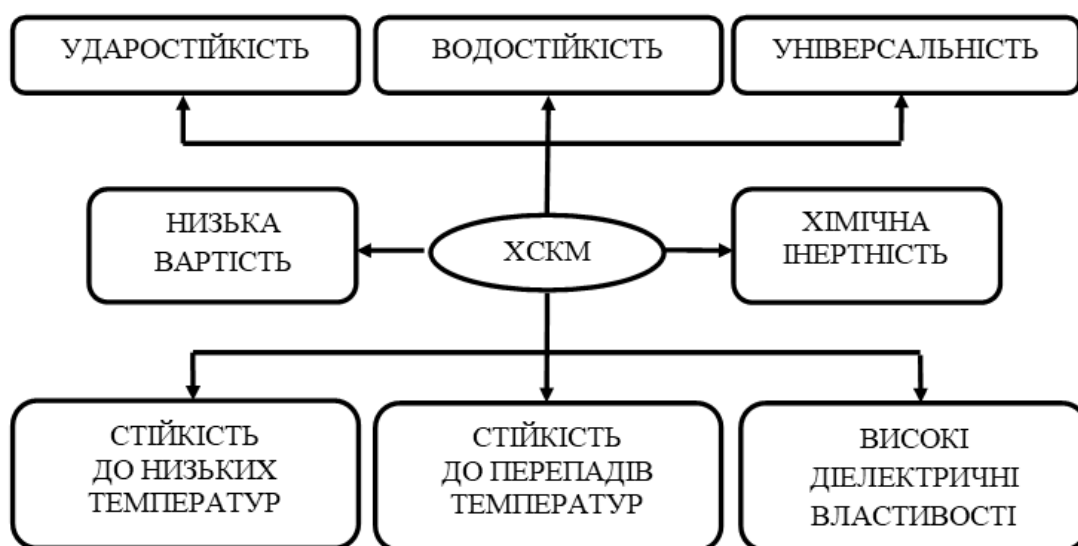


Рис. 4 Основні властивості ХСКМ

В якості ще одного наповнювача у складі ХСКМ може виступати коксовий пил – продукт, який утворюється під час виробництва доменного коксу (пил збирається після регенерації рукавних фільтрів установки безпилевої видачі коксу або після циклонів, встановлених на дверознімній машині, на установках сухого або мокрого тушіння коксу [29, 30], та відноситься до числа багатотоннажних (1750-2590 г/т коксу) відходів, що утворюються на коксохімічних підприємствах України [31]. Даний побічний продукт використовується не повністю (лиш тільки частково в агломераційному виробництві) із-за таких властивостей, як гідрофобність, тонкодисперсність (розмір частинок до 1 мм). Слід зазначити, що коксовий пил має ідентичний мінеральний та хімічний склад до кам'яного вугілля та коксу. Так, в його складі містяться такі основні мінеральні компоненти як SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 і P_2O_5 , загальний вміст яких може становити до 12 %. Внаслідок високої пористості (49-53 %) коксовий пил володіє певними адсорбційними властивостями, які разом з її міцністю, хімічною інертністю, структурованістю частинок та дисперсністю досить ефективно можна застосовувати у виробництві ХСКМ.

Золошлак відноситься до побічних продуктів спалювання вугілля на теплоелектростанціях (ТЕС). Сьогодні золошлак є недорогим і якісним заміником природних ресурсів для будівельної індустрії [32], що дозволяє зменшити нагромадження золошлаку на відва-

лах, знизивши навантаження на доквілля, а також скоротити екологічні витрати ТЕС. Золи українських ТЕС представлені тонкодисперсними порошками із середньою питомою поверхнею $2600\text{-}3800\text{ см}^2/\text{г}$, насипною щільністю $750\text{-}1050\text{ кг}/\text{м}^3$, дійсною щільністю $2,2\text{-}2,5\text{ г}/\text{см}^3$. Щільність залежить від виду палива та температури спалювання, звичайно збільшуючись із підвищенням останньої. Розміри частинок золи залежать від сировини, способу спалювання, місця відбору проби і, звичайно, коливаються в межах $20\text{-}60\text{ мкм}$. Головні складові золошлакових матеріалів - це оксиди SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO . Також наявні сульфати CaSO_4 , MgSO_4 , FeSO_4 , оксиди лужних металів K_2O та Na_2O . У золошлакових матеріалах можуть міститися біогенні (фтор, марганець, кобальт, свинець, мідь та ін.) та токсичні мікроелементи (бор, ванадій, миш'як, стронцій, берилій та ін.) [33]. Золошлак – матеріал хімічно інертний, термостійкий, має низьку теплопровідність та високу механічну міцність, може ефективно використовуватися для створення ХСКМ з розширеними функціональними властивостями.

Механічні домішки є одним з основних побічних продуктів процесів очистки нафти, паливних фракцій і товарних палив, оливо, мастил; регенерації відпрацьованих змащувальних матеріалів; процесів попередньої підготовки нафтових залишків, кислих гудронів та вторинної полімерної сировини [34]. Механічні домішки мають доволі широкий гранулометричний склад та

складаються, головним чином, з піску, глини, оксидів металів, солей, твердих продуктів полімеризації вуглеводнів тощо. Завдяки своєму складу, властивостям та розміру механічні домішки можуть стати ще одним видом матеріалу, який досить успішно можна застосувати при виробництві ХСКМ

Будівельне сміття представляє собою відходи, які утворюються під час ремонтно-будівельних робіт, пов'язаних з будівництвом, ремонтом, демонтажем різних споруд та складається з бетону, природного та

штучного каменю, битої цегли, штукатурки, плитки, гіпсу. За даними [35] від початку повномасштабної війни в Україні вже утворилося приблизно 450 тис. т. будівельного сміття, яке підлягає тільки спеціалізованому вивезенню та утилізації. Одним з способів утилізації будівельного сміття після його сортування та подрібнення може стати його залучення в якості наповнювача до виробництва ХСКМ.



Обмаслюючий компонент відіграє дуже важливу роль у формуванні структури ХСКМ, завдяки якій вони проявляють свої властивості. Так, обмаслюючий компонент сприяє більш щільному приляганню один до одного часточок наповнювача, що сприяє заповненню порожнин у структурі ХСКМ, внаслідок чого підвищується їх механічна міцність та ударостійкість. Окрім цього наявність в обмаслюючому компоненті речовин, які здатні вступати в фізико-хімічну взаємодію з іншими компонентами ХСКМ, також сприяє формуванню міцної структури матеріалу. До таких речовин можна віднести сірко-, азото- та кисеньвмісні речовини, а також олефінові вуглеводні (утворюються під час термодеструктивних процесів) та смолисто-асфальтенові речовини (утворюються під час термо-окислювальних процесів) [36, 37]. До числа найперспективніших обмаслювальних компонентів слід віднести: важкі нафтові залишки та відходи виробництва (нафтові шлами та кислі

гудрони); відпрацьовані нафтопродукти (змащувальні оливи та пластичні мастила), продукти селективної очистки олів, некондиційні нафтопродукти тощо.

Каталізатор сприяє протіканню процесів хімічної взаємодії між компонентами ХСКМ. Його наявність у складі ХСКМ доцільна у тому випадку, коли основні компоненти характеризуються високою хімічною інертністю по відношенню один до одного, що, в свою чергу, ускладнює процес формування міцної структури ХСКМ. В якості каталізаторів використовують цеоліти, алюмосилікати (з оксидами металів: ZrO_2 , MoO_3 - TiO_2 , WO_3 - TiO_2), каталізатори на основі твердих носіїв, модифікованих кислотами тощо.

Барвник у складі ХСКМ використовується для надання естетичного вигляду кінцевим виробам та ідентифікації того чи іншого матеріального потоку. Сучасні технології виробництва дозволяють отримувати як натуральні (природні), так і синтетичні барвників, які, у

свою чергу, поділяться на органічні і неорганічні (мінеральні на базі). Вміст барвника у суміші зазвичай не перевищує 1 %. У складі ХСКМ можна використовувати окремі барвники або їх комбіновані варіанти, що складаються з декількох барвників. Але при цьому основними вимогами до барвників, які застосовуються у складі ХСКМ, є відсутність токсичності та нерозчинність в воді та жирах.

Сфери застосування ХСКМ в рамках технологічних процесів, що відбуваються на нафтопереробних та коксохімічних підприємствах, представлено у вигляді структурної схеми, що наведена на рис. 5.

