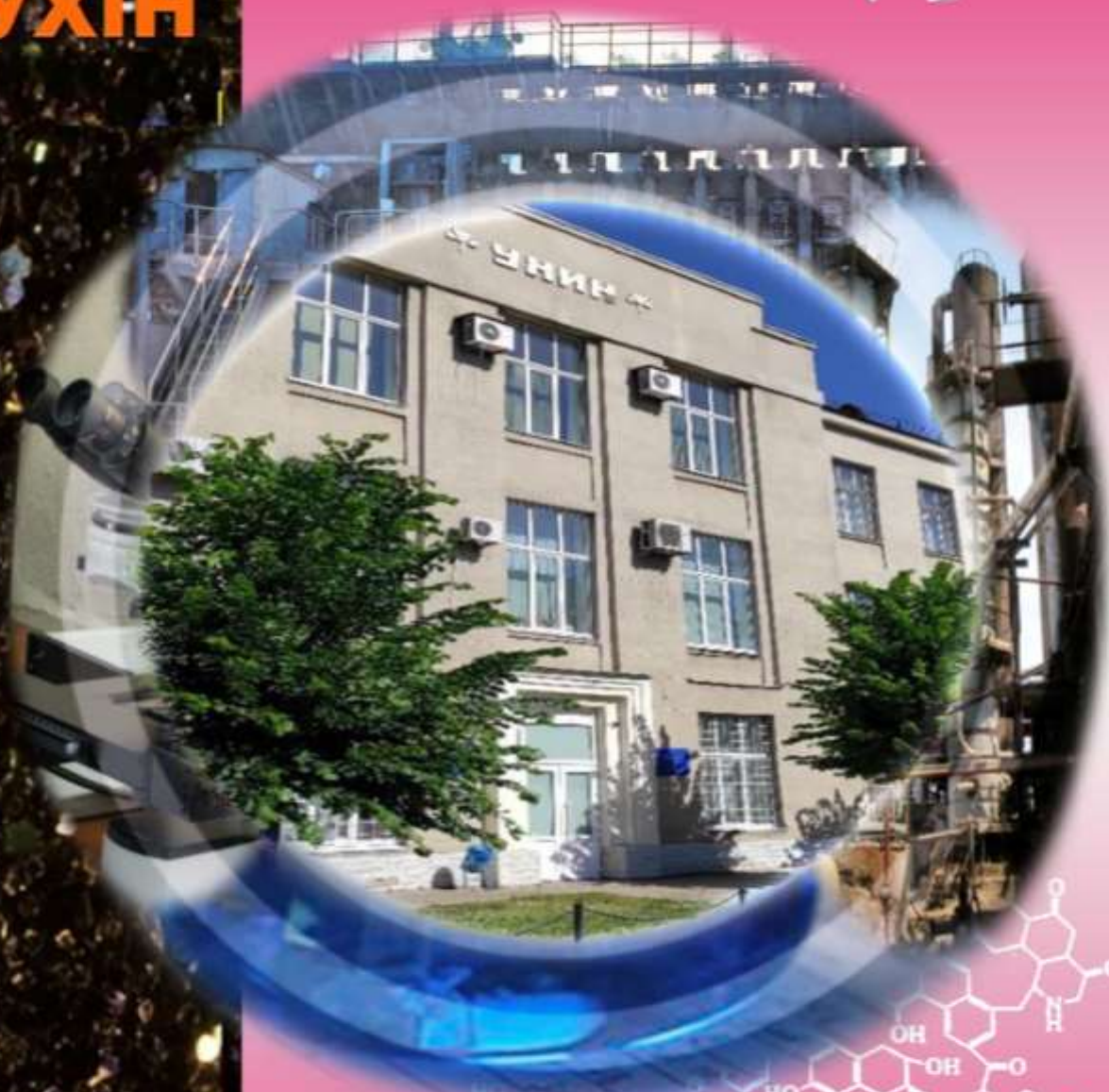


ISSN 1681-309X

ВуглеХімічний журнал



2

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.Л. 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. Мянговські (м. Глівіце, Польща), д.т.н., проф. В.О. Панасенко, проф., д.т.н. С.В. Пиш'єва (м. Львів), д.х.н., Є.О. Посохов (м. Харків), доц., к.х.н., Т.І. Червінський (м. Львів), проф., д.х.н. Т.Г. Шендрік (м. Київ), доц., к.т.н. І.В. Шульга (м. Харків)

Економічні науки (051)

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

ЕКСПЕРТНА ГРУПА

Проф., д.т.н. В.М. 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

2

Науково-виробничий
журнал

Виходить шість номерів
на рік

Заснований у вересні
1993 р

ЗАСНОВНИКИ:

Українська науково-
промислова
асоціація
«УКРКОКС»

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

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

При передруці матеріалів
посилання на журнал
обов'язкове.

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

Ціна договірна.

Зміст

стор.

- Шульга І.В., Прибавкіна Є.Б., Котляров Є.І.** Методичний підхід до оцінки ефективності використання деревинних пелет для отримання електричної і теплової енергії 3
- Кравченко С.О., Коськова Г.К., Чаплянко С.В.** Розробка технологічної схеми класифікації вугільних концентратів перед дробленням з підсушкою у відділювачі з «киплячим шаром» 8
- Савченко В.В., Лаврова І.О.** Аналіз тенденцій розвитку деємальгування нафтових і кам'яновугільних систем 13
- Кравченко С.О., Соловійов М.О., Конарєв А.А.** Підвищення ефективності первинного охолодження коксового газу в цехах уловлювання коксохімічних виробництв 19
- Шевченко К.В., Григоров А.Б.** Перспективи виробництва в Україні оксигенатів на базі вторинної сировини 26
- Гаїнов А.Я., Григоров А.Б.** Нові ізоляційні вуглеводневі матеріали для захисту нафто- та газопроводів від корозії 36

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-2-1-48

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



Journal of Coal Chemistry

2

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.

- | | |
|--|----|
| Shulga I.V., Pribavkina E.B., Kotlyarov E.I. Methodological approach to assessing the efficiency of using wood pellets for electricity and heat generation | 3 |
| Kravchenko S.A., Koskova G.K., Chaplianko S.V. Development of a technological scheme for the classification of coal concentrates before crushing with a drying in a "fluidized bed" separator | 8 |
| Savchenko V.V., Lavrova I.O. Analysis of trends in the development of demulsification of oil and coal systems | 13 |
| Kravchenko S.O., Solovyov M.O., Konarev A.A. Improving the efficiency of primary coke oven gas cooling in coke oven recovery shops | 19 |
| Shevchenko K.V., Grigorov A.B. Prospects for the production of oxygenates based on secondary raw materials in Ukraine | 26 |
| Gaipov A.Y., Grigorov A.B. New insulating hydrocarbon materials for protection oil and gas pipelines from corrosion | 36 |

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-2-1-48

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

МЕТОДИЧНИЙ ПІДХІД ДО ОЦІНКИ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ДЕРЕВИННИХ ПЕЛЕТ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ І ТЕПЛОВОЇ ЕНЕРГІЇ© І.В. Шульга¹, Є.Б. Прибавкіна²*ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна*Є.І. Котляров³*Науково-дослідний центр індустріальних проблем розвитку НАН України, 61166, м. Харків, пров. Інженерний, 11а, 2 пов., Україна*¹ Шульга Ігор Володимирович, канд. техн. наук, доц., с.н.с., зав. коксового відділу, e-mail: ko@ukhin.org.ua² Прибавкіна Євгенія Борисівна, наук. співр. вугільного відділу, e-mail: yo@ukhin.org.ua³ Котляров Євген Іванович, канд. економ. наук, доц., зав. сектору енергетичної безпеки та енергозбереження, e-mail: ekotlarov@i.ua

У статті розглянуті питання ефективності використання альтернативних палив – отриманих з відходів переробки деревини пелет – для виробництва електричної та теплової енергії. Тепловміст (ентальпія) продуктів спалювання пелет залежить, в першу чергу, від їх температури після камери спалювання на вході до енергетичної установки. В свою чергу, ця температура визначається, головним чином, тепловим балансом процесу спалювання. Показано, що прибуткова частина балансу складається з нижчої теплоти спалювання робочої маси пелет (яка визначається в ізопериметричному калориметрі за ДСТУ ISO 1928:2006) та сумарної ентальпії пелет і повітря на вході до камери згоряння. При цьому теплота спалювання становить $\geq 99,8\%$ загальної суми прибуткової частини. Отримане тепло витрачається на нагрів продуктів спалювання, тобто витратна частина балансу (з точністю до теплових втрат у довкілля) є ентальпією отримуваних продуктів. Виконано розрахунок процесу спалювання пелет, на підставі котрого визначені калориметрична температура продуктів спалювання (близько $1050\text{ }^\circ\text{C}$) та їх практична температура ($578\text{ }^\circ\text{C}$). Кінцеву температуру продуктів спалювання на виході з енергетичної установки прийнято $139\text{ }^\circ\text{C}$ – на $100\text{ }^\circ\text{C}$ вищею за їх точку роси, яка також визначена шляхом розрахунку процесу горіння. За таких умов для отримання максимально можливої кількості електроенергії питома витрата пелет на 1 МВт електричної потужності становить $1,14\text{ т}$ робочої маси на годину. Визначено, що за сумісної генерації електричної та теплової енергії з максимально можливим термічним ККД питома витрата пелет децю збільшується – до $1,43\text{ т/годину}$. Але при цьому зростає і загальний термічний ККД енергетичної установки – від $73,1$ до $84,3\%$.

Ключові слова: мала енергетика, альтернативні палива, поновлювані джерела, деревинні пелети, електроенергія, тепла енергія, когенераційні установки.

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

За сучасних умов з екологічної, технічної та економічної точок зору актуальною є діяльність, спрямована на раціональне використання й економічне витрачання первинної і перетвореної енергії та природних енергетичних ресурсів, яка реалізується з використанням технічних, економічних і правових методів [1]. З огляду на це значну увагу привертає використання альтернативних джерел енергії, зокрема, пелет, отримуваних з відновлюваних ресурсів – відходів переробки деревини [2]. Окрім цього, деревинні пелети можуть бути не лише супутнім вторинним продуктом, але й цільовою продукцією при одержанні їх зі спеціально вирощуваних рослин – наприклад, верби. Зокрема, в польській місцевості Хлебов працює інноваційний проект виробництва пелет з енергетичної верби, що організований місцевими мешканцями для власних потреб [3]. Масштабні проекти з виробництва електричної та теплової енергії на основі використання деревини реалізуються і в Україні: ТЕЦ на біомасі працюють у таких містах, як Житомир, Сміла, Переяслав-Хмельницький, Кам'янець-Подільський [4].

Метою цього дослідження є обґрунтування можливості створення малих енергетичних установок для сумісної генерації електричної та теплової енергії з використанням альтернативних палив.

Завданням, що вирішується на даному етапі дослідження, є кількісна оцінка енергетичної ефективності використання альтернативних палив (на прикладі деревинних пелет) в малих установках для сумісної генерації електричної і теплової енергії.

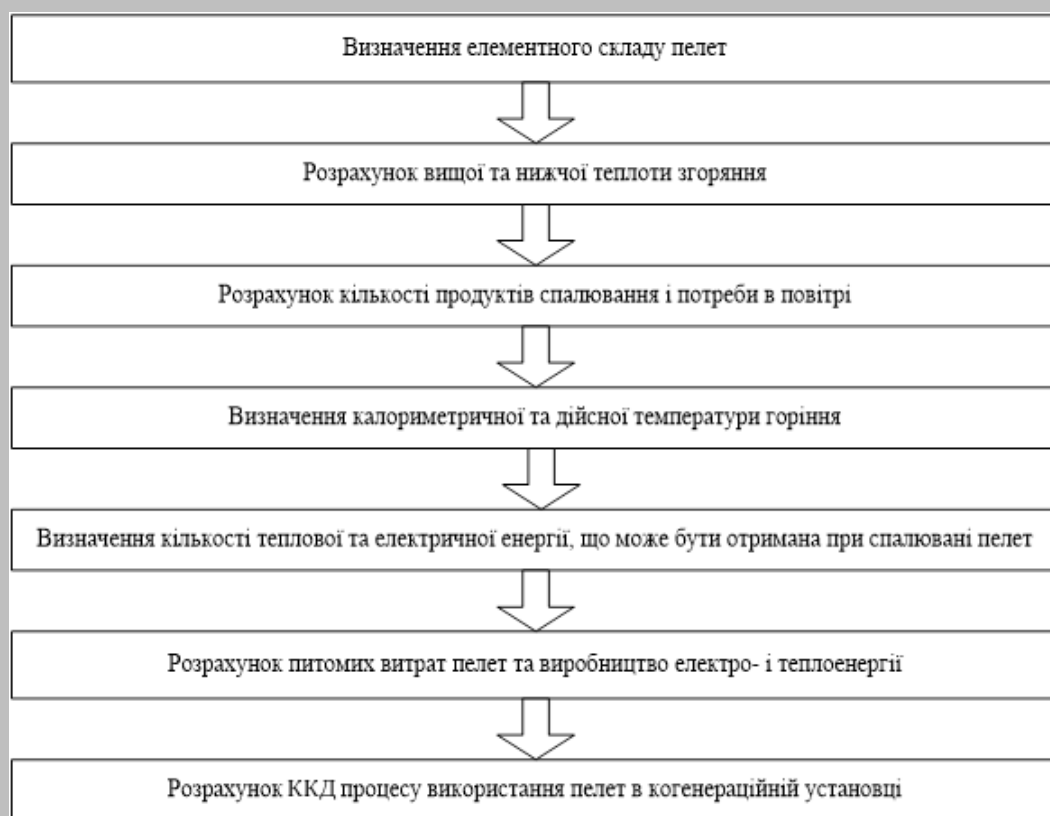


Рис. 1 Методичний підхід до оцінки енергетичної ефективності використання пелет на малих когенераційних установках

Таблиця 1

Властивості деревинних пелет за результатами досліджень ДП «УХІН»

Показники	Одиниця виміру	Числове значення
Вологість робоча загальна W^r	%	5,7
Зольність сухої маси A^d	%	0,6
Елементний склад сухої знезоленої (горючої) маси:		
- вуглець C^{daf}	%	50
- водень H^{daf}		6
- кисень O^{daf_d}		44
Нижча теплота спалювання робочої маси	МДж/кг	18,62

У якості критерію енергетичної ефективності прийнято загальний ККД процесу (сума електричного і теплового ККД). Оцінку енергетичної ефективності за обраним критерієм виконували в наступній послідовності – рис. 1.

Як вихідні дані для оцінки енергетичної ефективності застосування пелет використали усереднені результати досліджень ДП «УХІН» [5], наведені в табл. 1.

Робоча вологість пелет визначається умовами підсушування сировини за її підготовки до виготовлення пелет. На зольність пелет впливають мінеральні речовини, що містяться в рослинах, солеміст води, якою рослини живились, та зношування робочого інструменту при заготівлі та переробці дере-

вини. Елементний склад пелет відповідає елементному складові деревини [6]. Головними елементами є вуглець, водень та кисень, що входять до складу целюлози $(C_6H_{10}O_5)_n$. Вміст вуглецю та водню в пелетах визначають прямим методом згідно із ГОСТ 2408.1-95 (ISO 625-96) «Паливо тверде. Методи визначення вуглецю та водню» [7]. Сірка та азот в пелетах містяться в слідових кількостях, і тому в наступних розрахунках ними знехтувано. Розглянутими факторами і визначається нижча теплота спалювання робочої маси пелет, яку експериментально визначали в ізоперіболічному калориметрі за ДСТУ ISO 1928:2006 [8].

Розрахунок процесу спалювання твердого палива здійснювали за методикою, застосованою раніше для спалювання побутових відходів [9] та бурого вугілля для забезпечення енергетичних потреб процесу його парокисневої газифікації

([10], Додаток А). Для цього всі показники технічного та елементного аналізу палива перерахували на його робочу масу (див. табл. 2).

Таблиця 2

Склад робочої маси палива, %

W_t	A^r	C^r	H^r	O^r	Разом
5,7	0,6	46,9	5,6	41,2	100,0

Розрахунок вели на 1 т робочої маси палива. При цьому для забезпечення належної повноти згоряння спалювання пелет, які мають відносно невелику теплоту згоряння, прийма-

ли коефіцієнт надлишку повітря в порівнянні зі стехіометричною кількістю 2,0. Згідно з цим розраховували кількість (m^3/t) пелет та склад продуктів горіння у % (за об'ємом), див. табл. 3.

Таблиця 3

Кількість та об'ємний склад продуктів горіння

Компонент	N_2	CO_2	O_2	H_2O	Разом
Кількість, m^3	8930	875	1480	698	11983
Вміст, % (об.)	74,5	7,3	12,4	5,8	100,0

Маса водяної пари в продуктах спалювання становитиме в kg/t пелет:

$$\frac{698 \cdot 18}{22,4} = 561.$$

Концентрація (густина) водяної пари в продуктах спалювання в kg/m^3 :

$$\frac{561}{11983} = 0,0468.$$

Цій густині ($46,8 \text{ g/m}^3$) відповідає точка роси $38,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ([11], табл. 3.2).

Максимальна (калориметрична) температура горіння визначається тепловим балансом процесу спалювання. Прибуток тепла при цьому визначається теплотою спалювання пелет ($Q^r=18620 \text{ МДж/т}$) та фізичним теплом (ентальпією) палива та повітря, що надходить на згоряння:

$$Q = (c_1 + Lc_2)t, \quad (1)$$

Тоді:

$$c_1 = \frac{0,6}{100} \cdot 0,867 + \frac{5,7}{100} \cdot 4,19 + \frac{100-0,6-5,7}{100} \cdot 0,693 = 0,892 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{К}} = 0,000892 \frac{\text{МДж}}{\text{кг}\cdot\text{К}}.$$

Згідно з цим:

$$Q = (c_1 + Lc_2)t = (0,000892 + 11310 \times 0,001294) \times 20 = 25,9 \text{ МДж/т}.$$

Як бачимо, частка теплоти спалювання в прибутковій частині теплового балансу становить:

$$\frac{18620}{18620+25,9} \cdot 100 = 99,86 \text{ } \%$$

Витратна частина теплового балансу є добутком кількості утворених продуктів спалювання на їх теплоємність, яка, в свою чергу, залежить від температури. За практичними даними попередньо приймаємо калориметричну температуру $t_k = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Теплоємність компонентів продуктів спалювання при сталому тиску та цієї температури за даними [11], табл. 3.3, наведена в табл. 4

де c_1 – теплоємність пелет; $MДж/т$; L – практична витрата повітря, $11310 \text{ m}^3/t$ пелет; c_2 – теплоємність повітря при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $1,294 \text{ кДж/м}^3$, або $0,001294 \text{ МДж/м}^3$ ([11], табл. 3.3); t – температура, з якою пелети та повітря подаються в камеру спалювання, приймаємо на рівні $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Теплоємність пелет визначаємо за формулою Шлепфера-Дебрюннера [11]:

$$c_1 = \frac{A^r}{100} c_A + \frac{W_t^r}{100} c_w + \frac{100-A^r-W_t^r}{100} c_o, \quad (2)$$

де A^r – зольність робочої маси палива, $0,6 \text{ } \%$; c_A – теплоємність мінеральної частини, прийнята на рівні теплоємності хлориду натрію $c_A=0,867 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$, або $0,000867 \text{ МДж/(кг}\cdot\text{К)}$ [12]; W_t^r – робоча вологість палива, $5,7 \text{ } \%$; $c_w=4,19 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$ = $0,00419 \text{ МДж/(кг}\cdot\text{К)}$ – теплоємність води; c_o – теплоємність органічної маси палива, $c_o = 0,693 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$ = $0,000693 \text{ МДж/(кг}\cdot\text{К)}$ ([11], табл. 4.5).

Питому теплоємність продуктів спалювання знаходили у відповідності з правилом адитивності. Загальний об'єм продуктів спалювання, визначений нами раніше, становить $V=11983 \text{ m}^3/t$ пелет. Тоді калориметрична температура спалювання становитиме в $^\circ\text{C}$: $t_k = \frac{18620+25,9}{11983 \cdot 0,001486} = 1047 \text{ }^\circ\text{C}$.

Отримане значення практично співпадає з попередньо прийнятим. Дійсна температура горіння нижча за калориметричну на $350-600 \text{ }^\circ\text{C}$ [11] через втрати теплоти в довкілля (в залежності від різниці температур між камерою спалювання та довкіллям, а також від коефіцієнту надлишку повітря) та на термічну дисоціацію продуктів спалювання.

Таблиця 4

Теплоємність продуктів спалювання та їх компонентів за різних температур, кДж/(м³·К)

Компонент	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	В цілому
<i>c</i> , кДж/(м ³ ·К):					
за 355 °С	1,315	1,367	1,899	1,552	1,378
за 1050 °С	1,395	1,480	2,217	1,735	1,486

Приймаємо дійсну температуру горіння як середню за діапазоном [11] – на 475 °С нижчу за калориметричну, тобто $t_0 = 1047 - 475 = 572$ °С. Кінцеву температуру продуктів спалювання на виході з енергетичної установки приймаємо на 100 °С вищою за точку роси продуктів спалювання для запобігання їх конденсації: $t_f = 38 + 100 = 138$ °С. Загальна кількість теплової енергії, яка може бути утилізована на енергетичній установці за спалювання 1 т пелет, становитиме в МДж:

$$P = \frac{Vc(t_1 - t_2)}{1000}, \quad (3)$$

де V – об'єм отриманих продуктів спалювання, 11,983 м³/т; c – питома теплоємність продуктів спалювання за їх середньої температури, кДж/(м³·К); t_1 – початкова температура продуктів

спалювання, приймаємо на рівні дійсної температури горіння за блочного розташування топки та енергетичної установки (572 °С); t_2 – кінцева температура продуктів спалювання, приймаємо за даними про точку роси продуктів спалювання 138 °С.

Середня температура продуктів спалювання становитиме:

$$t_c = \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{572 + 138}{2} = 355 \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (4)$$

Питомі теплоємності компонентів продуктів спалювання при цій температурі за даними [11, табл. 3.3], наведені в табл. 4.

Тоді:

$$P = \frac{11983 \cdot 1,378 \cdot (572 - 138)}{1000} = 7166 \text{ МДж} \approx 7,17 \text{ ГДж}$$

Згідно з даними про роботу енергетичної установки батареї коксових печей без уловлювання хімічних продуктів коксування [13] за умови отримання максимальної кількості електричної енергії електричний ККД становить 44,4 % (0,444). Тоді максимальна кількість електричної енергії, отримуваної з 1 т пелет, складатиме: $7,17 \times 0,444 = 3,18$ ГДж.

Енергетичний еквівалент 1 кВт·години електроенергії становить:

$$1000 \times 3600 = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Дж} = 3,6 \text{ МДж}. \quad (5)$$

де 1000 – кількість ватів в кіловаті; 3600 – кількість секунд в годині.

Тоді енергетичний еквівалент 1 МВт·години електроенергії становитиме 3,6 ГДж. Тобто, для отримання 1 МВт електричної потужності витрата пелет має складати: $\frac{3,6}{3,18} = 1,13 \frac{\text{т}}{\text{годину}}$. При цьому одночасно отримується і тепло-

ва енергія в кількості: $7,17 - 3,18 = 3,99$ ГДж/т пелет. Кількість отримуваної теплової енергії на годину: $\frac{3,99}{4,19} \cdot 1,13 = 1,08 \frac{\text{Гкал}}{\text{годину}}$, де 4,19 – кількість джоулів в калорії. Це відповідає тепловому ККД 28,7 % [13]. Загальний ККД установки становитиме $44,4 + 28,7 = 73,1$ %.

Розглянутий варіант використання ентальпії продуктів спалювання є граничним (з отриманням максимальної кількості електричної енергії). Інший граничний варіант – отримання лише теплової енергії в кількості: $\frac{7,17}{4,19} \cdot 1,13 = 1,93 \frac{\text{Гкал}}{\text{годину}}$, де 7,17 – загальна кількість тепла, що віднімається в енергетичній установці від продуктів спалювання 1 т пелет.

На практиці енергетичні установки працюють з максимально можливим ККД сумісної генерації. При цьому за даними [13], електричний ККД дещо знижується – до 35,1 %. Тоді кількість електричної енергії, отримуваної з 1 т пелет, складатиме $7,17 \times 0,351 = 2,52$ МДж. Тобто, для отримання 1 МВт електричної потужності витрата пелет має складати: $\frac{3,6}{2,51} = 1,43 \frac{\text{т}}{\text{годину}}$.

Одночасно з цим з 1 т пелет отримуватиметься і тепла енергія в кількості 1,40 ГДж, або: $\frac{1,4}{4,19} \cdot 1,43 = 1,95 \frac{\text{Гкал}}{\text{годину}}$. Це відповідатиме тепловому ККД 49,2 %. Загальний термічний ККД енергетичної установки: $35,1 + 49,2 = 84,3$ %. Тобто, в цьому випадку витрата пелет на отримання 1 МВт електроенергії дещо вища, але вищим є і загальний термічний ККД енергетичної установки.

Висновки

За умови отримання максимально можливої кількості електроенергії питома витрата пелет на 1 МВт електричної потужності становить 1,14 т/год робочої маси. За сумісної генерації електричної та теплової енергії з максимально можливим термічним ККД питома витрата пелет дещо збільшується – до 1,43 т/год. Але при цьому зростає і загальний термічний ККД енергетичної установки – від 73,1 % до 84,3 %.

Бібліографічний список

1. Енергозбереження / В.А. Жовтянський / Енциклопедія Сучасної України. – К.: Інститут енциклопедичних досліджень НАН

України, 2009 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://esu.com.ua/article-17896>.