Таким чином, підсумовуючи наведену вище інформацію, зазначимо, що сучасні тенденції у виробництві і застосуванні конструкційних матеріалів у нафтопереробній та коксохімічній промисловості, які намітилися за останні десятиріччя, полягають у поступовому переході (де це можливо) від металевих матеріалів, які підтвердженні корозійному руйнуванню, до нових композиційних, зокрема стійких до впливу факторів навколишнього середовища та хімічностійких матеріалів. А це в остаточному підсумку буде сприяти підвищенню ефективності функціонування означених підприємств за рахунок забезпечення надійної експлуатації технологічного обладнання та мінімізацією пов'язаних з цим виробничих витрат та екологічного навантаження на навколишнє середовище.

Висновки

Проведений аналіз джерел інформації показав, що на сьогоднішній день одними з найзатребуваніших конструкційних матеріалів є поліфункціональні полімервмісні композиційні матеріали, які мають ряд суттєвих переваг (висока стійкість до дії агресивних середовищ, менша вага, відносна простота виробництва, монтажу і використання та значною менша вартість) перед металами, які сьогодні займають лідируючі позиції при виробництві різних видів конструкцій та технологічних ліній. Причому, особливу потребу нафтопереробні та коксохімічні підприємства відчувають в хімічностійких композиційних матеріалах (ХСКМ), що зумовлено особливостями проведення технологічного процесу на цих підприємствах.

З метою забезпечення функціонування циркуляційної економіки та зменшення негативного навантаження від виробництва та споживання на навколишнє середовище запропоновано розширити сировинну базу для виробництва ХСКМ за рахунок вторинної сировини – відходів виробництва та споживання.

Сформульовано ряд основних вимог (доступність, сумісність, технологічність, дисперсність, теплостійкість, механічна міцність, безпечність, наявність промислових обсягів) до компонентів, які мають входити до складу ХСКМ та забезпечують такі його властивості як: ударостійкість, водостійкість, низка вартість, уні-

версальність, хімічна інертність, стійкість до низьких температур, високі діелектричні властивості. З урахуванням цього запропоновано загальну формулу ХСКМ, яка складається з полімеру, наповнювача, обмаслювальної речовини, каталізатору (за необхідністю) та барвника.

На підставі сформульованих загальних вимог щодо підбору компонентів задля виробництва ХСКМ з прогнозованими функціональними властивостями, визначено основні види матеріалів, які можуть виступати компонентами у складі ХСКМ. Так, полімери можуть бути представлені відпрацьованими виробами з поліетиленів (LDPE та HDPE), поліпропілену (PP) та поліетилентерефталат (PET); наповнювачі представлені піском, природними та відпрацьованими глинами, коксовим пилом, золошлаками, механічними домішками та будівельним сміттям; обмаслюючий компонент – важкі нафтові залишки та відходи виробництва (нафтові шлами та кислі гудрони); відпрацьовані нафтопродукти (змащувальні оливи та пластичні мастила), продукти селективної очистки олив, некондиційні нафтопродукти; каталізаторами можуть виступати цеоліти, алюмосилікати (з оксидами металів: ZrO₂, MoO₃-TiO₂, WO₃-TiO₂), каталізатори на основі твердих носіїв, модифікованих кислотами; барвники (суміші барвників) можуть бути як натуральної, так і синтетичної природи.

Запропоновано застосовувати ХСКМ на нафтопереробних та коксохімічних підприємствах України в цеху змішування реагентів, цеху компаундування товарних продуктів, цеху біохімічної очистки води, заводській системі водовідведення, центральній заводській лабораторії, на території виробничого майданчику, в резервуарному парку сировини та реагентів, резервуарному парку відходів виробництва. Застосовуючи ХСКМ на означених ділянках виробництва, буде досягнуто підвищення безпечності виробництва, зниження виробничих витрат та суттєве зниження екологічного навантаження від підприємств на навколишнє середовище.

Бібліографічний список

1. Сологуб М.А. Технологія конструкційних матеріалів / М.А. Сологуб, І.О. Рожнецький, О.І. Некоз [та ін.]. – К.: Вища школа, 2002. – 374 с.
2. Попович В.В. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство: [підручник для студ. вищ. навч. закл.] / В.В. Попович, В.В. Попович. – Львів: Світ, 2006. – 624 с.
3. Верещака С.М. Механіка композиційних матеріалів / С.М. Верещака. – Суми: СумДУ, 2013. – 160 с.
4. Савчук П.П. Композитні та порошкові матеріали: навчальний посібник / П.П. Савчук, В.П. Кашицький, М.Д. Мельничук, О.Л. Садова. – Луцьк: ФОП Теліцин О.В., 2017. – 368 с.

5. **Копань В.С.** Композиційні матеріали / В.С. Копань. – К.: Пульсари, 2004. – 200 с.
6. **Hsissou R.** Polymer composite materials: A comprehensive review / R. Hsissou, R. Seghiri, Z. Benzekri, M. Hilali, M. Rafik, A. Elharfi // *Composite Structures*. – 2021. – Vol. 262. – P. 113640. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.
7. **Biswal T.** Synthesis of polymer composite materials and their biomedical applications / T. Biswal, S. K. BadJena, D. Pradhan // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 30. – Part 2. – P. 305-315. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.567>.
8. **Thévenot J.** Magnetic responsive polymer composite materials / J. Thévenot, H. Oliveira, O. Sandre, S. Lecommandoux // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – № 42. – P. 7099-7116. <https://doi.org/10.1039/C3CS60058K>.
9. **Mouritz A.P.** Fire Properties of Polymer Composite Materials / A.P. Mouritz, A.G. Gibson. – Springer Dordrecht, 2006. – 401 p.
10. **Джурка Г.Ф.** Полімерні композиційні матеріали / Г.Ф. Джурка. – Полтава, 2008 – 58 с.
11. **Petre R.** Polymer Composite Materials and Applications for Chemical Protection Equipments / R. Petre, N. Petrea, G. Epure, T. Zecheru. / International conference «KNOWLEDGE-BASED ORGANIZATION». – 2015. – № 21(3). – P. 873-877. <https://doi.org/10.1515/kbo-2015-0148>.
12. **Berladir K.** Design and manufacturing of polymer composite materials using quality management methods / K. Berladir, Z. Mitalova, I. Pavlenko, J. Trojanowska, V. Ivanov, P. Rudenko // *Journal of Engineering Sciences (Ukraine)*. – 2023. – Vol. 10(2). – B16–B29. [https://doi.org/10.21272/jes.2023.10\(2\).b3](https://doi.org/10.21272/jes.2023.10(2).b3).
13. **Khalimov Sh.** Study of the physico-chemical characteristics of reinforced composite polymer materials / Sh. Khalimov, F. Nishonov, D. Begmatov, Farooq Wani Mohammad, U. Ziyamukhamedova // *E3S Web of Conferences*. – Vol. 401. – 2023. – V International Scientific Conference “Construction Mechanics, Hydraulics and Water Resources Engineering” (CONMECHYDRO - 2023). – Article Number 05039. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202340105039>.
14. **Sigareva N.V.** Influence of cellulose particles on chemical resistance, mechanical and thermal properties of epoxy composites / N.V. Sigareva, V.A. Barbash, O.V. Yashchenko, S.V. Shulga, D.L. Starokadomsky, B.M. Gorelov // *Biophysical Bulletin*. – 2020. – № 43. – P. 57-70. <https://doi.org/10.26565/2075-3810-2020-43-07>.
15. Композитні матеріали на основі поліаніліну та природних мінералів: короткий огляд. 2. Особливості синтезу, властивості та застосування / М. Яцишин, В. Макогон, У. Ціко, О. Реушетьняк // *Праці наукового товариства ім. Шевченка. Хімічні науки*. – 2018. – Т. 53. – С. 92-131.
16. **Xie F.** (2021). Sustainable polymer composites: functionality and applications / F. Xie // *Functional Composite Materials*. – Vol. 2. – Article number 15. <https://doi.org/10.1186/s42252-021-00027-z>.
17. **Santos T.F.** (2024) HussTowards sustainable and ecofriendly polymer composite materials from bast fibers: a systematic review / T.F. Santos, C.M. Santos, M.S. Aquino, I. Suyambulingam, E. Kamil // *Engineering Research Express*, 2024. – № 6. – P. 012501. <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ad2640>.
18. **Sidra Siraj.** Development and Mechano-Chemical Characterization of Polymer Composite Sheets Filled with Silica Microparticles with Potential in Printing Industry / Sidra Siraj, Ali H Al-Marzouqi, Muhammad Z Iqbal // *Polymers (Basel)*. – 2022. – 14(16). – P. 3351. <https://doi.org/10.3390/polym14163351>
19. **Jibrilla Abdulrahman.** Biopolymer Composite Materials in Oil and Gas Sector / Jibrilla Abdulrahman, Williams S. Ebhota, Pavel Y. Tabakov // *International Journal of Polymer Science*. – 2024. – Article ID 8584879, 18. <https://doi.org/10.1155/2024/8584879>.
20. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. OJ L 152, 11.6.2008, p. 1–44. Latest consolidated version: 18/09/2015 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/50/oj>
21. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) Text with EEA relevance. OJ L 334, 17.12.2010, p. 17–119. Latest consolidated version: 06/01/2011 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://data.europa.eu/eli/dir/2010/75/oj>.
23. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives (Text with EEA relevance) OJ L 312, 22.11.2008, p. 3–30. Latest consolidated version: 05/07/2018 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj>
24. Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste. OJ L 182, 16.7.1999, p. 1–19. Latest consolidated version: 04/07/2018 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://data.europa.eu/eli/dir/1999/31/oj>.
25. **Масленнікова Л.Д.** Фізико-хімія полімерів / Л.Д. Масленнікова, С.В. Іванов, Ф.Г. Фабуляк, З.В. Грушак. – К.: НАУ-друк, 2009. – 312 с.
26. **Віленський В.О.** Полімери: синтез, модифікація, дослідження / В.О. Віленський. – Житомир: Видавництво ЖДУ ім. І. Франка, 2024. – 348 с.
27. **Сафранов Т.А.** Відходи пластикових матеріалів: оцінка утворення та поводження в регіонах північно-західного Причорномор'я / Т.А. Сафранов, В.Ю. Приходько, В.І. Михайленко // *Український гідрометеоро-*