2. **Alakangas E.** Biomass and agricultural residues for energy generation / **E. Alakangas** / Fuel Flexible Energy Generation. Woodhead Publishing. – 2016. – P. 59-96. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-378-2.00003-1>.

3. В Польщі запустили інноваційний проект виробництва пеллет із енергетичної верби / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.biowatt.com.ua/novosti/v-polshhi-zarustili-innovatsijnij-proekt-virobnitstva-pellet-iz-energetichnoyi-verbi/>.

4. **Карп І.М.** Стан та шляхи розвитку систем централізованого теплопостачання в Україні. Книга 1 / **І.М. Карп, Є.Є. Нікітін, К.Є. П'яних [та ін.]**. – К.: НВП «Видавництво «Наукова думка» НАН України», 2021. – 264 с.

5. **Дроздник І.Д.** Альтернативні джерела отримання енерго-ресурсів у світі та Україні / **І.Д. Дроздник, Н.І. Борискіна, Т.І. Близнюк** // Вуглехімічний журнал. – 2017. – № 5-6. – С. 32-37. https://www.ukhin.org.ua/images/magazine/2017/6_2017/Journal_5-6_2017-6.pdf.

6. **Гупало О.П.** Хімія деревини / **О.П. Гупало, О.П. Туницький**. – К.: Знання, 2008. – 276 с.

7. ГОСТ 2408.1-95 (ISO 625-96). Паливо тверде. Методи визначення вуглецю і водню / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page?id_doc=75209.

8. ДСТУ ISO 1928:2006 Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калоримет-

ричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння (ISO 1928:1995, IDT). – К.: ДП «УкрНДНЦ», 2007. – 43 с.

9. **Vinnichenko V.** Ecological feasibility of pyrolysis in comparison with the incineration of municipal solid waste / **V. Vinnichenko, I. Shulga, P. Saffiotti** / Conference: World multidisciplinary civil engineering architecture-urban planning symposium WMCAUS 2022. AIP Conference Proceedings. – 2023. – V. 2490. – Iss. 1. – P. 050006. <https://doi.org/10.1063/5.0151894>.

10. **Хаустова В.Є.** Обґрунтування створення виробництва синтетичного моторного палива з вугілля в Україні / **В.Є. Хаустова, М.О. Кизим, Є.І. Котлярів [та ін.]**. – Харків: ФОП Лібурина Л.М., 2024. – 514 с. <https://doi.org/10.32983/978-617-7801-49-7>.

11. **Шульга І.В., Мірошніченко Д.В.** Розрахунок і проектування обладнання вугледготовчих і коксових цехів коксохімічних виробництв / **І.В. Шульга, Д.В. Мірошніченко** – Харків: Планета-Прінт, 2020. – 319 с.

12. **Гороновський І.Т.** Короткий довідник з хімії / **І.Т. Гороновський, Ю.П. Назаренко, Є.Ф. Некряч**. – Київ: Наукова думка, 1987. – 828 с.

13. **Buczynski R.** Investigation of the heat-recovery/non-recovery coke oven operation using a one-dimensional model / **R. Buczynski, R. Weber, R. Kim, P. Schwöppe** // Applied Thermal Engineering. – 2018. – V. 144. – P. 170-180. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.08.055>.

Рукопис надійшов до редакції 24.01.2025 р.

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-2-3-7

Specialty 161. U.D.C. 662.74

METHODOLOGICAL APPROACH TO ASSESSING THE EFFICIENCY OF USING WOOD PELLETS FOR ELECTRICITY AND HEAT GENERATION

© **I.V. Shulga**, Ph.D. in technical sciences, **E.B. Pribavkina** (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 Inzhenemyi lane, Kharkiv, 61166, Ukraine)

The article deals with the issues of efficiency of using alternative fuels - obtained from wood pellets - for the production of electricity and heat. The heat content (enthalpy) of pellet combustion products depends primarily on their temperature after the combustion chamber at the entrance to the power plant. In turn, this temperature is determined mainly by the heat balance of the combustion process. It has been shown that the beneficial part of the balance consists of the lower heat of combustion of the working mass of pellets (determined in an isoperibolic calorimeter according to DSTU ISO 1928:2006) and the total enthalpy of pellets and air at the entrance to the combustion chamber. In this case, the heat of combustion is $\geq 99.8\%$ of the total amount of the revenue part. The resulting heat is used to heat the combustion products, i.e. the consumable part of the balance (with an accuracy of heat losses to the environment) is the enthalpy of the products obtained. The calculation of the pellet combustion process was performed, on the basis of which the calorimetric temperature of the combustion products (about 1050 °C) and their practical temperature (578 °C) were determined. The final temperature of the combustion products at the outlet of the power plant is 139 °C, which is 100 °C higher than their dew point, which was also determined by calculating the combustion process.

Under such conditions, to obtain the maximum possible amount of electricity, the specific consumption of pellets per 1 MW of electric power is 1.14 tonnes of working mass per hour. It has been determined that with the combined generation of electricity and heat with the highest possible thermal efficiency, the specific consumption of pellets increases slightly - up to 1.43 t/hour. But at the same time, the overall thermal efficiency of the power plant increases from 73.1 to 84.3 %.

Keywords: small-scale energy, alternative fuels, renewable sources, wood pellets, electricity, thermal energy, cogeneration units.

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



РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ КЛАСИФІКАЦІЇ ВУГІЛЬНИХ КОНЦЕНТРАТІВ ПЕРЕД ДРОБЛЕННЯМ З ПІДСУШКОЮ У ВІДДІЛЮВАЧІ З «КИПЛЯЧИМ ШАРОМ»© С.О. Кравченко¹, Г.К. Коськова², С.В. Чаплянко³

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 Коськова Галина Костянтинівна, заст. нач. вугільного відділу, e-mail: uo.gpk.ua@gmail.com³ Чаплянко Світлана Володимирівна, канд. техн. наук, с.н.с., учений секретар, e-mail: chaplianko_sv@ukr.net

З метою збільшення енергоефективності процесів коксохімічного виробництва розроблено технологічну схему класифікації компонентів кам'яновугільної шихти перед відділенням остаточного дроблення в апараті для сепарації і підсушки шихти – відділювачі з «киплячим шаром» за наступними головними вихідними вимогами: відділення пневмосепарації з підсушкою включає дві аналогічні технологічні лінії (робоча і резервна) із продуктивністю однієї лінії 250 т/год (режим роботи – 365 днів на рік, 17,5 годин на добу); вугільні концентрати, що надходять до відділення, характеризуються крупністю 0-100 мм (вміст класу 0-3 мм складає від 20 до 70 %); середня вологість шихти: початкова 10,5 %, кінцева 5,5 %; теплоносій – продукти згоряння коксового газу; паливо – коксовий газ.

На підставі результатів розрахунків матеріально й теплового балансів визначено обладнання технологічної лінії: технологічне (дробарка), зокрема нестандартизоване (теплогенератор безфутерувальний, відділювач, клапан на два положення, шлюзові живильники); тягодуттьове (вентилятори млинові); вагове та дозувальне (шлюзові живильники); коксове (клапани дросельні); пилоочисне (пиловловлювач батарейний циклонний, фільтр рукавний); безперервного транспорту (конвеєр стрічковий); електрозварювальне; хімічне; підйомно-транспортне; трубопровідна арматура; ліфти; приводи; технологічні трубопроводи; технологічні металоконструкції, зокрема нетипові; протипожежне обладнання; матеріали теплоізоляції і ін.

Розроблено схемою передбачено автоматичний контроль всіх параметрів технологічного процесу і роботи тягодуттьового теплогенератора та іншого обладнання, контроль температурного й гідравлічного режимів сушіння і класифікації у відділювачі, а також автоматичне регулювання всіх основних технологічних параметрів.

Управління всіма технологічними агрегатами й механізмами, а також регулювання технологічних параметрів процесів сушіння і класифікації передбачається як автоматичне, так і дистанційне, з пульта управління операторської.

Доведено економічну ефективність впровадження технології класифікації вугільних концентратів перед дробленням з підсушкою у відділювачі. Термін окупності, розрахований із річного економічного ефекту, становить близько 2 р.

Ключові слова: кам'яне вугілля, концентрати, відділювач з «киплячим шаром», безфутерувальний теплогенератор, вугільна шихта, коксовий газ, класифікація шихти, підсушка шихти.

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

Підвищення енергоефективності процесів у промисловості є актуальним питанням. ДП «ГИПРОКОКС» розробляє, удосконалює і впроваджує новітні технології та сучасне обладнання, що забезпечують підвищення ефективності процесів у діяльності коксохімічних виробництв [1-3], у тому числі – процесів підсушки вугільної шихти [4-6].

При підготовці шихти для коксування використовують вугільні концентрати, які містять від 20 до 70 % готового класу крупністю 0-3 мм, у тому числі до 30 % пилоподібного класу до 0,5 мм включно. Дроблення такої шихти є економічно невиправданим (насамперед, через перевитрати електроенергії на зайве переподрібнення шихти). Крім

того, недоліком роботи вузла відсіву дрібної фракції є постійне забивання сит грохотів, що вимагає додаткового контролю і обслуговування. На практиці, через забивання сит, у багатьох випадках попередній відсів перед остаточним дробленням просто відключається або взагалі виводиться зі схеми підготовки шихти.

Запропонована до розгляду в даній роботі технологія класифікації вугільної шихти перед відділенням остаточного дроблення в апараті для сепарації і підсушки шихти – відділювачі з «киплячим шаром» (надалі – ВКШ) дозволяє розширити сировинну базу коксування

(витрата дефіцитного жирного та коксового вугілля може бути скорочена на 10-20 % за рахунок газового та слабкоспікливого вугілля без погіршення якості коксу), підвищити якість коксу та продуктивність коксових батарей (надалі КБ) при зниженні енергетичних витрат і значному зниженні (або повному виключенні) викидів у атмосферу пилу та токсичних газів, зменшенні кількості стічних вод і витрат на їх очищення.

Метою роботи є розробка оптимальної технологічної схеми класифікації вугільних концентратів перед дробленням з підсушкою у ВКШ.



Рис. 1 Матеріальний баланс



Рис. 2 Тепловий баланс

Основні вихідні вимоги:

а) відділення пневмосепарації з підсушкою охоплює дві аналогічні технологічні лінії (робоча і резервна) із продуктивністю однієї лінії 250 т/год; режим роботи – 365 днів на рік, 17,5 годин на добу;

б) характеристика матеріалу, що надходить до відділення:

– вугільні концентрати крупністю 0-100 мм із насипною щільністю 800 кг/м³, вміст класу 0-3 мм із насипною щільністю 700 кг/м³ становить від 20 до 70 %;

– вологість шихти: початкова – від 9 до 12 % (середня 10,5 %), кінцева – від 5 до 6 % (середня 5,5 %).

в) теплоносій – продукти згоряння коксового газу (температура: початкова – 2000 °С, кінцева – 400 °С);

г) паливо – коксовий газ, склад, %: Н₂ – 58; СН₄ – 26; С₂Н₆ – 2; СО – 7; N₂ – 4; СО₂ – 2; О₂ – 1; щільність – 0,472 кг/м³; теплота згоряння – 16770 кДж/м³ (4303 ккал/м³);

д) температура:

– шихти: початкова – 20 °С, кінцева – 100 °С;

– топкових газів: початкова (на вході в апарат) – 400 °С, кінцева (на виході з апарату) – 100 °С;

– повітря зовнішнє: температура – 20 °С, коефіцієнт надлишку повітря на горіння – 1,2.

Для визначення обладнання однієї робочої лінії розраховано матеріальний і тепловий баланси (рис. 1, 2).

Також розрахунками встановлено:

– кількість коксового газу, необхідна для сушіння (із урахуванням 10 % втрат газу в пальниках топки), становить 3645 м³/год (визначається для вибору пальникових пристроїв з витрат газу);

– кількість повітря, необхідна для повного згоряння потрібної кількості коксового газу (із урахуванням коефіцієнта хімічної неповноти згоряння газу $\alpha_{\text{хім}} = 1,1$ і коефіцієнта надлишку повітря на горіння $\alpha = 1,2$) становить 20690 м³/год (визначається для вибору дутьового вентилятора);

– обсяг топкових газів, що утворюються при згорянні потрібної кількості коксового газу: складається з обсягу продуктів згоряння коксового газу 91367 м³/год (об'єм повітря на розведення у пропорції 1:2,5 для охолодження продуктів горіння коксового газу з 2000 до 500 °С – 76367 м³/год, об'єм відпрацьованих димових газів (рециркуляція) для забезпечення вибухобезпеки та додаткового охолодження газової суміші з 500 °С до 400 °С – 15000 м³/год) і з обсягу парів води 16403 м³/год і загалом становить 107770 м³/год (визначається для вибору димососа та вибору очисних пристроїв 1 ступеня очищення).

Виходячи з розрахунків обрано тип пневматичного ВКШ (див. рис. 3), який є нестандартним обладнанням та характеризується продуктивністю 250 т/год і вагою 10500 кг.



Рис. 3 Відділювач з «киплячим шаром»

У даному ВКШ для утворення «киплячого шару» у зоні розкипання під розподільну решітку замість звичайного повітря подаються струмені гарячого теплоносія (продуктів згоряння у теплогенераторі коксового газу) [7].

Для підготовки теплоносія з необхідними параметрами використовується безфутерувальний теплогенератор, в якому спалюється коксовий газ, що подається у камеру горіння через перфоровану стінку. Зовні (тангенціально) подається первинне повітря на горіння. Горіння коксового газу відбувається в центрі, а зовнішня поверхня відділена обертовим потоком холодного повітря, що не вимагає застосування вогнетривких матеріалів і теплоізоляції зовнішньої поверхні. Продукти згоряння коксового газу з температурою приблизно 2000 °С по внутрішній (центральної) трубі надходять у камеру змішування теплогенератора. Зовні у змішувальну камеру подається вторинне повітря на розведення теплоносія. Перед подачею теплоносія під решітку ВКШ встановлюється аналогічна змішувальна камера для введення рециркуляту – відпрацьованих димових газів після ВКШ. Подача рециркуляту, завдяки наявності в ньому водяної пари від підсушування шихти, забезпечує вибухобезпечність ВКШ по вугільному пилу. Температура теплоносія на вході у ВКШ становить приблизно 400 °С, а на виході – приблизно 100 °С.

Обрано допоміжне обладнання / пристрої процесу класифікації вугільних концентратів перед дробленням з підсушкою у ВКШ:

– технологічне (дробарка молоткова реверсивна), зокрема нестандартизоване (теплогенератор безфутерувальний, клапан на два положення, шлюзові живильники) обладнання;

– тягодутьове (вентилятори млинові) обладнання;

– вагове та дозувальне (шлюзові живильники) обладнання;

– коксове (клапани дросельні) обладнання;

- пилоочисне (пиловловлювач батарейний циклонний, фільтр рукавний) обладнання;
- електрозварювальне (трансформатор зварювальний пересувний) обладнання;
- хімічне (прес вулканізації) обладнання;
- підйомно-транспортне (талі (електричні та ручна), візок грузовий з вилами) обладнання;
- обладнання безперервного транспорту (конвеєр стрічковий);
- трубопровідна арматура (засувка клинова, комплект арматури трубопровідної запорної ручної);
- ліфт вантажопасажирський з режимом ППП;
- приводи (механізм електричний однооборотний з індуктивним датчиком і тягою, привод гвинтовий моторний);
- технологічні трубопроводи: трубопровід коксового газу (до теплогенератора), воздухопровід первинного (до теплогенератора) і вторинного (від вентилятора до теплогенератора) повітря, газоходи (від змішувальної камери до ВКШ, від вентилятора до фільтра рукавного, від фільтра рукавного до димової труби, від ВКШ до пиловловлювача батарейного циклонного, від пиловловлювача батарейного циклонного до вентилятора та до клапана вибухового), димова труба;
- технологічні металоконструкції: жолоби (від конвеєра до бункера, від ВКШ до конвеєрів, від ВКШ на дробарку, від дробарки до конвеєрів, від пиловловлювача батарейного циклонного до конвеєрів, від фільтра рукавного до конвеєрів), змішувальна камера, опора під МЕО, клапан вибуховий, напрямні апарати), зокрема нетипові металоконструкції (пристрої пропарки газопроводів і для розпалу);
- протипожежне обладнання;
- матеріали: теплоізоляція (газоходів, змішувальної камери, вентиляторів), рукави гумово-тканинні, шнури, скло, електроди.

Розроблено технологічну схему класифікації вугільних концентратів перед дробленням з підсушкою у ВКШ. Кожна технологічна лінія складається із наступних основних агрегатів:

- конвеєр стрічковий подачі шихти з дозувального відділення (спільний для двох технологічних ліній);
- клапан на два положення з приводом ПВМ (спільний для двох технологічних ліній);
- бункер;
- шлюзові живильники;
- ВКШ;
- вентилятор млиновий (дутьової подачі повітря);
- теплогенератор безфутерувальний;
- змішувальна камера;
- засувка клинова з висувним шпинделем і електро-двигуном;
- клапани дросельні;
- пиловловлювач батарейний циклонний;
- димосос;

- напрямний апарат, дообладнаний приводом МЕО;
- рукавний фільтр;
- дробарка молоткова реверсивна;
- конвеєри стрічкові подачі дрібних класів на вугільну вежу та крупних класів на дроблення.

Слід додатково зазначити, що запроєктовано використання:

- шлюзових живильників продуктивністю:
 - а) 250 м³/год (нестандартне обладнання) для забезпечення герметичності завантаження вологої шихти до ВКШ;

- б) 168-672 м³/год для забезпечення герметичності вивантаження з ВКШ крупних класів вугілля, які подаються на дробарку;

- в) 21-84 м³/год та 80 м³/год (нестандартне обладнання) для забезпечення герметичності вивантаження з ВКШ дрібних класів вугілля на конвеєр (необхідність використання двох шлюзових живильників зумовлена особливостями конструкції ВКШ);

- вентилятору млинового (дутьової подачі повітря на горіння) продуктивністю 23410-156700 м³/год із встановленим на всмоктувальній ділянці тракту (для регулювання його продуктивності) напрямним апаратом (нестандартне обладнання), дообладнаним приводом МЕО;

- паликового пристрою – теплогенератору безфутерувального продуктивністю 4000 м³/год (нестандартне обладнання);

- клапанів дросельних:

- а) дообладнаних приводом МЕО (перед теплогенератором безфутерувальним на первинному та вторинному повітрі, на виході зі змішувальної камери перед ВКШ, після димососу перед рукавним фільтром, після димососу на контурі рециркуляції, на байпасній лінії перед пиловловлювачем батарейним циклонним);

- б) ручного (перед теплогенератором безфутерувальним на первинному повітрі);

- апаратів системи пиловловлення:

- а) пиловловлювача батарейного циклонного продуктивністю 105000-140000 м³/год (I ступень очищення) із шлюзовими живильниками для забезпечення герметичності вивантаження частинок пилу вугілля з циклону на конвеєр готової шихти;

- б) фільтра рукавного тканинного стійкого до впливу високих температур і хімічно агресивних речовин, продуктивністю до 116350 м³/год (II ступень очищення) із шнековими розвантажувачами для забезпечення герметичності вивантаження частинок пилу від пиловловлювача на збірний конвеєр;

- димососу – вентилятору млинового продуктивністю до 160000 м³/год із встановленим на всмоктувальній ділянці тракту (для регулювання його продуктивності) напрямним апаратом (нестандартне обладнання), дообладнаним приводом МЕО для дистанційного керування об'ємом димових газів, що всмоктуються димососом.

Процес класифікації вугільних концентратів перед дробленням з підсушкою у ВКШ полягає у наступному. Шихта (вугільні концентрати) із дозувального відділення стрічковим конвеєром через перекидний клапан на два положення подається в бункер, а далі – шлюзовим живильником-дозатором до ВКШ. У ВКШ завантажувальним жолобом шихта подається на розподільну решітку в зону розкипання. Поділ вихідної шихти на два продукти відбувається за допомогою повітряного потоку, який нагнітається вентилятором. У зоні розкипання під дією цього повітря утворюється «киплячий шар», в якому відбувається поділ вугілля по крупності. Дрібні класи через шлюзові живильники жолобами подаються на конвеєр готової (кондиційної) шихти. Крупні класи скребокним пристроєм переміщуються по решітці і розвантажуються в жолоб великої фракції, а потім шлюзовим живильником подаються до молоткової дробарки.

Виділені у процесі підсушки шихти водяні випари евакууюються разом з відпрацьованим теплоносієм і вугільним пилом в батарейний циклон. Для виключення конденсації водяної пари і зниження точки роси передбачено байпасну лінію подачі гарячих димових газів після теплогенератора в газохід перед батарейним циклоном. Уловлений в батарейному циклоні вугільний пил через шлюзові живильники подається до готової шихти на стрічковий конвеєр, а відпрацьовані димові гази димососом частково (від 15 до 45 %) повертаються в контур рециркуляції і через змішувальну камеру надходять під решітку ВКШ. Основна частина відпрацьованих газів після очищення в рукавних фільтрах скидається в атмосферу димовими трубами. Уловлений в рукавних фільтрах тонкий вугільний пил двома шнековими розвантажувачами подається на стрічковий конвеєр до готової шихти.

Розробленою технологічною схемою передбачено автоматичний контроль всіх параметрів технологічного процесу і роботи тягодуттвального теплогенератора та іншого обладнання, контроль температурного й гідравлічного режимів сушіння і класифікації у ВКШ, а також автоматичне регулювання всіх основних технологічних параметрів.

Управління всіма технологічними агрегатами й механізмами, а також регулювання технологічних параметрів процесів сушіння і класифікації передбачається як автоматичне, так і дистанційне, з пульта управління операторської.

Щодо економічної складової: доведено ефективність впровадження технології класифікації вугільних концентратів перед дробленням з підсушкою у ВКШ. Термін окупності, розрахований із річного економічного ефекту, становить близько 2 років.

Бібліографічний список

1. **Кравченко С.О.** Утилізація надлишкового газу УСГК / **С.О. Кравченко, Д.В. Мірошніченко** // Вуглехімічний журнал. – 2023. – № 2. – С. 3-8. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-2-3-9>
2. **Кравченко С.О.** Ефективність встановлення субекономайзера у котельні УСГК / **С.О. Кравченко, С.В. Чаплянко, А.О. Волошин, С.О. Ларін** // Вуглехімічний журнал. – 2023. – № 4. – С. 3-6. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-4-3-6>
3. **Кравченко С.О.** Ефективність виконання сатуратора з нержавіючої сталі // **С.О. Кравченко, С.В. Чаплянко, С.В. Сухорукова, А.В. Рогожин, А.А. Когтін** // Вуглехімічний журнал. – 2023. – № 5. – С. 33-37. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-5-33-37>
4. **Кравченко С.О.** Підсушка вугільної шихти з застосуванням димових газів / **С.О. Кравченко, В.М. Фоміна, С.В. Чаплянко** // *Recent Trends in Science: Proceedings of the 3rd International Scientific and Practical Internet Conference (Dnipro, May 16-17, 2024)* / FOP Marenichenko V.V., Dnipro, Ukraine, P. 118-120. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.wayscience.com/wp-content/uploads/2024/05/Conference-Proceedings-May-16-17-2024-1.pdf>
5. **Кравченко С.О.** Підсушка вугільної шихти з застосуванням відпрацьованої пари УСГК / **С.О. Кравченко, В.М. Фоміна, С.В. Чаплянко** // *Current issues of science, education and society: experience and prospects: Proceedings of International scientific-practical conference (Tampere (Finland) July 19, 2024)* / P. 31-33. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.economics.in.ua/2024/07/19.html>
6. **Кравченко С.О.** Класифікація вугільних концентратів перед дробленням з підсушкою у відділювачі з «киплячим шаром» / **С.О. Кравченко, Г.К. Коськова, С.В. Чаплянко** / *Current issues of science, education and society in modern conditions: Proceedings of International scientific-practical conference (Tampere (Finland) September 12, 2024)* / P. 43-46. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.economics.in.ua/2024/09/12.html>
7. **Гребенюк О.Ф.** Розрахунки процесів коксового виробництва: посібник з проєктування / **А.Ф. Гребенюк, О.І. Збиковський**. – Донецьк: Норд-Прес, 2008. – 322 с.

Рукопис надійшов до редакції 29.10.2024

DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGICAL SCHEME FOR THE CLASSIFICATION OF COAL CONCENTRATES BEFORE CRUSHING WITH A DRYING IN A "FLUIDIZED BED" SEPARATOR

© **S.A. Kravchenko**, Ph.D. in technical sciences, **G.K. Koskova**, **S.V. Chaplianko**, Ph.D. in technical sciences (STATE ENTERPRISE "STATE INSTITUTE FOR DESIGNING ENTERPRISES OF COKE OVEN AND BY-PRODUCT PLANTS" (SE "GIPROKOKS"), 60 Sumska str., Kharkiv, 61002, Ukraine)

In order to increase the energy efficiency of coke oven and by-product production processes, a technological scheme was developed for the classification of coal charge before the final crushing department in the apparatus for separation and drying of the coal charge - separators with a "fluidized bed" according to the following main initial requirements: the department of pneumatic separation with drying includes two similar technological lines (working and stand by) with the productivity of one line of 250 t/h (working mode – 365 days a year, 17,5 hours a day); coal concentrates arriving at the department are characterized by a size of 0-100 mm (the content of the 0-3 mm size is from 20 % to 70 %); average moisture content of the coal charge: initial 10,5 %, final 5,5 %; heat carrier - coke oven gas combustion products; fuel - coke oven gas.

Based on the results of calculations of material and heat balances, the equipment of the technological line was determined as follow: technological (crusher), including non-standardized one (unlined heat generator, separator, two-position valve, sluice feeders); forced-draft (mill fans); weighing and dosing (sluice feeders); coke (throttle valves); dust cleaning (battery cyclone dust collector, bag filter); continuous transport (belt conveyor); electric welding; chemical; lifting and transport; pipeline fittings; elevators; drives; technological pipelines; technological steel structures, including atypical ones; firefighting equipment; thermal insulation materials, etc.