логічний журнал. – 2023. – №31. – С. 122-130.
<https://doi.org/10.31481/uhmj.31.2023.08>.

28. **Дворкін Л.Й.** Теоретичні основи будівельного матеріалознавства / **Л.Й. Дворкін.** – Київ: Каравела, 2023. – 800 с.

29. **Паранько І.С.** Загальна геологія / **І.С. Паранько, А.О. Сіворонов, В.Д. Євтехов.** – Кривий Ріг: Мінерал, 2003. – 464 с.

30. **Іванов І.І.** Вплив коксового виробництва ват «ДНПРОКОКС» на стан повітряного басейну / **І.І. Іванов, С.З. Поліщук, А.В. Поліщук, В.М. Полторацька** // Будівництво. Матеріалознавство. Машинобудування. – 2018. – Вип. 105. – С. 225-231.

31. **Єфименко В.В.** Хімічна технологія твердих природних енергоносіїв: підручник / **В.В. Єфименко.** – К.: НАУ, 2019. – 516с.

32. **Галай В.А.** Вдосконалення технологічної системи аспірації в процесах транспортування сипких матеріалів на прикладі дільниці коксортування / **В.А. Галай, М.Н. Максимова** // Технології захисту навколишнього середовища. – 2024. – №3. – С. 147-156.

33. **Барсуков В.З.** Нові композиційні матеріали для електрохімічної енергетики / **В.З. Барсуков, В.Г. Хоменко, К.В. Лихницький** // Вісник КНУТД. – 2010. – №5. – С. 221-226.

34. **Дерев'яно В.М.** Основні напрямки досліджень із використання золи ТЕС у виробництві будівельних матеріалів / **В.М. Дерев'яно, В.І. Мосьян, В.В. Колохов, О.В. Дзюбан, С.В. Мальцев** // Український журнал будівництва та архітектури. – 2022. – № 1(007). – С. 38-44.
<https://doi.org/10.30838/J.BPSACEA.2312.220222.38.831>.

35. **Топільницький П.** Технологія первинної переробки нафти і газу / **П.Топільницький, О. Гринишин, О. Мачинський.** – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. – 468 с.

36. Українське національне інформаційне агентство «УКРІНФОРМ» / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.ukrinform.ua/rubric-society/3725300-v-ukraini-cerez-vijnu-utvorilos-a-do-12-miljoniv-tonn-smitta.html>

37. **Шапорев В.П.** Спеціальне обладнання та процеси органічної хімії / **Шапорев В.П., Плячук Л.Д., Мойсєєв В.Ф., Пітак І.В., Манойло Є.В., Васильєв М.І., Кузнєцов П.В.** – Харків, 2013. – 270 с.

38. **Склабінський В.І.** Технологічні основи нафто- та газопереробки: навчальний посібник / **В.І.Склабінський, О.О.Ляпоценко, А.Є.Артюхов.** – Суми: СумДУ, 2011. – 186 с.

Рукопис надійшов до редакції 07.02.2025 р.

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-1-36-46

Specialty 161. U.D.C.: УДК: 621.893:677.075.5

CURRENT TRENDS IN THE PRODUCTION AND APPLICATION OF CONSTRUCTION MATERIALS AT THE ENTERPRISES OF THE OIL REFINING AND COKE MAKING INDUSTRY OF UKRAINE

© **В.К. Artyshchenko, A.B. Grigorov**, Doctor of Technical Sciences (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 61002, Kharkiv, Kirpicheva st., 2, Ukraine)

The article presents the results of the analysis of current trends in the production and use of structural materials at the enterprises of the oil refining and coke industry of Ukraine. It has been determined that the most promising materials are non-metallic composite materials, products from which have a number of significant advantages (high resistance to aggressive environments, lighter weight, relative simplicity of production, installation and use, and significantly lower cost) compared to metal ones. The article presents classifications of non-metallic structural materials by functional properties. This makes it possible to formulate the basic requirements for the components that make up composite materials. It has been established that enterprises of the oil refining and coke-chemical industries of Ukraine, given the peculiarities of the technological process, need chemical-resistant structural materials (CRSM), which, according to the proposed general formula, consist of a polymer, filler, lubricant, catalyst (if necessary) and dye. Moreover, it is proposed to use secondary raw materials for the production of CSCM – industrial and consumption wastes. This approach serves as the basis for the formation of the circular economy of Ukraine and can significantly reduce production costs and the negative environmental impact on the environment. Based on the formulated requirements for the main components of CFCM and their properties determined by the identified components, a list of materials that can be effectively used in the production of CFCM is proposed. These materials, depending on the component in the CFCM formula, include waste polyethylene products (LDPE and HDPE), polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET); sand, natural and waste clays, coke dust, ash and slag, mechanical impurities, construction waste; heavy oil residues, oil sludge and acidic tar; waste lubricating oils and greases, selective oil purification products, substandard oil products.

Keywords: composite materials, chemical resistance, oil refining industry, coke-chemical industry, coke dust, oil residues, ash and slag, construction waste, mechanical impurities.

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

АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ КАТАЛІЗАТОРІВ ОКИСНЕННЯ НІТРОГЕН (II) ОКСИДУ ДЛЯ ОПТИМІЗАЦІЇ СКЛАДУ НІТРОЗНОГО ГАЗУ НА ВХОДІ ДО АБСОРБЦІЙНОЇ КОЛОНИ ВИРОБНИЦТВА НЕКОНЦЕНТРОВАНОЇ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ**© О.В. Кобзев¹, В.В. Казаков², Б.М. Бацаєв³***Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»), 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна***В.О. Панасенко⁴***Державна установа «Державний науково-дослідний і проектний інститут основної хімії», 61002, м. Харків, вул. Мироносицька, 25, Україна***Д.М. Дейнека⁵***НТУ «ХПІ»***В.В. Панасенко⁶***Вінницький національний аграрний університет, 21008, м. Вінниця, вул. Сонячна, 3, Україна*¹ Кобзев Олександр Вікторович, канд. техн. наук, доц., зав. кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології (КХТНРКЕ), e-mail: oleksandr.kobziev@khp.edu.ua² Казаков Валентин Васильович, докт. техн. наук, проф. КХТНРКЕ, e-mail: xtnr.k.e@gmail.com³ Бацаєв Богдан Миколайович, аспірант КХТНРКЕ, e-mail: batsayev@gmail.com⁴ Панасенко Володимир Олексійович, докт. техн. наук, проф., учений секретар, e-mail: vpanasenko49@gmail.com⁵ Дейнека Дмитро Миколайович, канд. техн. наук, доц. КХТНРКЕ, e-mail: deynekadn@gmail.com⁶ Панасенко Володимир Володимирович, канд. техн. наук, ст. викл. кафедри інженерної механіки та технологічних процесів АПК, e-mail: panasenkovv@gmail.com

У статті показано, що пошук оптимальних умов роботи абсорбційної колони у виробництві нітратної кислоти залишається актуальним питанням.

Встановлено, що наявність у нітрозному газі NO і H₂O істотно впливає на концентрацію продукованої нітратної кислоти в кубі колони; зменшення концентрації нітратної кислоти на перших двох нижніх тарілках абсорбційної колони відбувається за рахунок реакційної вологи та за рахунок вмісту NO через недоокисненість нітрозного газу. Показано, що волога може перебувати в нітрозному газі на вході до абсорбційної колони через недостатнє видалення реакційної вологи з газової системи в холодильнику-конденсаторі та через недоокисненість NO в нітрозному газі. Запропоновано методи покращення умов виділення із газового середовища реакційної води.