The developed scheme provides automatic control of all parameters of the technological process and operation of the forced-draft heat generator and other equipment, control of temperature and hydraulic modes of drying and classification in the separator, as well as automatic regulation of all main technological parameters.

Control of all technological units and mechanisms, as well as regulation of technological parameters of the drying and classification processes, is expected to be both automatic and remote, from the operator's control panel.

The economic effectiveness of the introduction of the technology of classification of coal concentrates before crushing with drying in a separator has been justified. The payback period, calculated from the annual economic effect, is about 2 years.

Keywords: hard coal, concentrates, "fluidized bed" separator, unlined heat generator, coal charge, coke oven gas, coal charge classification, coal charge drying.

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

АНАЛІЗ ТЕНДЕНЦІЙ РОЗВИТКУ ДЕЕМУЛЬГУВАННЯ НАФТОВИХ І КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ СИСТЕМ

© **В.В. Савченко**¹

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.com

² Лаврова Інна Олегівна, канд. техн. наук, проф. кафедри КТПНГТП, e-mail: inlavr68@gmail.com

У статті розглянуто сучасні тенденції у створенні нових, більш ефективних деемульгаторів, а також у використанні альтернативної сировини для зниження собівартості реагентів. Запропоновано систематизацію методів руйнування нафтових і кам'яновугільних емульсій, яка охоплює фізико-хімічний, термічний, механічний та комбінований підходи. Досліджено перспективні напрями розробки інтелектуальних («розумних») реагентів, зокрема термочутливих полімерів, що змінюють свої властивості залежно від температури, CO₂-чутливих сополімерів, які змінюють змочувальну здатність під впливом вуглекислого газу, та рН-чутливих полімерів, здатних регулювати розчинність і поверхневу активність залежно від кислотності середовища. Розглянуто новий клас деемульгаторів, відомих як «зелені» реагенти, які є екологічно безпечними альтернативами традиційно застосовуваним хімічним сполукам. До них належать біодеградабельні полімери, такі як полісахариди та природні білки, а також поверхнево-активні речовини рослинного походження, зокрема сапоніни та лецитини. Ці сполуки взаємодіють із міжфазним шаром емульсії, знижуючи поверхневий натяг і сприяючи прискоренню розділення фаз. Проаналізовано застосування наноматеріалів для руйнування емульсій кам'яновугільної смоли, стабілізованих пилоподібними частинками, шляхом руйнування міжфазної плівки, адсорбції на краплях і зміни їхньої змочуваності. Особливу увагу приділено використанню холодних деемульгаторів у виробничих умовах, що дозволяє знизити енерговитрати на підігрів емульсії та підвищити загальну ефективність процесу. Холодні деемульгатори ефективно руйнують емульсії за низьких температур, зменшуючи енергетичні витрати на підігрів. Встановлено, що в такій ролі можуть виступати неіоногенні полієфіри або продукти реакції етиленоксиду, пропіленоксиду та бутіленоксиду з м-дифенолом. Показано, що колоїдні асфальтени ускладнюють деемульгацію, оскільки температура деемульгування нижча за температуру висадження асфальтеново-смолистих речовин.

Ключові слова: нафта, кам'яновугільна смола, вода, емульсія, поверхнево-активна речовина, «розумні» деемульгатори.

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

У сучасному світі попит на нафту невідомо зростає [1]. Для його задоволення у промисловому виробництві розроблено різні технології підготування сирової нафти до переробки, зокрема хімічне заводнення, гібридне заводнення та інші хімічні методи [1, 2]. Проте взаємодія підземних вод із введеними хімічними реагентами спричиняє інтенсивне емульгування нафти та води у видобутій рідині. Це призводить до підвищення стабільності емульсій сирової нафти, зростання витрат на збір, транспортування і зберігання сировини, а також до посиленого зносу трубопровідного обладнання [3]. Крім того, в процесах видобутку, переробки, зберігання і транспортування неминує утворюються значні обсяги незворотно (існуючими методами зневоднення) емульгованих нафтопродуктів, що спричиняє забруднення довкілля, включно з екосистемами, ґрунтами, водоймами та рослинністю [4].

Нафтові водні емульсії є однією з ключових технологічних проблем нафтової промисловості, особливо під час видобутку та переробки вуглеводнів. Їхнє утворення посилюється наявністю в сирій нафті твердих частинок, асфальтенів, смол та інших природних компонентів, що сприяють стабілізації емульсійних систем [5].

Кам'яновугільна смола, що утворюється при високотемпературному коксуванні, також схильна до утворення стійких водосмоляних емульсій, що значно ускладнює її підготовку до подальшої переробки, зберігання та транспортування. Наявність води, що містить хлориди та інші солі амонію, ускладнює процес підготовки смоли до термічного фракціонування, сприяє корозії обладнання та підвищує витрати на транспортування і зберігання. На вітчизняних коксохімічних підприємствах для зневоднення смоли застосовують методи декантації, термічної та термохімічної обробки, а також відстійне центрифугування [6]. Стабільність емульсій значною мірою залежить від ступеня піролізу кам'яновугільної смоли [7]. Зневоднення емульсій високопіролізованих смол вимагає використання спеціалізованих реагентів, що покращують ефективність розділення фаз [8].

Розробка нових деемульгаторів, здатних швидко руйнувати нафтові та кам'яновугільні емульсії за знижених температур, є актуальним завданням. Це дозволить підвищити ефективність роботи обладнання, скоротити енергоспоживання та зменшити витрати на експлуатацію.

Тенденції розвитку технології деемульгаторів спрямовані на синтез нових, більш ефективних сполук, а також на використання наявної сировини для зниження собівартості реагентів. Це сприяє не лише економічній ефективності процесу, але й підвищенню екологічної безпеки та адаптації реагентів до конкретних виробничих умов. На основі аналізу експериментальних та літературних даних [1-3, 4, 9] можна запропонувати класифікацію методів руйнування нафтових і кам'яновугільних емульсій, що охоплює фізико-хімічний, термічний, механічний та комбіновані підходи (рис. 1).

Потреба у нових типах деемульгаторів свідчить про складність завдання розділення стабільних емульсій, а також про необхідність зниження витрат на реагенти, то енерговитрати на здійснення процесу розділення.

Процес деемульгування охоплює три стадії: флокуляція, коалесценція та седиментація. Стадійність зумовлює доцільність підбору реагентів для кожного етапу та створення композиційних деемульгаторів [10]. Наявність природних поверхнево-активних речовин (асфа-

льтенів, нафтових кислот, восків тощо) як у сирій нафті, так і у вихідній кам'яновугільній смолі, підвищує стабільність емульсії «вода в нафті» («вода в смолі») шляхом адсорбції зазначених компонентів на міжфазній поверхні. Тому деемульгатори повинні бути здатні ефективно знижувати цю стабільність [11].

Науковий інтерес становить огляд досягнень у сфері розроблення спонукальних матеріалів для ефективного розділення нафти й води, а також нових типів деемульгаторів, що з'явилися нещодавно. Одним із таких перспективних напрямів є так звані інтелектуальні («розумні») реагенти, чутливі до зовнішніх стимулів, що дозволяє значно покращити процеси розділення вуглеводнів й води. Останні досягнення в галузі інтелектуальних деемульгаторів забезпечують впровадження динамічних, ефективних та екологічно безпечних технологій. Подібні інноваційні підходи дозволяють вирішувати проблеми обробки складних емульсій, зменшуючи при цьому споживання хімічних реагентів та енергетичні витрати.

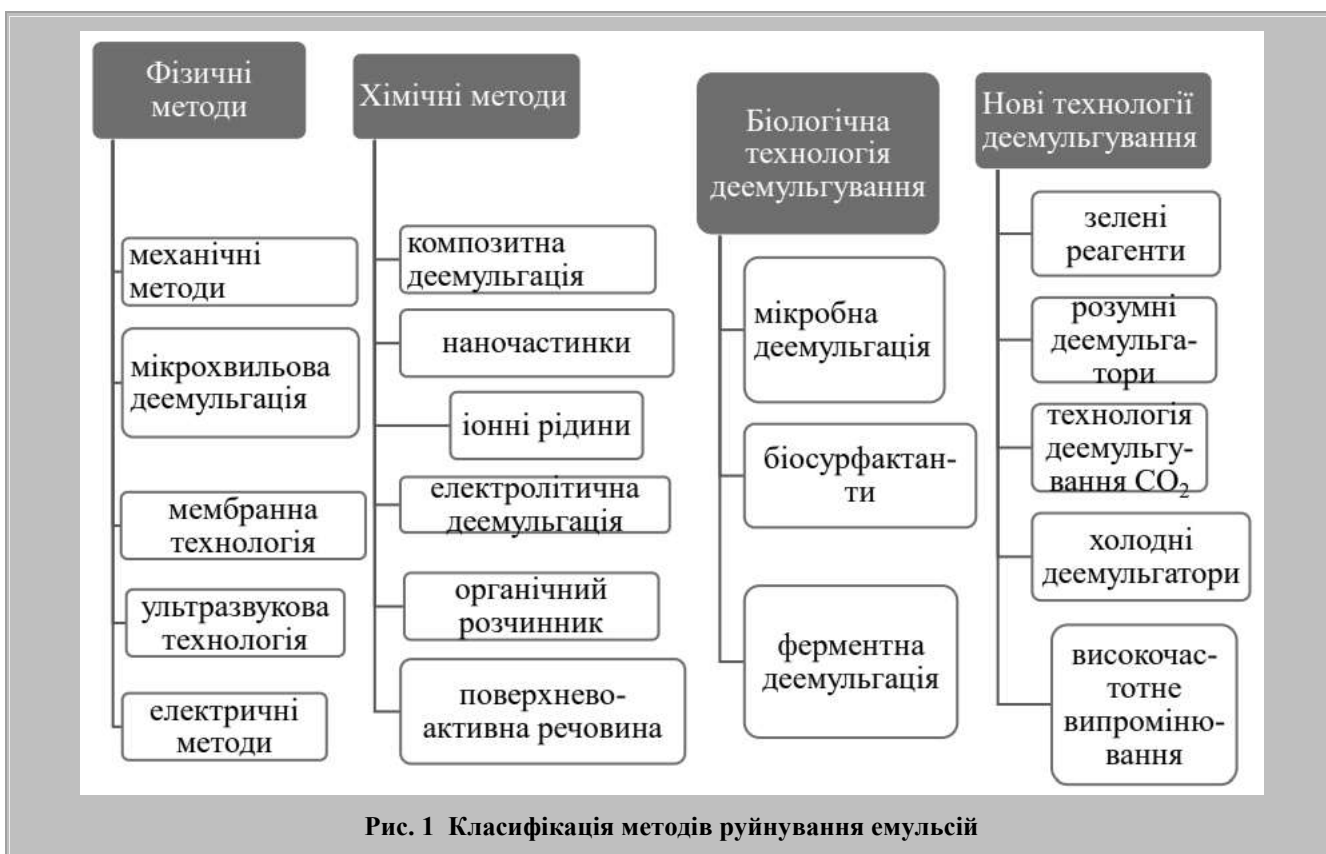


Рис. 1 Класифікація методів руйнування емульсій

Сучасні деемульгатори розробляються з урахуванням специфічних властивостей емульсій, що дозволяє оптимізувати їхню ефективність. Одним із прикладів таких реагентів є термочутливі полімери, здатні зміню-

вати свої властивості залежно від температурних умов, що сприяє більш керованому та ефективному розділенню фаз. Термочутливі полімери змінюють свої властивості (наприклад, розчинність) у відповідь на зміну

температури, при чому демонструють різкі, стрибкоподібні зміни своїх фізичних властивостей. Такі властивості бути використано для запуску процесу деемульгування при певних визначених температурах [12].

Коли в стійку емульсію додають термочутливий полімер-деемульгатор, він рівномірно розчиняється в нафті, не виявляючи активної дії за низьких температур. Однак за певної температури його розчинність змінюється, і він починає взаємодіяти з межею розділу нафта-вода. Під час нагрівання полімер стає менш розчинним у нафті й концентрується на поверхні крапель води, сприяючи їх коалесценції. Температурний вплив значно підвищує ефективність такого «розумного» деемульгатора, оскільки змінює в'язкість емульсії, міжфазну взаємодію та молекулярну динаміку. Це дозволяє швидше й ефективніше розділяти нафту та воду.

Ключові механізми цього процесу включають, перш за все, зниження в'язкості: підвищена температура зменшує в'язкість сирої нафти, покращуючи дифузію деемульгатора в матриці емульсії. Наприклад, при 60 °C неіонний деемульгатор досяг 99 %-ї ефективності за 2 години, тоді як при 25 °C для цього знадобилося 12 годин [13]. В деяких випадках визначається так зване плато ефективності, тобто покращення розділення дещо зменшується вище критичних температур.

Розроблено деемульгатори, засновані на CO₂-чутливих сополімерах, таких як полі-2-диметиламіноетилметакрилат (PDMAEMA), які змінюють свою змочуваність у відповідь на вплив вуглекислого газу (CO₂). У початковому стані мембрана пропускає вуглеводні, але затримує воду через гідрофобні властивості. Це корисно, якщо потрібно відокремити нафтову фазу від води. Коли мембрана піддається впливу CO₂, PDMAEMA протонується, перетворюючись на гідрофільну форму. Це змінює взаємодію мембрани з рідинами: тепер вона відштовхує вуглеводні й пропускає воду. Такий ефект корисний для відділення водної фази від нафтопродуктів [9].

До «розумних» деемульгаторів відносять також рН-чутливі полімери (наприклад, поліакрилова кислота PAA), які змінюють свою розчинність і поверхневу активність залежно від кислотності середовища. Це дозволяє їм контролювано руйнувати стабілізуючу оболонку крапель води в емульсії «нафта у воді» або «вода в нафті». Переваги рН-чутливих деемульгаторів полягають у контрольованій активації – можна змінювати рН середовища, щоб запускати або зупиняти процес деемульгації [14]. Припустимо ситуацію, коли у вихідному стані емульсія стабілізована поверхнево-активними речовинами (ПАР) або смолистими речовинами, які утримують краплини води диспергованими в нафті. Полімер розподіляється в системі, але поки що не активний. Якщо емульсія була стабілізована кислотними ПАР, додавання лугу призведе до іонізації полімеру ($-COOH \rightarrow -COO^-$), його розчинення у водній

фазі та взаємодії з поверхнею крапель. Якщо, навпаки, емульсія стабілізована лужними компонентами, можна знизити рН (HCl, CO₂), і полімер стане гідрофобним, руйнуючи захисний шар навколо крапель води. Такі деемульгатори також застосовуються для руйнування емульсій, стабілізованих твердими частинками, що має майже критичне значення для дестабілізації емульсій на основі кам'яновугільних смол [15, 16]. Поверхневу активність усіх частинок можна регулювати шляхом керування густиною поверхневого заряду, диспергуючи їх у водних розчинах з різним рН. Наприклад, емульсії П/В, стабілізовані кремнеземними сполуками при рН 2, дестабілізуються при зміні рН до 6,5 і 12 [14].

Окремо слід виділити новий клас деемульгаторів, відомих як «зелені» реагенти – екологічно безпечні сполуки, що застосовуються для руйнування водонафтових емульсій. Вони розроблені як альтернатива традиційним хімічним деемульгаторам, які можуть містити токсичні компоненти, зокрема неіоногенні ПАР на основі алкілфенолів або поліетиленгліколю.

До «зелених» деемульгаторів належать біодеградабельні полімерні сполуки, такі як полісахариди (декстри, хітозан, целюлоза), природні білки (наприклад, желатин), а також модифіковані гумінові кислоти. Завдяки наявності гідрофільних і гідрофобних ділянок ці речовини взаємодіють із міжфазним шаром емульсії, витісняючи стабілізуючі молекули ПАР. Це призводить до зниження поверхневого натягу, ініціює коалесценцію (злиття крапель) і сприяє швидкому розділенню фаз [17]. Деемульгування із застосуванням ПАР рослинного походження, таких як сапоніни, лецитини, рамноліпіди та соєві фосфоліпіди, ґрунтується на їхніх амфільних властивостях, які сприяють порушенню стабільності емульсії. Ці сполуки взаємодіють із міжфазними плівками, змінюючи їхню структуру, фазову поведінку або ініціюючи фазове розділення. Завдяки високій спорідненості до поверхонь, ПАР рослинного походження ефективно витісняють нафтові ПАР, що стабілізують емульсію, тим самим руйнуючи міжфазний шар. Крім того, вони можуть змінювати змочуваність дисперсних частинок, наприклад, гідрофобізуючи тверді домішки, які сприяють стабілізації емульсії. Такі ПАР добре поєднуються з іншими методами деемульгації, зокрема термічною та ультразвуковою обробкою [18, 19].

Наночастинки і наноматеріали активно досліджуються як перспективні деемульгатори завдяки їхнім унікальним властивостям – високій питомій поверхні, здатності взаємодіяти з міжфазною плівкою і змінювати змочуваність поверхонь. Вони здатні руйнувати стабілізуючий шар навколо крапель води в емульсіях «нафта у воді» і «вода в нафті», тим самим сприяючи їхній коалесценції та розділенню фаз. Деемульгація за допомогою наноматеріалів ґрунтується на руйнуванні міжфазної плівки, адсорбції на краплях і зміні їхньої

змочуваності. Наночастинки вбудовуються в міжфазний шар, змінюючи його структуру, послаблюючи міцність і знижуючи поверхневий натяг. Деякі наночастинки (наприклад, TiO_2 , ZrO_2) здатні змінювати заряд крапель, зменшуючи електростатичне відштовхування між ними, що прискорює злиття крапель води [20].

Холодні деемульгатори – це хімічні речовини, які використовуються для руйнування емульсій, причому вони ефективні за відносно низьких температур, зазвичай нижче 60°C . Це дозволяє зменшити витрати енергії на підігрів емульсій. Рецептuru холодних деемульгаторів зазвичай не розкривається, проте деякі патенти свідчать про їхній комплексний склад. Наприклад, відомо, що реагент може належати до класу неіоногенних полієфірів (наприклад, PR929) [21], або бути отриманим шляхом введення етиленоксиду, пропіленоксиду та бутиленоксиду з використанням м-дифенолу як вихідного реагенту [22].

Основною перешкодою для низькотемпературної деемульгації сиріої нафти, як і кам'яновугільної смоли, є наявність у їх складі колоїдних асфальтенів. Наприклад, складність деемульгування видобувних рідин на нафтовому родовищі обумовлена тим, що температура деемульгування є нижчою за температуру випадання асфальтеново-смолистих речовин. В одному з досліджень вдалося знизити температуру деемульгування з 73 до 68°C , що забезпечило відмінний ефект розділення фаз [22].

Висновки

1. Запропоновано систематизацію існуючих методів руйнування нафтових і кам'яновугільних емульсій, що включає фізико-хімічні, термічні, механічні та комбіновані підходи.

2. Одним із перспективних напрямів розробки деемульгаторів є так звані інтелектуальні (розумні) реагенти. До них належать: термочутливі полімери, які змінюють свої властивості залежно від температури, забезпечуючи більш кероване та ефективне розділення фаз; CO_2 -чутливі сополімери, що змінюють змочувальну здатність під впливом вуглекислого газу; рН-чутливі полімери, які здатні регулювати свою розчинність і поверхневу активність залежно від кислотності середовища. Це дозволяє контролювати руйнування стабілізуючої оболонки крапель води в емульсії.

3. Перспективним підходом до руйнування емульсій нафти й кам'яновугільної смоли, стабілізованих пилоподібними частинками, є застосування наноматеріалів. Їхня дія базується на руйнуванні міжфазної плівки, адсорбції на краплях і зміні їхньої змочуваності.

4. У виробничих умовах особливий інтерес становить використання холодних деемульгаторів, які дають змогу знизити енерговитрати на підігрів емульсій, підвищуючи загальну ефективність процесу.

Бібліографічний список

1. Zhou Y. A review of crude oil emulsification and multiphase flows in chemical flooding / Y. Zhou, D. Yin, Y. Li et al. // *Energy Science & Engineering*. – 2023. – № 11. – P. 1484–1500. <https://doi.org/10.1002/ese3.1351>.

2. Банніков Л.П. Формування, фізико-хімічні властивості, можливості використання та інтенсифікація руйнування емульсій на основі кам'яновугільної смоли та конденсату коксового газу / Л.П. Банніков, В.І. Шустіков, А.А. Пастернак [та ін.] // *Вуглехімічний журнал*. – 2015. – № 3. – С. 37-43.

3. Yonguep E. Formation, stabilization and chemical demulsification of crude oil-in-water emulsions: A review / E. Yonguep, K.J. Kabamba, M. Chowdhury // *Petroleum Research*. – 2022. – № 7. – P. 459–472. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2022.01.007>.

4. Yue Yao. Evaluation of enhanced oil recovery methods for mature continental heavy oil fields in China based on geology, technology and sustainability criteria / Yue Yao, Deqiang Sun, Jin-Hua Xu, Bin Wang, Guohong Peng, Bingmei Sun // *Energy*. – 2023. – Vol. 278. – P. 127962. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.127962>.

5. Zhang X. Demulsification of Water-in-Heavy Oil Emulsions by Oxygen-Enriched Non-Ionic Demulsifier: Synthesis, Characterization and Mechanisms / X. Zhang, C. He, J. Zhou [et al.] // *Fuel*. – Vol. 338. – P. 127274. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127274>.

6. Мукіна Н.В. Вплив гранулометричного складу твердої дисперсної фази кам'яновугільної смоли на ефективність її виділення у центрифугі безперервної дії / Н.В. Мукіна, Л.П. Банніков, Ф.Ф. Чешко, Г.Г. Ачкасова // *Вуглехімічний журнал*. – 2012. – № 1-2. – С. 34-43.

7. Bannikov L.P. Modification of Water Washing of Coal Tar and its Potential to Reduce the Level of Quinoline Insoluble Substances / L.P. Bannikov, O.L. Borisenko, F.F. Cheshko [et al.] // *Petroleum and Coal*. – 2023. – Vol. 65(3). – P. 886-895.

8. Topilnytskyy P. Demulsifying compositions for destruction of water coal tar emulsions / P. Topilnytskyy, V. Romanchuk, L. Bannikov [et al.] // *Petroleum Science and Technology*. – 2022. – Vol. 42(14). – P. 1820-1840. <https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2150776>.

9. Tang L Research and Application Progress of Crude Oil Demulsification Technology / L. Tang, T. Wang, Y. Xu et al. // *Processes*. – 2024. – Vol 12(10). – P. 2292–2303. <https://doi.org/10.3390/pr12102292>.

10. Bannikov L.P. Improvement of Thermochemical Dewatering of Coal Tar by Forming Compositional Demulsifier / L.P. Bannikov, O.Yu. Lavrova, V.V. Karchakova // *Petroleum and Coal*. – 2021. – Vol. 63(3). – P. 887–898.

11. Li Z. Study on demulsifier crude oil interactions at oil-water interface for crude oil dehydration / Z. Li, A. Chakraborty, J. Fuentes et al. // *Colloids and Surfaces A*:

Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – Vol. 630. – P. 127526. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127526>.

12. **Musarurwa H.** Thermo-responsive polymers and advances in their applications in separation science / **H. Musarurwa, N.T. Tavengwa** // *Microchemical Journal.* – 2022. – Vol. 179. – P. 107554. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107554>.

13. **Adewunmi A.A.** Nonionic Demulsifier for Smart Demulsification of Crude Oil Emulsion at Room and Moderate Temperatures / **A.A. Adewunmi, M.S. Kamal, S.M.S. Hussain** // *ACS Omega.* – 2024. – Vol. 9(49). – P. 48405–48415. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c06634>.

14. **Thiriveni A.** General destabilization mechanism of pH-responsive Pickering emulsions / **A. Thiriveni, B.M. Gurappa** // *Physical Chemistry and Chemical Physics.* – 2017. – Vol. 19(45). – P. 30790–30797. <https://doi.org/10.1039/C7CP04665K>.

15. **Банніков Л.П.** Характеристика емульсій «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>.

16. **Банніков Л.П.** Вплив мінеральної речовини вугільних частинок на обводнення кам'яновугільних смол / **Л.П. Банніков, Н.В. Мукіна** // *Вуглехімічний журнал.* – 2023. – № 2. – С. 9–13. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-2-9-13>.

17. **Saad M.A.** Eco-friendly surfactant to demulsification water in oil emulsion: synthesis, characterization and application / **M.A. Saad, N.H. Abdurahman, R.M. Yunus**

// *Chemical Data Collections.* – 2020. – Vol. 30. – P. 100582. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2020.100582>.

18. **Obasi T.C.** Molecular-trapping in Emulsion's Monolayer: A New Strategy for Production and Purification of Bioactive Saponins / **T.C. Obasi, R. Moldovan, A. Toiu [et al.]** // *Scientific Report.* – 2017. – Vol. 7. – P. 14511. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15067-4>.

19. **Sattarpour F.** Effect of pH on the Stability of Water in Heavy Crude Oil Emulsions Stabilized by Saponin and Rhamnolipid Biosurfactants / **F. Sattarpour, R. Hajimohammad, L. Amirkhani** // *Iran Journal of Chemistry and Chemical Engineering.* – 2023. – Vol. 42(9). – P. 3068–3075. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2023.559382.5491>.

20. **Xu H.** Magnetically responsive multi-wall carbon nanotubes as recyclable demulsifier for oil removal from crude oil-in-water emulsion with different pH levels / **H. Xu, W. Jia, S. Ren, J. Wang** // *Carbon.* – 2019. – Vol. 145. – P. 229–239. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.024>.