Проведені комплексні дослідження газових перетворень у системі агрегатів, що працюють під єдиним підвищеним тиском 0,716 МПа та проаналізовано склад газової фази на наявність NO, NO₂, N₂O, O₂, H₂O з застосуванням устаткування цехових промислових лабораторій, агрегатних газоаналізаторів та обладнання центральних лабораторій підприємств. Встановлено, що максимальна ефективність за окисненням нітроген (II) оксиду у нітроген (IV) оксид відбувається у котлі-утилізаторі та окиснювачі (понад 60 % у кожному апараті), а співвідношення NO/NO₂ залишається майже постійним за ходом газу від окиснювача до абсорбційної колони.

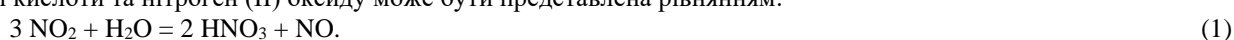
Запропоновано в якості способу зниження вмісту NO на вході до абсорбційної колони використання каталізаторів доокиснення NO до NO₂. Проведено аналіз каталізаторів нанесеного типу, багатоконпонентних оксидних каталізаторів, каталізаторів типу перовскіту та каталізаторів на основі активованого вугілля. Встановлено особливості їх розміщення у технологічному обладнанні та експлуатації у промислових умовах. Проведено розрахунки та встановлено, що в сучасних технологічних схемах для застосування нанесених каталізаторів на ділянках між об'ємними апаратами – окиснювачем і холодильником-конденсатором необхідно встановлювати ще один апарат, де буде розміщений каталізатор, що є економічно не доцільним. Наведено класифікацію каталізаторів за температурою їх експлуатації та надано рекомендації щодо їх розміщення у технологічному обладнанні.

На основі проведених досліджень в роботі встановлено, що для більш повного окиснення NO необхідно застосовувати схеми із встановленням реактора-окиснювача нітроген (II) оксиду на ділянці, де об'єднуються два потоки нітрозного газу. Зроблено висновок, що найперспективнішим є застосування складного, багатоконпонентного каталізатора складу Mn–Ce–O_x або Mn–Ce–Co, що стабільно працює за температур від 100 до 250 °C.

Ключові слова: нітратна кислота, нітроген (II) оксид, окиснення, абсорбція нітроген (IV) оксиду, каталізатор, нітрозний газ, абсорбер.

Автор для листування Дейнека Дмитро Миколайович deynekadn@gmail.com

Процес абсорбції нітроген оксидів водою у виробництві нітратної кислоти є найважливішим етапом у технологічному процесі. Відомо, що абсорбція нітроген (IV) оксиду водою з одночасним утворенням нітратної кислоти та нітроген (II) оксиду може бути представлена рівнянням:

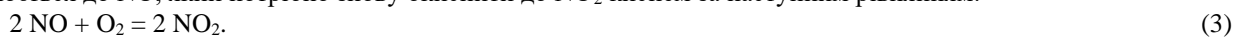


Ця реакція є оборотною, і її рівновага залежить від температури, тиску, концентрації нітратної кислоти в розчині та співвідношення NO та NO₂. При цьому константу рівноваги можна записати як:

$$K = \frac{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{HNO}_3}^2}{P_{\text{NO}_2}^3 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

де P_{NO} , P_{HNO_3} , P_{NO_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парціальні тиски відповідних компонентів.

За реакцією (1) з трьох молекул NO₂ тільки дві приймають участь в утворенні нітратної кислоти, а третя віднолюється до NO, який потрібно знову окиснити до NO₂ киснем за наступним рівнянням:



Далі NO, NO₂ і O₂ розчиняються в нітратній кислоті, і їх розчинність також залежить від температури, тиску та концентрації кислоти. Реакції, що перебігають у газовій фазі, можуть мати місце і в розчині (наприклад, окиснення нітроген (II) оксиду), але з іншими константами рівноваги.

Необхідно дати відповідь на питання ролі в процесі абсорбції димеру нітроген (IV) оксиду. На нашу думку, засновану на багаторічних дослідженнях, утворення N₂O₄ у промислових умовах можливе лише при дуже низьких температурах (нижче мінус 5 °C) і, відповідно, участь димеру нітроген (IV) оксиду в реальних абсорбційних процесах є малоімовірною, а вплив на абсорбцію співвідношення NO та NO₂ потребує більш детального вивчення.

Пошук оптимальних умов роботи абсорбційної колони у виробництві нітратної кислоти залишається актуальним і нині. Незважаючи на велику кількість проведених досліджень і публікацій на цю тему питання про те, як уникнути «розслаблення» (розкислення) нітратної кислоти на нижніх тарілках абсорбційної колони, залишається до кінця не вирішеним. Зрозуміло, що наявність у нітрозному газі NO і H₂O істотно впливає на концентрацію продукційної нітратної кислоти в кубі колони, яка при такому «розслабленні» знижується на 2-5 % порівняно з кислотою, що знаходиться на 4-8 тарілках. У роботі [1] також висловлюється ідея про те, що нітратна кислота на перших двох нижніх тарілках розводиться саме за рахунок реакційної вологи та за рахунок вмісту NO через недоокисненість нітрозного газу. У першому випадку йдеться про реакційну вологу, яка утворюється відповідно до рівняння окиснення амоніаку:



За існуючими канонами, реакційна волога повинна виділятися в холодильниках-конденсаторах і виводитися з технологічної схеми у вигляді розведеної (30-50 %) кислоти з підвищеним вмістом нітроген оксидів, що подається потім на нижні 5-10 тарілки абсорбційної колони. Однак наведеними нами та низкою інших авторів дослідженнями показано, що в нітрозному газі, що надходить на вхід абсорбційної колони, все одно міститься певна кількість вологи, яка знижує концентрацію продукційної нітратної кислоти.

Відомо [2], що волога може перебувати в нітрозному газі на вході до абсорбційної колони з кількох причин:

1. Через недостатнє видалення реакційної вологи з газової системи в холодильнику-конденсаторі (у вигляді розведеної нітратної кислоти);

2. Через підвищений вміст NO в нітрозному газі, тобто через його неповну окисненість. Тоді за відомими рівняннями реакцій:



можна побачити причину зниження концентрації нітратної кислоти – наявність додаткової кількості води.

Таблиця 1

Характеристика матеріальних потоків виробництва нітратної кислоти, одержаних розрахунковим шляхом та за результатами досліджень

Компонент	Вміст			
	м ³ /год	% об.	кмоль/год	кг/год
Газ перед контактним апаратом				
NH ₃	5860,80	9,9547	261,64	4447,93
H ₂ O	286,28	0,4862	12,78	230,04
O ₂	11072,80	18,8074	494,32	15818,29
N ₂	41654,82	70,7517	1859,59	52068,53
Сума	58874,70	100,00	2628,33	75564,79
Газ після контактного апарату				
NO	5362,63	8,8915	239,40	7182,10
N ₂ O	56,56	0,0938	2,52	111,09
H ₂ O	9077,47	15,0510	405,24	7294,40
O ₂	3967,61	6,5785	177,13	5668,01
N ₂	41847,35	69,3852	1868,19	52309,19
Сума	60311,62	100,00	2692,48	72564,79
Газ після котла-утилізатора				
NO ₂	2145,05	3,6210	95,76	4405,02
NO	3217,58	5,4315	143,64	4309,26
N ₂ O	56,56	0,0955	2,52	111,09
H ₂ O	9077,47	15,3235	405,24	7294,40
O ₂	2895,08	4,8871	129,24	4135,83
N ₂	41847,35	70,6414	1868,19	52309,19
Сума	59239,09	100,00	2644,60	72564,79
Газ після окиснювача				
NO ₂	4504,61	7,7586	201,10	9250,54
NO	858,02	1,4778	38,30	1149,14
N ₂ O	56,56	0,0974	2,52	111,09
H ₂ O	9077,47	15,6348	405,24	7294,40
O ₂	1715,30	2,9544	76,58	2450,43
N ₂	41847,35	72,0769	1868,19	52309,19
Сума	58059,32	100,00	2591,93	72564,79
Газ після холодильника-конденсатора				
NO ₂	2752,10	5,6303	122,86	5651,64
NO	549,13	1,1234	24,51	735,45
N ₂ O	56,56	0,1157	2,52	111,09
H ₂ O	2414,89	4,9404	107,81	1940,54
O ₂	1260,01	2,5778	56,25	1800,02
N ₂	41847,35	85,6123	1868,19	52309,19
Сума	48880,05	100,00	2182,15	62547,92
Викидний газ після абсорбційної колони				
NO ₂	37,35	0,0731	1,67	76,69
NO	27,46	0,0538	1,23	36,77
N ₂ O	56,56	0,1107	2,52	111,09
H ₂ O	410,93	0,8045	18,34	330,21
O ₂	1826,24	3,5755	81,53	2608,91
N ₂	48717,50	95,3823	2174,89	60896,87
Сума	51076,02	100,00	2280,18	64060,55

Традиційними методами покращення умов виділення з газового середовища реакційної води є:

1. Зниження температури газу в холодильниках-конденсаторах, для чого необхідно знижувати температуру оборотної охолоджувальної води і збільшувати її кількість. Зрозуміло, що нескінченно це робити неможливо;

2. Поліпшення процесу виведення нітратної кислоти, що утворюється, з холодильника-конденсатора. Ця операція також має свої технологічні обмеження, пов'язані з єдиним тиском у системі. В разі застосування більш термодинамічно вигідного процесу абсорбції під підвищеним тиском, можуть виникнути проблеми гідродинамічного характеру при подачі кислоти, що утворилася, з холодильника-конденсатора до абсорбційної колони.