21. **Kang W.L.** Study on Demulsification of a Demulsifier at Low Temperature and Its Field Application / **W.L. Kang, S.R. Liu, B. Xu [et al.]** // *Petroleum Science and Technology.* – 2013. – Vol. 31(6). – P. 572–579. <https://doi.org/10.1080/10916466.2011.576368>.

22. **Jiang S.** Synthesis and Application of a Novel Multi-Branched Block Polyether Low-Temperature Demulsifier / **S. Jiang, Q. Li, B. Xu [et al.]** // *Molecules.* – 2023. – Vol. 28(24). – P. 8109. <https://doi.org/10.3390/molecules28248109>.

Рукопис надійшов до редакції 10.01.2025

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-2-13-19

Specialty 161. U.D.C. 662.7

ANALYSIS OF TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF DEMULSIFICATION OF OIL AND COAL SYSTEMS

© **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, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine)

The article discusses current trends in the creation of new, more efficient demulsifiers, as well as the use of local raw materials to reduce the cost of reagents. A systematisation of methods of destruction of oil and coal emulsions is proposed, which includes physicochemical, thermal, mechanical and combined approaches. Promising directions for the development of intelligent reagents are investigated, in particular, temperature-sensitive polymers that change their properties depending on temperature, CO₂-sensitive copolymers that change wettability under the influence of carbon dioxide, and pH-sensitive polymers that can regulate solubility and surface activity depending on the acidity of the environment. The article discusses a new class of demulsifiers known as ‘green’ reagents, which are environmentally friendly alternatives to traditional chemical compounds. These include biodegradable polymers such as polysaccharides and natural proteins, as well as surfactants of plant origin, such as saponins and lecithins. These compounds interact with the interfacial layer of the emulsion, reducing the surface tension and facilitating rapid phase separation. The application of nanomaterials for the destruction of coal tar emulsions stabilised by dust particles by destroying the interfacial film, adsorption on droplets and changing their wettability is analysed. Particular attention is paid to the use of cold demulsifiers in

production environments, which reduces energy consumption for heating emulsions and increases the overall efficiency of the process. Cold demulsifiers effectively break down emulsions at low temperatures, reducing energy costs for heating. It has been established that they can be non-ionic polyesters or products of the reaction of ethylene oxide, propylene oxide and butylene oxide with *m*-diphenol. Colloidal asphaltene make demulsification more difficult, since the demulsification temperature is lower than the temperature of asphaltene-resinous substances precipitation.

Keywords: coal blend, bursting pressure, petrographic characteristics, volatile substance yield, forecasting, coke quality.

Corresponding author D.V. Miroshnichenko, e-mail: dvmir79@gmail.com

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-2-19-26

Спеціальність 161. УДК 697.942

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПЕРВИННОГО ОХОЛОДЖЕННЯ КОКСОВОГО ГАЗУ В ЦЕХАХ УЛОВЛЮВАННЯ КОКСОХІМІЧНИХ ВИРОБНИЦТВ

© С.О. Кравченко¹, М.О. Соловійов², А.А. Конарєв³

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.com

² Соловійов Михайло Олексійович, канд. техн. наук, головний технолог, e-mail: solovjov.gpk.ua@gmail.com

³ Конарєв Андрій Анатолійович, нач. хімічного відділу, e-mail: ho.gpk.ua@gmail.com

У статті виконано стислий аналіз існуючих схем і обладнання для первинного охолодження коксового газу, перелічені їх переваги та недоліки. Показано і враховано важливість технологічної стадії первинного охолодження, що вирішує цілий комплекс завдань: зменшення об'єму коксового газу і зниження витрат енергії на його подальше стиснення в нагнітачах (газодувках); конденсація водяної пари, що міститься в ньому, що складається з вологи вугільної шихти, пірогенетичної води, а також водяної пари, що виходять від випаровування надсмольної води під час зрошення газозбірників; досягнення оптимальної температури для уловлювання з коксового газу бензолних вуглеводнів, сірководню та аміаку. Крім того, у первинних газових холодильниках відбувається виділення переважної частини туманоподібної смоли, що не лише підвищує вихід товарної продукції, а й виключає подальше забруднення апаратури для уловлювання хімічних продуктів коксування.

Показано, що зрошення міжтрубного простору первинних газових холодильників водосмоляною емульсією є необхідною мірою їхньої сталої та ефективної експлуатації. Разом з тим, вказано на недоліки існуючої системи зрошення міжтрубного простору холодильників водосмоляною емульсією, особливо для апаратів великої продуктивності. ДП «ГИПРОКОКС» розроблено нову схему промивання міжтрубного простору ПГХ від відкладень, яка має суттєві переваги в порівнянні з існуючою системою. Також було вдосконалено низку конструктивних елементів та вузлів газових холодильників.

Нова система промивання міжтрубного простору ПГХ від відкладень конструкції ДП «ГИПРОКОКС» також є природоохоронним заходом, що дозволяє зменшити об'єм стічних вод внаслідок зменшення кількості пропарок апарата.

Ключові слова: коксохімічне виробництво, коксовий газ, первинне охолодження, первинний газовий холодильник, ефективність, міжтрубний простір, промивання, водосмоляна емульсія, система зрошення.

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

Первинне охолодження призначене для охолодження коксового газу, що надходить з коксових батарей, від 80-83 °С до в середньому 28-33 °С. При використанні циклу заохолодженої води на останніх стадіях охолодження газу (у нижніх секціях первинних газових холодильників) температура коксового газу на виході з первинного газового холодильника (ПГХ) сягає близько 22-24 °С. Відповідно до Правил технічної експлуатації коксохімічних підприємств ПТЕ-2017 [1] температура газу після первинних газових холодильників повинна бути не вище 35 °С при охолодженні тільки оборотною водою і не вище 25 °С при застосуванні заохолодженої води.

Охолодження газу в первинних газових холодильниках проводиться для того, щоб зменшити його об'єм і знизити витрату енергії на подальше стиснення в нагнітачах (газодувках) коксового газу. Також охолодження спричинює конденсацію водяної пари, що міститься в газі, і складається з вологи вугільної шихти, пірогенетичної води, а також продукту випаровування надсмольної води під час зрошення газозбірників. Крім того, температура коксового газу, до якої відбувається його охолодження в ПГХ, є оптимальною для уловлювання з газу бензолних вуглеводнів, сірководню та аміаку. Первинне охолодження коксового газу супроводжується конденсацією з нього парів води до стану насичення ними газу за цієї температури газу, так і смоли у кількості до 40-50 % від її ресурсів у газі. Водночас в конденсованій смолі також розчиняється значна частина нафталіну, що міститься в коксовому газі.

Вміст нафталіну в коксовому газі змінюється в міру проходження газу через газовий тракт апаратури цеху уловлювання. Рис.1 ілюструє цей процес. Цифри та заштриховані прямокутники відображають відсоток уловлювання нафталіну в конкретному апараті від початкової кількості в газі, що виходить із пічних камер (прийнято за 100 %).

Численні дослідження показали, що у первинних газових холодильниках відбувається виділення близько 50 % і вище нафталіну, що міститься у коксовому газі [2].

При первинному охолодженні коксового газу, у водяному конденсаті, що утворюється, відбувається також часткове розчинення аміаку, сірководню, діоксиду вуглецю, ціаністого водню та інших компонентів коксового газу з утворенням деяких хімічних сполук. Крім того, частково розчиняються феноли, піридинові основи та інші домішки.

Виділення переважної частини пароподібної смоли в первинних газових холодильниках важливо не тільки з погляду отримання товарної продукції (кам'яновугільної смоли), але й тому, що виключає подальше забруднення апаратури для уловлювання хімічних продуктів

коксування та відкладення смоли та нафталіну в газопроводах. Водночас повніше виділення смоли з газу необхідне також і тому, що її присутність у газі забруднює сульфат амонію, знижуючи його якість, та погіршує якість поглинального мастила, що використовується для уловлювання бензолних вуглеводнів.



Рис.1 Зміна вмісту нафталіну в коксовому газі впродовж газового тракту

Залежно від типу холодильників розрізняють кілька схем первинного охолодження коксового газу: схема з холодильниками безпосередньої дії; з використанням трубчастих газових холодильників (з вертикальним чи горизонтальним розташуванням труб); схема охолодження газу в конденсаторах і трубчастих газових холодильниках, тощо. Застосування первинних холодильників того чи іншого типу вносить характерні особливості до технологічних схем охолодження газу та зміни в режим роботи установок.

На початку розвитку технології переробки коксового газу використовувалося його пряме охолодження при безпосередньому та протиточному контакті газу та зрошувачої води, яка потім охолоджувалася на відкритій градирні. Первинне охолодження коксового газу в ПГХ безпосередньої дії забезпечувало більш високу чистоту охолодженого коксового газу за умови порівняно низької витрати циркулюючої води. Проте у зв'язку з попутною абсорбцією водою добре розчинних компонентів (аміаку, сірководню, ціаністого водню), підвищеними витратами на очищення та обслуговування обладнання та значним погіршенням санітарно-гігієнічних умов праці, поступово перейшли на застосування газових холодильників, у котрих теплообмін між коксовим газом та оборотною водою здійснюється через теплопередавальну стінку. Це так зване непряме первинне охолодження коксового газу набуло найбільшого поширення в Європі та країнах ближнього зарубіжжя [3, 4].

При використанні ПГХ з вертикальними трубами коксовий газ після охолодження в газозбірнику до 80-83 °С надходить через сепаратор у міжтрубний простір холодильників. По трубах протиплином рухається оборотна технічна вода з початковою температурою близько 23-27 °С. Під час теплообміну між цими двома потоками газ охолоджується до 30-35 °С та відбувається конденсація парів смоли та води. Охолоджений газ спрямовується в електрофільтри і далі нагнітачем подається до сульфатного відділення, а конденсат з газових холодильників стікає через гідрозатвор у проміжний збірник. Конструктивно холодильник з вертикальними трубами є овальним апаратом з плоским днищем і з верхньою і нижньою трубними решітками, до яких кріпляться вертикально розташовані труби. Спеціальні вертикальні перегородки ділять міжтрубний простір на певну кількість ходів. Коксовий газ через газовий штуцер холодильника надходить у міжтрубний простір, послідовно проходить всі ходи і залишає апарат через штуцер виходу коксового газу. Оскільки під час охолодження коксового газу та конденсації парів води та смоли об'єм газу значно зменшується, для збереження постійної швидкості газу перегородки встановлені таким чином, щоб поперечний переріз ходів зменшувався до виходу з апарату.

Трубний простір, у свою чергу, поділено на еквівалентну кількість ходів. Технічна вода, що подається на охолодження, входить у нижню частину трубного простору через водний штуцер, проходить назустріч газу послідовно n ходів (з нижньої камери у верхню по трубах і назад) і виходить через вихідний штуцер з нижньої водяної камери. У кожному з ходів здійснюється протivotочний рух газу та води. Тепло від газу до води передається через поверхню труб, яка є поверхнею теплопередачі холодильника. Конденсат, що утворився під час охолодження газу у міжтрубному просторі, видаляється через спеціальні штуцери.

Продуктивність ПГХ з вертикальними трубами зазвичай становить 8-10 тис м³/год за коксовим газом. Для ефективної роботи холодильника необхідно забезпечити проектні швидкості газу та води та чистоту зовнішніх та внутрішніх поверхонь труб. Відхилення від проектних швидкостей газу відбувається через відкладення нафталину в міжтрубному просторі холодильника. Для очищення міжтрубного простору холодильника в нього припиняють подачу води та газу, після чого в міжтрубний простір подають водяну пару протягом 4-6 годин. Подібна пропарка має проводитися регулярно за спеціальним графіком.

Основними недоліками холодильників із вертикальними трубами є: великий гідравлічний опір внаслідок заростання/забивання міжтрубного простору відкладеннями смоли та нафталину; висока трудомісткість промивання зовнішньої поверхні труб; порівняно низькі коефіцієнти теплопередачі – 50-90 Вт/(м²×К) через

низькі швидкості води в трубах та інтенсивне відкладення смолистих речовин у міжтрубному просторі. До переваг подібних ПГХ відносять їх невисоку вимогливість до якості води, що подається на охолодження.

При експлуатації ПГХ з горизонтальними трубами, коксовий газ, охолоджений в газозбірнику до 80-83 °С, надходить через сепаратор у міжтрубний простір холодильників і рухається зверху вниз, омиваючи похилі труби. По висоті холодильника труби розділені на окремі секції. Зазвичай кількість секцій складає 3-4. Вода, що охолоджує, подається в нижню частину холодильника і рухається вгору через всі пучки труб, з'єднані послідовно за допомогою водяних камер. За температури води, що потрапляє на охолодження, 23-27 °С, газ охолоджується до 25-35 °С, очищається від туманоподібної смоли в електрофільтрі і подається нагнітачем на очищення коксового газу від аміаку. Конденсат з ПГХ, електрофільтру та нагнітача надходить через гідрозатвори до збірника, звідки насосом перекачується у спеціальний відстійник. Смола з відстійника надходить у збірник смоли, а надсмольна вода – у проміжний збірник для поповнення циклу газозбірників. Надлишкова надсмольна вода стікає у сховище, звідки насосом передається на перероблення до аміачної установки.