Додатково може бути висунута ідея встановлення на вході до абсорбційної колони додаткового холодильника з організованим відведенням реакційної вологи.

Перш ніж з'ясувати питання про те, як знизити негативний (щодо абсорбції) вплив нітроген (II) оксиду, нами були проведені комплексні дослідження газових перетворень у системі агрегатів, що працюють під єдиним підвищеним тиском 0,716 МПа (УКЛІ-7-76) та підтвердження їх розрахунками.

Дослідження були проведені на діючих агрегатах ПрАТ «Северодонецьке об'єднання Азот»; ПАТ «Концерн Стирол», м. Горлівка; ПрАТ «Азот», м. Черкаси у 2005 – 2018 роках. Дослідження проводилися на устаткуванні цехових промислових лабораторій, агрегатних газоаналізаторах та обладнанні центральних лабораторій підприємств. Об'єктом досліджень були основні стадії системи та апарати, що входять до цих систем. Аналізувався склад газової фази на наявність NO, NO₂, N₂O, O₂, H₂O. Результати наведені в табл. 1.

Аналізуючи отримані дані, можна відзначити, що максимальна ефективність за окисненням нітроген (II) оксиду у нітроген (IV) оксид відбувається у котлі-утилізаторі та окиснювачі (понад 60 % у кожному апараті), а співвідношення NO/NO₂ залишається майже постійним за ходом газу від окиснювача до абсорбційної колони. Але найбільш важливим є те, що недоокисненість NO становить до 12 % на вході в колону.

Теоретично відомо, що для прискорення повільної реакції – окиснення нітроген (II) оксиду, необхідно застосовувати знижені температури, високі тиски, і, за можливістю, створювати високу концентрацію кисню в газі. Можливим шляхом вирішення цієї проблеми могла б слугувати організація подачі додаткового повітря, а краще – кисню, до трубопроводу нітрозного газу від окиснювача до холодильника-конденсатора. Розробка цієї схеми є перспективною, але швидше за все ускладнить технологічну схему та спричинить пошук додаткового ресурсу – кисню.

Найбільш перспективним способом знизити вміст NO на вході до абсорбційної колони є застосування каталізаторів доокиснення NO до NO₂.

Ця тема інтенсивно розроблялася на початку та у середині 20 століття, в тому числі на кафедрі технології неорганічних речовин Харківського політехнічного інституту [3], а також вченими Німеччини, Великобританії та США [4-7].

Спочатку була доведена можливість гетерогенного окиснення нітроген (II) оксиду. В якості каталізаторів були досліджені марганець, кобальт, нікель, пемза, активоване вугілля, кокс та інші.

У роботах В. Журавської та А. Савенкова [3] були досліджені понад 50 видів каталізаторів як у вигляді металів та їх оксидів, так і складних каталізаторів. Для досліджень авторами був обраний метод з використанням інтегрального реактора, що дозволяло наблизити умови проведення лабораторних випробувань до промислових. Були проведені дослідження як нанесених, так і металевих каталізаторів.

Дослідження каталізаторів нанесеного типу дозволили встановити:

1. Носії є інертною основою каталізаторів реакції окиснення нітроген (II) оксиду. Так, носії у вигляді активного вугілля виявляли найвищу активність (швидше за все завдяки високорозвиненій поверхні), а носії на основі Al₂O₃ та природні цеоліти відрізнялися стабільною роботою;

2. Каталізатори на основі металів платинової групи прискорювали реакцію у порівнянні з гомогенною, в 2-2,5 рази, а каталізатори з перехідних металів, нанесених на γ-Al₂O₃ прискорювали процес у 2-5,3 рази;

3. Каталітична активність рідкісних і рідкісноземельних елементів у даній реакції представлялася рядом: In > Ce > Ga > Pr > La > Tu > Ne. Коефіцієнт прискорення складав від 6 до 1,3;

4. Серед каталізаторів адсорбційного типу високу активність мають Ga на активованому вугіллі, Ce на активованому вугіллі, низка цеолітових носіїв. Коефіцієнт прискорення – від 8 до 65.

Цікавими були результати дослідження металевих каталізаторів:

1. При температурах від 100 до 120 °C оксид ванадію, що входить до складу каталізатора, прискорює реакцію окиснення нітроген (II) оксиду у 6 разів, а при промотуванні KMnO₄ прискорення сягає до 10 разів;

2. Оксид сурми прискорює реакцію при 320 °C у 193 рази, а оксид вісмуту – в 38 разів;

3. Активність чистого MnO₂ є відносно невисокою – при температурі 320 °C близько 50 разів, але при промотуванні KMnO₄ прискорення складає 200 разів;

4. Оксиди заліза не прискорюють реакцію окиснення нітроген (II) оксиду більше ніж у 7 разів;

5. NiO у складі каталізатора прискорює реакцію у 52 рази, а в разі промотування оксидами срібла і цирконію прискорення складо 100 разів при температурі 200 °С та відношенні Ni : Ag = 4 : 1;

6. Оксид кобальту прискорює реакції при температурі 360 °С у 150 разів;

7. Використання кобальт-марганцево-фосфатного каталізатору (каталізатор виробництва адипінової кислоти) забезпечило прискорення реакції окиснення нітроген (II) оксиду в 90 разів при температурах від 90 до 250 °С.

Були зроблені спроби промислового впровадження каталізаторів, наприклад, на ПрАТ «Севродонецьке об'єднання Азот», а також на низці заводів з виробництва нітратної кислоти у Європі. У ході дослідно-промислової експлуатації каталізаторів доокиснення NO було виявлено ряд явищ, які перешкоджали широкому впровадженню цих каталізаторів.

По-перше, місцем розташування реактора з каталізатором доокиснення було обрано ділянку між холодильником-конденсатором та абсорбційною колоною (рис. 1, зона 1), де температурний режим становить від 200 до 90 °С, що відразу ж накладає певні обмеження щодо застосування каталізаторів.

Невдалим вибором місця розташування стало і те, що каталізатор перебував під практично постійним впливом неконцентрованої нітратної кислоти, що уноється газовим потоком після холодильника-конденсатора. Звичайно це спричиняло швидке руйнування каталізатора та забивання абсорбційних тарілок та теплообмінників елементами зруйнованого каталізатора. Тут слід зазначити той факт, що практично всі дослідження каталізаторів у той час проводилися на сухих (зневоднених) середовищах і вони показували цілком прийнятні результати. У вологих середовищах каталізатори окиснення NO до NO₂, зазвичай, виявлялися нестійкими і недостатньо активними. Ми показали, що при гетерогенному окисненні нітроген (II) оксиду у присутності водяної пари швидкість цієї реакції швидко зменшується внаслідок дезактивації каталізатора. Таким чином було підтверджено дані Г. Борескова про те, що при перебігу реакції на каталізаторі – активованому вугіллі, присутність води знижувала порядок реакції до 2,5, що так само підтвердилося і при промислових випробуваннях. За деякими даними, присутність води в даній каталітичній реакції знижує вихід продукту реакції до 40 %. Наведені нами дані вказують, що вміст кисню в трубопроводі нітрозного газу після холодильника-конденсатора є недостатнім для повного перебігу реакції.

У деяких оглядах [8-12] пропонується розглядати чотири типи каталізаторів для застосування в процесах окиснення NO:

1. Каталізатори на носіях (нанесені каталізатори);
2. Багатокомпонентні оксидні каталізатори;

3. Каталізатори типу перовскіту;

4. Каталізатори на основі активованого вугілля.

У першій групі каталізаторів носіями є Al₂O₃ та TiO₂. В якості активної фази застосовували метали платинової групи (Pt, Pd, Rh), а також сполуки Mn, V, Cr. Результати з показниками конверсії NO більше ніж 60 % отримували за наступних умов: значний вміст кисню в реакційній суміші та застосування температур вище 275 °С. Якщо інтерполювати ці дані в практичну площину, впливає, що в сучасних технологічних схемах для застосування нанесених каталізаторів на ділянках між об'ємними апаратами – окиснювачем і холодильником-конденсатором – необхідно встановлювати ще один апарат, де буде розміщений каталізатор. При цьому в апараті повинен бути передбачений підігрів каталізатора, паровий або електричний, для забезпечення температури близько 300 °С.

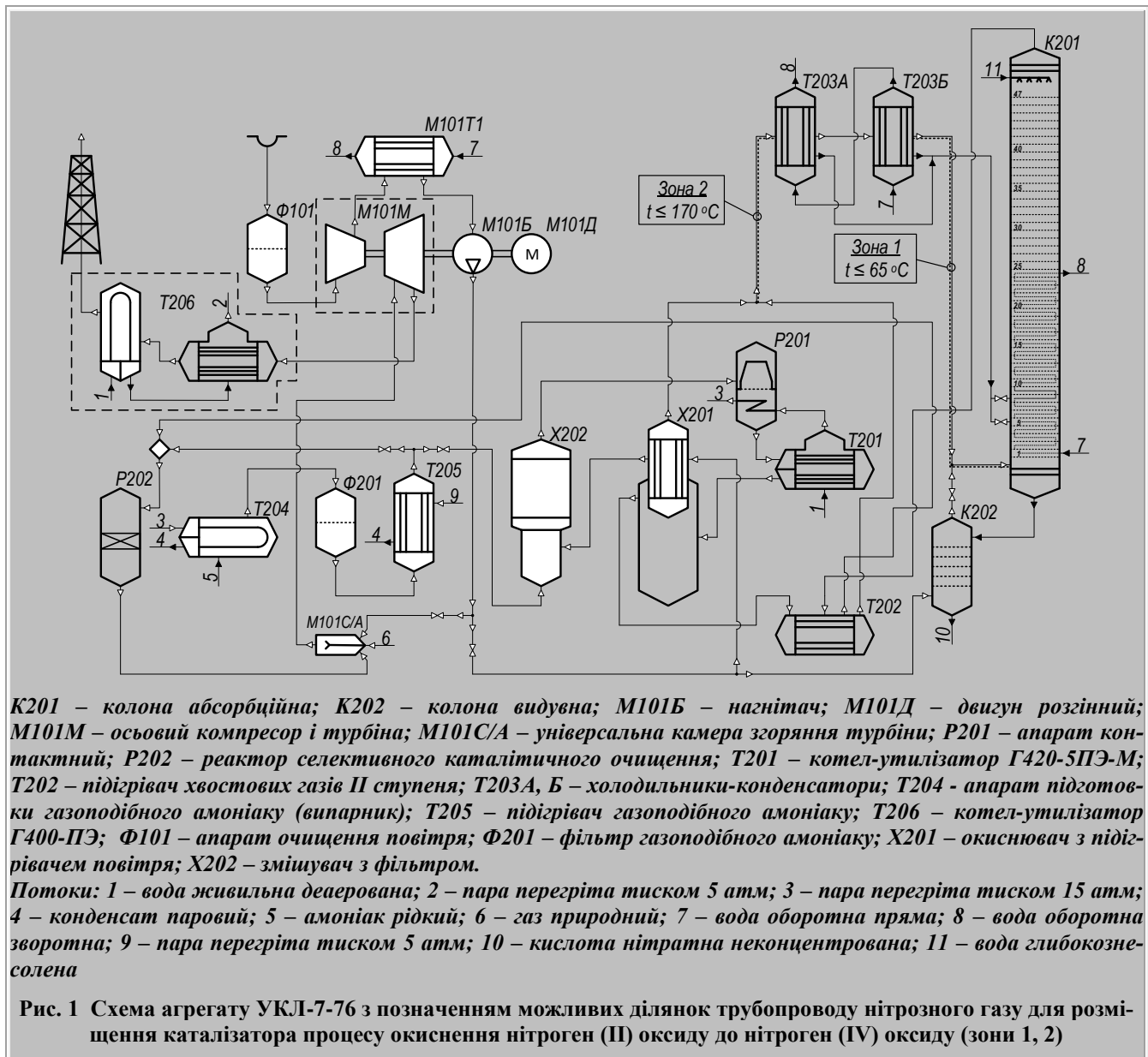
Нами були проведені оціночні розрахунки необхідних енергетичних витрат. В якості вихідних даних для розрахунку були прийняті наступні: потік газу (повітря) 60000 м³/год під тиском 0,716 МПа; початкова температура t₀ = 60 °С; кінцеві температури t₁ = 200 °С, t₂ = 250 °С або t₃ = 300 °С. В результаті розрахунку отримали, що для забезпечення нагріву газу за певних умов від температури t₀ до температур t₁, t₂, t₃ енергетичні витрати відповідно складуть 54,5; 71,5 та 87,6 ГДж/год. Виходячи з цих розрахунків можна зробити висновок, що застосування такого типу каталізаторів з встановленням додаткового реактора окиснення NO є достатньо витратною мірою.

Друга група – каталізатори на основі Mn з вмістом рідкісноземельних металів (церій, лантан, празеодим). З їх використанням досягається максимальний ступінь конверсії реакції окиснення NO 94 % при температурі 239 °С.

Комплексні каталізатори з Co, Mn, Fe, Cr та Ni, модифіковані CeO, а також модифіковані кобальтом проявляють вищу каталітичну активність при 230 °С. Показано, що висока каталітична активність системи композитних каталізаторів Ce–Co пов'язана зі структурними особливостями, кристалічною решіткою, окиснювальними властивостями, взаємодією між Co та Ce, Li та іншими металами.

Є повідомлення про те, що система Mn–Ce–Ox показувала кращу активність відносно реакції окиснення нітроген (II) оксиду в низькотемпературному інтервалі 100 – 200 °С. При цьому конверсія NO складала понад 60 % при температурі 150 °С.

Застосування промоторів у вигляді KOH, KNO₃, Zr покращує механічні та каталітичні властивості каталізаторів та розширює температурний діапазон їх застосування. Загалом каталізатори, віднесені до другої групи, проявляють високу активність відносно реакції окиснення нітроген (II) оксиду.



Третя група каталізаторів окиснення нітrogen (II) оксиду, так званого перовскітного типу, характеризується низькою вартістю, доброю активністю та термостабільністю. Такі каталізатори можна позначати як ABO_3 , де А – це рідкісноземельний або лужний метал, В – метал перехідної групи. При цьому метали з положення А можуть вільно переходити до положення В, і навпаки. А – це комплекси типу $LaMnO_3$ або $LaCoO_3$, які можуть суттєво підвищити активність порівняно з нелегованими перовскітами. Значення La можуть приймати дробові, нецілі значення і більш низькі значення коефіцієнтів, що відповідають переходу Mn з тривалентного до чотиривалентного стану. У цю струк-

туру можуть включатися промотори, наприклад Са. Є відомою перовскітна сполука $La_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$, яка дозволила проводити реакцію окиснення NO зі ступенем конверсії 82 % при температурі 300 °C. В цілому, аналогічно до сполуки $LaMnO_3$, до перовскітів можна віднести цілу групу типу $LaMeO_3$, де Me = Mn, Fe, Co. Каталітичні активності сполук у реакції окиснення нітrogen (II) оксиду можна представити наступним чином: $LaCoO_3 > LaFeO_3 > LaMnO_3$. При цьому середній вихід нітrogen (IV) оксиду становить близько 80 % при температурах 300 °C.

Четверта група – каталізатори на основі активного вугілля. Це може бути як активоване вугілля (AC), так і

активовані вуглецеві волокна (ACF), які добре проявили себе як катализатори окиснення нітроген (II) оксиду. При дослідженні цієї реакції на вказаних катализаторах багато уваги приділялося впливу на них температур, кисню, концентрацій реагентів і самих властивостей активного вугілля. Розглядалося також вугілля на основі шкаралупи кокосових горіхів, смоли ACF та поліакрилонітрилу (PAN-ACF).

Загалом навіть при кімнатних температурах досягався ступінь конверсії реакції 80-85 %. Відзначалася залежність від температури, вологості та вмісту кисню. Низка дослідників проводила роботи з активації активованого вугілля карбамідом, меламіном та іншими сполуками [11]. За отриманими результатами не можна зробити однозначних висновків щодо можливості їх

практичного застосування. В цілому можна відзначити, що катализатори четвертої групи здатні прискорювати реакцію окиснення нітроген (II) оксиду вже за кімнатних температур. Але ми вважаємо, що застосування їх у промислових масштабах є дуже проблематичним.

Найбільш перспективними катализаторами процесу окиснення NO у NO₂ швидше за все є багатокомпонентні катализатори, що містять церій (у вигляді CeO₂), кобальт, хром, манган, залізо і нікель на базі Mn. У роботі [12] наводяться дані, що максимальна конверсія NO в NO₂ на цих катализаторах становила 94 % при температурі 239 °C, а в середньому більше 90 % при температурах близько 230 °C. У табл. 2 наведена ступінь конверсії для різних складів катализаторів і умов проведення реакції.

Таблиця 2

Ступінь конверсії NO для різних складів катализаторів і умов проведення реакції

Катализатор	Умови реакції	Ступінь конверсії NO, %
Co-Zr-Ce-O _x	0,039 % NO, 8 % O ₂ , 3000 год ⁻¹ , 300 °C	55
Mn-Ce-O _x	0,039 % NO, 8 % O ₂ , 30000 год ⁻¹ , 150 °C	63
Mn-Ce-O _x	0,05 % NO, 3 % O ₂ , 50902 год ⁻¹ , 150 °C	63
Mn-Co-Ce-O _x	0,05 % NO, 3 % O ₂ , 35000 год ⁻¹ , 150 °C	65
Cu/Ce _{0,8} Zr _{0,2} O ₂	0,05 % NO, 5 % O ₂ , 80000 год ⁻¹ , 320 °C	66
Ce-Co-O _x	0,05 % NO, 3 % O ₂ , 20000 год ⁻¹ , 230 °C	62
La _{0,9} MnO ₃	0,01 % NO, 10 % O ₂ , 30000 год ⁻¹ , 250 °C	72
La _{0,8} Ce _{0,2} CoO ₃	0,01 % NO, 10 % O ₂ , 30000 год ⁻¹ , 300 °C	76
La _{0,9} Ca _{0,1} MnO ₃	0,01 % NO, 10 % O ₂ , 30000 год ⁻¹ , 300 °C	73
LaCoO ₃	0,01 % NO, 10 % O ₂ , 30000 год ⁻¹ , 260 °C	75
LaMnO ₃	0,01 % NO, 10 % O ₂ , 30000 год ⁻¹ , 300 °C	75
LaFeO ₃	0,01 % NO, 10 % O ₂ , 30000 год ⁻¹ , 320 °C	75
LaNi _{0,7} Co _{0,3} O ₃	0,04 % NO, 6 % O ₂ , 200000 год ⁻¹ , 320 °C	77

У роботах [7, 8] відзначалася можливість проведення цієї реакції на Mn-Ce-O_x та Mn-Ce-Co катализаторах при низьких температурах, в районі 100 – 200 °C. Низка авторів [10] вказувала на промотуючу дію сполук калію таких як KNO₃, K₂CO₃ і KOH на Mn-Co-Ce-O_x катализатори. Підвищення активності низькотемпературних катализаторів, що містять Ce, в інтервалі температур від 120 до 160 °C, пов'язане зі здатністю церію активувати молекули кисню і переносити їх до комплексу:



Така здатність церію за даними П. Кіндякова та В. Плюцова пояснюється його легким окисненням киснем повітря та переведенням церію з тривалентного до чотиривалентного стану. При цьому за властивостями він наближається до торію та титану. Слід зазначити, що у технічному церії, який застосовується для виробництва катализаторів, міститься 97 % Ce, 0,9 % Nd, 0,5 % Pr, 1,5 % La.

На катализаторах типу Mn-Co-Ce-O_x, що містять до 20 % церію, в інтервалі температур 150-250 °C досягався ступінь конверсії NO у NO₂ на рівні 70-80 % [7].

Церій, як і всі рідкісноземельні метали, має високу вартість, тому застосування його у вигляді катализатора може спричинити підвищення ціни кінцевого продукту.

З урахуванням проведеного аналізу та виконаних розрахунків, ми вважаємо, що запропонована в огляді [8] класифікація катализаторів окиснення нітроген (II) оксиду в процесі виробництва неконцентрованої нітратної кислоти, є не зовсім оптимальною та правильною. Оскільки основним технологічним параметром у схемах виробництва нітратної кислоти на ділянці від котлів-утилізаторів (після контактного апарату) до абсорбційної колони є температура, то і катализатори окиснення нітроген (II) оксиду, що розглядаються, необхідно класифікувати за цим параметром, тобто:

1. Низькотемпературні (від 100 до 200 °C);
2. Середньотемпературні (від 200 до 300 °C);

3. Високотемпературні (від 300 °С і вище).

До низькотемпературних каталізаторів окиснення нітроген (II) оксиду можна віднести багатокомпонентні оксидні каталізатори $Mn-Co-Ce-O_x$ та $Mn-Ce-O_x$ та каталізатори на основі активованого вугілля, а також деякі каталізатори на основі оксиду титану. Найбільш ймовірним та прийнятним місцем розташування таких каталізаторів міг бути встановлений на ділянці трубопроводу від окиснювача до холодильника-конденсатора (рис. 1, зона 2) реактор із стаціонарним розташуванням каталізатора.

Середньотемпературні каталізатори, що складаються з нанесеної на Al_2O_3 або TiO_2 активної частини у вигляді $Pt-Pd$ сполук, оксидів вольфраму і молібдену, можна встановлювати як на лініях до холодильника-конденсатора, так і після нього. Такі каталізатори здатні забезпечити конверсію нітроген (II) оксиду до 80 %. Необхідно буде передбачити підігрів каталізатора, щоб забезпечити максимально сприятливі умови для його роботи.

До високотемпературних каталізаторів можна віднести поліметалічні каталізатори, в яких присутні рідкісноземельні елементи, головним чином, на основі лантану. Дослідження [13] показали задовільні результати конверсії нітроген (II) оксиду, але застосування подібних каталізаторів через складність їх виготовлення, невивченість побічних ефектів та вартісність є передчасними на даному етапі розвитку технології нітратної кислоти.

Ще одним параметром, який необхідно враховувати, на нашу думку, є кислотостійкість каталізаторів та вологість середовища, особливо на ділянці від холодильників-конденсаторів до абсорбційної колони.

При відомому вмісті вологи в промисловому нітрозному газі і пари нітратної кислоти, що утворилися після холодильників-конденсаторів, стійкість каталізаторів є чи не критичним параметром. До речі, питанням механічної міцності каталізаторів в умовах агресивного кислотного середовища приділяється замало уваги. Проведені нами дослідження протягом кількох років показали, що в реальному промисловому газі після холодильників-конденсаторів крім нітроген оксидів міститься водяна пара, пара нітратної кислоти та велика кількість продуктів корозії, насамперед у вигляді оксиду заліза.

Оксиди заліза є отрутою для каталізаторів окиснення нітроген (II) оксиду на основі активного вугілля, що викликає сумніви щодо можливості використання таких каталізаторів.

У ряді робіт висловлювалося твердження про те, що при збільшенні навантаження за амоніаком в агрегатах з виробництва неконцентрованої нітратної кислоти погіршуються основні технологічні параметри процесу, а саме знижується ступінь окиснення нітрозного газу на вході до абсорбційної колони, зниження ступеня абсор-

бції в абсорбційній колоні, підвищення вмісту нітроген оксидів у газі на виході з абсорбційної колони [14]. Пояснювалися ці негативні процеси недостатнім часом для перебігу реакції окиснення нітроген (II) оксиду до нітроген (IV) оксиду, а також недостатнім часом контакту фаз на масообмінних тарілках абсорбційної колони. Ці факти є ще одним підтвердженням того, що для успішної роботи агрегатів виробництва нітратної кислоти, особливо при високих навантаженнях, необхідно застосовувати каталітичну систему окиснення нітроген (II) оксиду.

Висновки

1. Для більш повного окиснення NO необхідно застосовувати схеми із встановленням реактора-окиснювача нітроген (II) оксиду, де каталізатор буде розташований у стаціонарному режимі;

2. Найзручнішим місцем для установки реактора окиснення нітроген (II) оксиду можна вважати трубопровід від окиснювача до холодильника-конденсатора, на ділянці, де об'єднуються два потоки нітрозного газу;

3. У зазначеному місці, найбільш перспективним є застосування складного, багатокомпонентного каталізатора складу $Mn-Ce-O_x$ або $Mn-Ce-Co$, що стабільно працює при температурах від 100 до 250 °С. Можливе позитивне застосування промоторів – сполук калію у вигляді K_2SO_4 , KNO_3 , K_2CO_3 або KOH ;

4. Можна рекомендувати для більш повного окиснення нітроген (II) оксиду додаткову подачу кисню в трубопровід нітрозного газу на ділянці до холодильників-конденсаторів.

Бібліографічний список

1. **Gabriel R.O.** Operating parameters analysis of a nitric acid plant to increase production and reduce NO_x gases emission / **R.O. Gabriel, J.V. Nascimento, H. Dangel** // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. – Vol. 196, February 2024. – P. 109662. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109662>

2. **Ata ul Rauf Salman** Catalytic oxidation of NO to NO_2 for nitric acid production over a Pt/Al_2O_3 catalyst / **Ata ul Rauf Salman, B.C. Enger, X. Auvray, R.Lodeng** // *Applied Catalysis A: General*. – Vol. 564, 25 August 2018. – P. 142-146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.019>.

3. *Каталітичні та масообмінні процеси під тиском у технології неорганічних речовин / під ред. А.Я. Лобойка*. – Харків: Основа, 1993. – 216 с.

5. **Liu Y.** Recent advances in selective catalytic oxidation of nitric oxide ($NO-SCO$) in emissions with excess oxygen: a review on catalysts and mechanisms / **Liu Y., Gao F., Yi H., Yang C., Zhang R., Zhou Y., Tang H.** // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. –

Vol. 28. – P. 2549-2571. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-11253-6>.

6. **Kircher O.** Effect of water vapor on the catalytic oxidation of nitric oxide / **O. Kircher, O.A. Hougen. A.I.Ch.E. Journal.** – 1957. – Vol. 3. – Iss. 3. – P. 331-335.

7. **Chen G.** Optimizing conditions for preparation of MnOx/RHA catalyst particle for the catalytic oxidation of NO / **G. Chen, J. Gao, L. Xu, X. Fu, Y. Yin, S. Wu, Y. Qin** // *Advanced Powder Technology.* – 2012. – Vol. 23. – P. 256-263. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2011.03.003>.

8. **Li K.** Low-temperature catalytic oxidation of NO over Mn-Ce-Ox catalyst / **Li K., Tang X., H. Yi, P. Ning, D. Kang, C. Wang** // *Journal of Rare Earth.* – 2010. – Vol. 28. – № 1. – P. 64-68. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60052-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60052-1).

9. **Hong Z.** Catalytic oxidation of nitric oxide (NO) over different catalysts: an overview / **Z. Hong, Z. Wang, X. Li.** // *Catalysis Science & Technology.* – 2017. – Vol. 7. – P. 3440-3452. <http://dx.doi.org/10.1039/C7CY00760D>.

10. **Wang H.** NO catalytic oxidation behaviors over CoO_x/TiO₂ catalysts synthesized by sol-gel method // **H.**

Wang, J. Wang, Z. Wu, Y. Liu. // *Catalysis Letters.* – 2010. – Vol. 134. – P. 295-302. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-009-0252-0>.

11. **Guo Z.** Catalytic oxidation of NO to NO₂ on activated carbon // **Z. Guo, Y. Xie, I. Hong, J. Kim** // *Energy Conversion and Management.* – 2001. – Vol. 42. – P. 2005-2018. [http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00058-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00058-9).

12. **Fang Z.** Catalytic oxidation of NO on activated carbons / **Z. Fang, X. Yu, S.-T. Tu** // *Energy Procedia.* – 2019. – Vol. 158. – P. 2366-2371. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.285>.

13. **Li G.** Significantly enhanced Pb resistance of a Co-modified Mn-Ce-O_x/TiO₂ catalyst for low-temperature NH₃-SCR of NO_x / **G. Li, D. Mao, M. Chao, J. Yu, X. Guo** // *Catalysis Science & Technology.* – 2020. – Vol. 10. – P. 6368-6377. <http://dx.doi.org/10.1039/D0CY01066A>.

14. Технологія зв'язаного нітрогену. Синтез і відновлення оксиду динітрогену / Під ред. **В.Г. Созонтова.** – Севе́родонецьк: ЧНУ ім. В. Даля, 2019. – 252 с.

Рукопис надійшов до редакції 07.02.2025 р.

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-1-47-56

Speciality 161. UDC 66.097:661.5:544.47

ANALYSIS OF THE POSSIBILITY OF USING CATALYSTS FOR OXIDATION OF NITROGEN (II) OXIDE TO OPTIMISE THE COMPOSITION OF NITROGEN GAS AT THE INLET TO THE ABSORPTION COLUMN FOR THE PRODUCTION OF NONCONCENTRATED NITRIC ACID

© **O.V. Kobzev**, Ph.D. in technical sciences, **V.V. Kazakov**, Doctor of Technical Sciences, **B.M. Batsaev**, Ph.D. student (National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute' (NTU 'KhPI'), 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine), **V.O. Panasenko**, Doctor of Technical Sciences (State Institution 'State Research and Design Institute of Basic Chemistry', 25 Myronositska Str., Kharkiv, 61002, Ukraine), **D.M. Deyneka**, Ph.D. in technical sciences (NTU 'KhPI'), **V.V. Panasenko**, Ph.D. in technical sciences (Vinnytsia National Agrarian University, 3 Solnechna Str., Vinnytsia, 21008, Ukraine)

The article shows that the search for optimal operating conditions of an absorption column in the production of nitric acid remains an urgent issue.

The process of absorption of nitrogen oxides by water in the production of nitric acid is known to be the most important stage in the technological process and is determined by the equilibrium of the interaction reaction of nitrogen (IV) oxide with water. It has been established that the absorption process is directly affected by the ratio of NO and NO₂, whereas the influence of N₂O₄ under industrial conditions at process temperatures is unlikely. Therefore, the search for optimal operating conditions of the absorption column in the production of nitric acid remains an urgent issue.

The study revealed that the presence of NO and H₂O in the nitrous gas significantly affects the concentration of the production nitric acid in the column bottom; the decrease in the concentration of nitric acid on the first two lower trays of the absorption column occurs due to the reaction moisture and due to the NO content due to the incomplete oxidation of the nitrous gas. It is shown that moisture may be present in the nitrous gas at the inlet to the absorption column due to insufficient removal of reaction moisture from the gas system in the condenser-refrigerator and due to incomplete oxidation of NO in the nitrous gas. Methods for improving the conditions for the separation of reaction water from the gas medium are proposed. Comprehensive research of gas transformations in a system of units operating under a single elevated pressure of 0.716 MPa were conducted and the composition of the gas phase was analyzed for the pres-

ence of NO, NO₂, N₂O, O₂, H₂O on the equipment of shop industrial laboratories, aggregate gas analyzers and equipment of central laboratories of enterprises. It was established that the maximum efficiency in the oxidation of nitrogen (II) oxide into nitrogen (IV) oxide occurs in the waste heat boiler and oxidizer (more than 60% in each apparatus), and the NO/NO₂ ratio remains almost constant along the gas flow from the oxidizer to the absorption column.

The use of catalysts for the full oxidation of NO to NO₂ is proposed as a method for reducing the NO content at the inlet to the absorption column. The analysis of catalysts of the supported type, multicomponent oxide catalysts, perovskite-type catalysts and catalysts based on activated carbon was carried out. The features of their placement in technological equipment and operation in industrial conditions have been established. Calculations have been made and it has been established that in modern technological schemes, for the use of deposited catalysts in the areas between the volumetric apparatuses - the oxidizer and the condenser-refrigerator, it is necessary to install another apparatus where the catalyst will be placed, which is economically inexpedient. The classification of catalysts according to their operating temperature is given and recommendations are given for their placement in technological equipment.

Based on the conducted research the paper establishes that in order to oxidize NO more completely, it is necessary to use schemes with the installation of a nitrogen (II) oxide oxidizer reactor in the area where two flows of nitrous gas are combined. It was concluded that the most promising is the use of a complex, multicomponent catalyst of the Mn-Ce-O_x or Mn-Ce-Co composition, which operates stably at temperatures from 100 to 250 °C.

Keywords: nitric acid, nitrogen (II) oxide, oxidation, absorption of nitrogen (IV) oxide, catalyst, nitrous gas, absorber.

Corresponding author Dmytro Mykolaiovych Deyneka, e-mail: deynekadn@gmail.com



Вуглекислотний 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 № 2 від 06. 05. 2025 р.

Відповідальний за випуск Чешко Ф.Ф.

Набір тексту та макет Званчук-Малік В.Г.

Ціна договірна

Підписано до друку 03.06.2025 р. Формат 60×84/8.

Папір офсетний. Гарнітура Таймс. Друк офсетний.

Облік.-видавн. арк. 6,82. Умовн. друк. арк. 6,51. Наклад 150 прим. Зам. № 25-17.

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