Корпус холодильника з горизонтальними трубами має прямокутний переріз, до двох вертикальних стінок корпусу кріпляться теплообмінні труби. По висоті холодильника труби розташовані у вигляді окремих пучків. Суміжні пучки нахилені в різні боки (приблизно 1° по горизонталі). Зближені кінці трубних пучків перекриваються загальною кришкою, яка ущільнюється зі стінками холодильника м'якими прокладками. Кришки разом із трубними решітками утворюють перетічні водяні камери. Труби розташовані із певним кроком. Зазвичай пласкі стінки холодильника посилені ребрами жорсткості та внутрішніми анкерними стяжками, виконаними з труб. Штуцер входу газу розташований на верхній кришці холодильника, штуцер виходу газу – у нижній частині корпусу. Штуцер входу води розташований у нижній водяній камері, штуцер виходу води – у верхній. Конденсат, що збирається в нижній частині холодильника, стікає по похилому днищу (кут нахилу – 3-4°) у бік штуцера для виходу конденсату. Для очищення зовнішніх поверхонь труб від відкладів нафталину і фусів, міжтрубний простір зрошується смолоконденсатною сумішшю (водосмоляною емульсією). Номінальна продуктивність холодильника з горизонтальними трубами по коксовому газу становить зазвичай 5-30 тис. м³/годину і вище (залежно від конструкції).

Промисловий досвід показав, що застосування ПГХ з горизонтальним розташуванням труб забезпечує більш ефективне охолодження газу, полегшує роботу нагнітачів та загалом всієї апаратури цеху уловлювання. Ці апарати мають низку переваг у порівнянні з холодильниками з вертикальними трубами: вода, що охо-

лоджує, рухається в трубах під напором, має велику швидкість (0,8-1,0 м/с) і турбулентний режим потоку, що дозволяє інтенсифікувати теплопередачу від труб до води та загальмувати відкладення зважених частинок у трубах; низхідний потік конденсату змиває із зовнішньої поверхні труб відкладення смоли та нафталіну, завдяки чому уповільнюється зростання гідравлічного опору апарату; наявність самостійних трубних секцій дозволяє використання різних холодоагентів в одному

апараті, тим самим дозволяючи утилізувати тепло коксового газу для технологічних потреб, або застосування заохолодженої води в нижніх по ходу газу секціях ПГХ.

Водночас експлуатаційники відзначають низку недоліків: підвищені вимоги до якості технічної води; складні умови ремонту (особливо заміна труб); необхідність підтримки швидкості води у трубному пучку не менше 1 м/с; неможливість заміни окремих секцій.

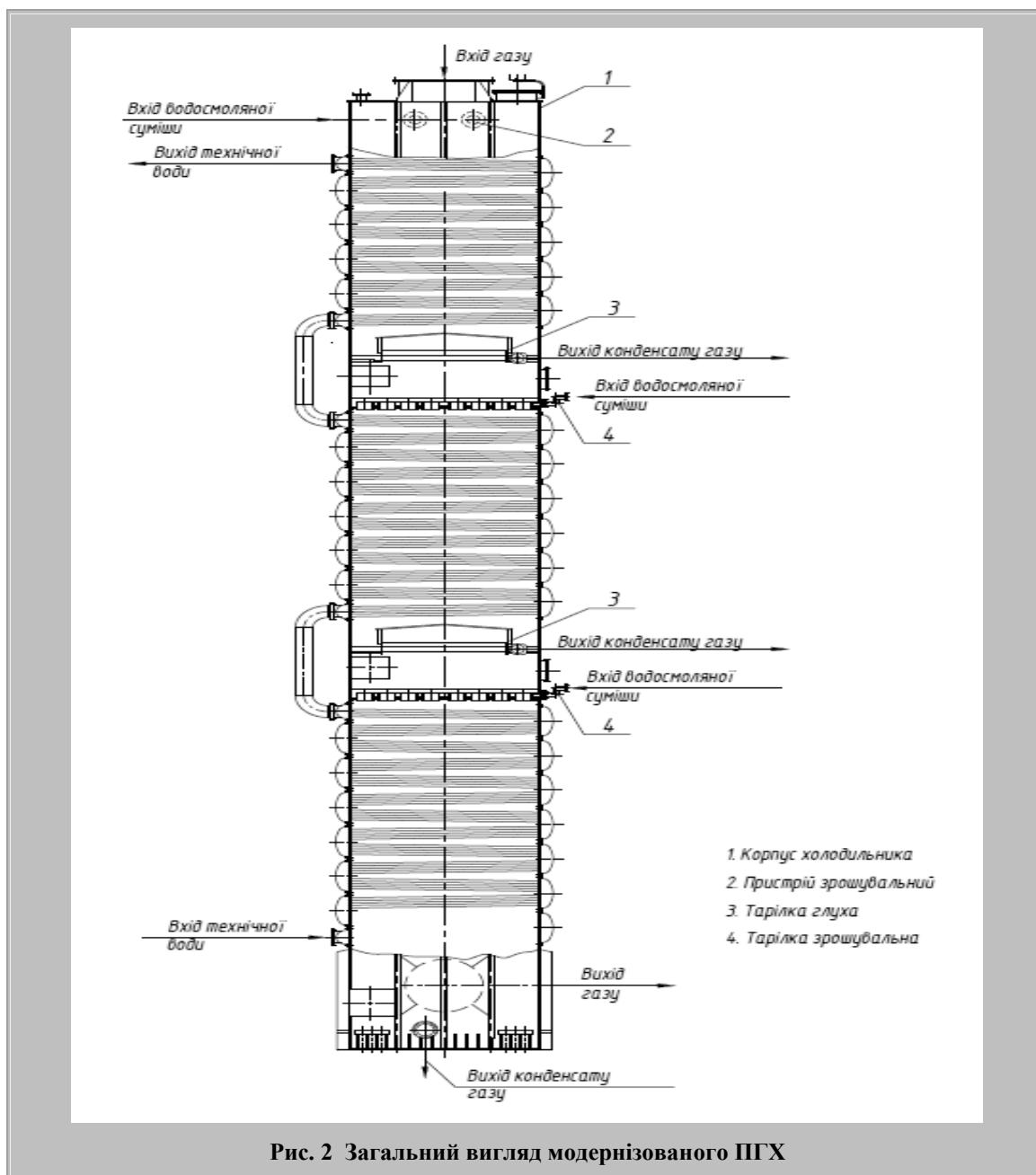


Рис. 2 Загальний вигляд модернізованого ПГХ

Незважаючи на вищезазначені недоліки, сьогодні більшість вітчизняних та зарубіжних коксохімічних підприємств віддають перевагу ПГХ з горизонтальними трубами. Навпаки, первинні газові холодильники з вертикальними трубами морально застаріли та не відповідають сучасним вимогам і зазвичай не застосову-

ються під час реконструкції та/або новому будівництві коксохімічних підприємств.

Треба зазначити, що ДП «ГИПРОКОКС» розроблено цілу лінійку трубчастих газових холодильників за продуктивністю коксового газу, зокрема апарати великої одиничної продуктивності.

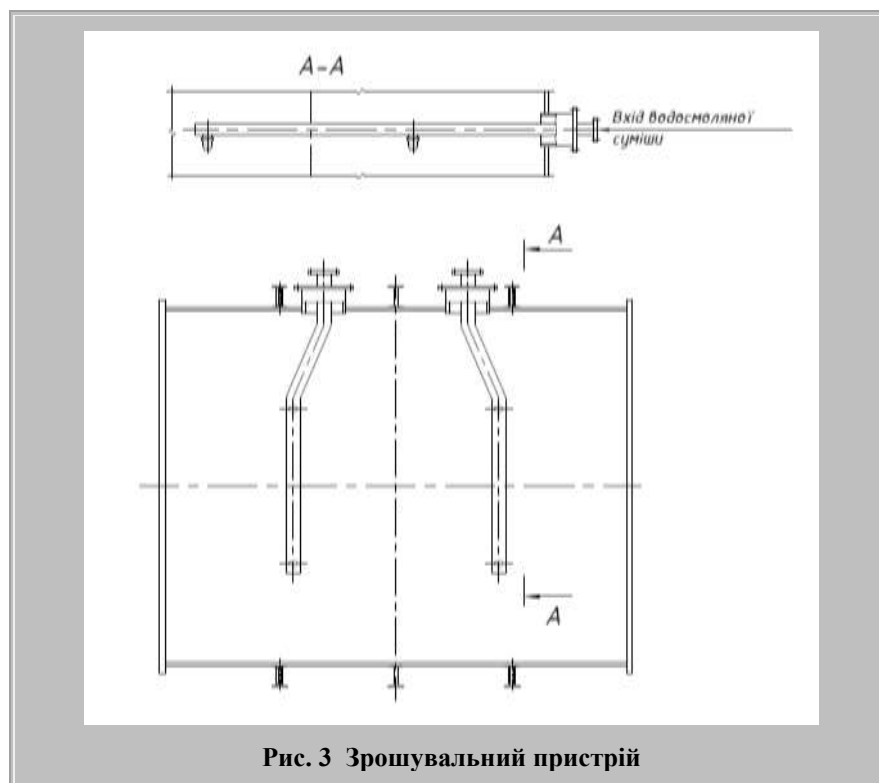


Рис. 3 Зрошувальний пристрій

Як вже було зазначено вище, у ПГХ з горизонтальним розташуванням труб, коксовий газ охолоджується, рухаючись міжтрубним простором, одночасно з нього послідовно конденсуються вода, смола і нафталін. Оскільки газ, що охолоджується, рухається зверху вниз, смола, що конденсується у верхній частині холодильника, розчиняє нафталін, який кристалізується на трубах, і виводить його з холодильника. Цей ефект посилюється зрошенням міжтрубного простору. Промивання зовнішньої поверхні труб зменшує їх забруднення та збільшує період між пропарками холодильника.

Більшість коксохімічних підприємств використовує безперервне промивання міжтрубного простору холодильників сумішшю смоли і конденсату коксового газу, який утворюється під час охолодження. Витрата суміші смоли та конденсату газу на один холодильник приймається 12-25 м³/год. Кількість смоли у цій суміші підтримується в межах 15-30 %. Водосмоляна емульсія подається через форсунки в міжтрубний простір (над трубним пучком) верхньої частини першої по ходу газу секції ПГХ. Таке промивання, поряд з використанням

захопленої води для глибокого охолодження коксового газу в останній по ходу руху газу секції холодильника, забезпечує максимальне виділення смолистих речовин і нафталіну з коксового газу. Ступінь очищення коксового газу від нафталіну за відповідної організації зрошення міжтрубного простору досягає 0,5-0,7 г/м³ [3].

Конденсат коксового газу з первинних газових холодильників разом із промивною сумішшю з холодильників через гідрозатвори (конденсатовідвідники) надходить у горизонтальні збірники. Підтримуючи постійний рівень рідини в одному із збірників, її насосами через регулюючу арматуру розподіляють так, що необхідна кількість подається на промивання міжтрубного простору холодильників, а надлишок надходить у колектор надсмоляної води перед механізованими освітлювачами для відстою. Отже, здійснюється поповнення та освіження води циклу газозбірників конденсатом ПГХ.

Існуючий спосіб промивання міжтрубного простору має істотний недолік: в нижніх секціях часто не досяга-

ється необхідна ефективність очищення від відкладень. Серед інших ймовірних факторів, це може бути обумовлено неповним розкриттям факела зрошувальних форсунок, відхиленням потоку (струмин) емульсії під час руху від самої верхньої секції ПГХ до нижньої (тобто нерівномірним зрошенням за поперечним перерізом апарата), створенням локальних незрошуваних зон та накопиченням в них відкладень, підвищенням концентрації розчиненого нафталіну у водосмоляній емульсії за певних температур особливо в нижній секції холодильника, тощо Це викликає необхідність проведення частих ремонтів, періодичні зупинки на обслуговування, пропарювання або прогрівання холодильника гарячим коксовим газом та інші проблеми.

З огляду на вищезазначені недоліки, ДП «ГИПРОКОКС» модернізовано конструкцію первинного газового холодильника з горизонтальними трубами та розроблено нову систему зрошення міжтрубного простору апарату. Такий ПГХ охоплює: корпус прямокутного перетину, що складається з верхньої, середньої та нижньої секцій і має трубні решітки, до яких кріп-

ляться пучки горизонтальних теплообмінних труб; штуцер підведення газу та його виведення; штуцери підведення охолоджувальної води та її виведення; штуцери підведення водосмоляної суміші; зрошувальний пристрій; форсунки; глухі тарілки; штуцери відведення конденсату газу; зрошувальні тарілки з трубчастими розподільниками та коробами (рис. 2).

У верхній частині верхньої секції встановлено зрошувальний пристрій з форсунками, а між верхньою та середньою, середньою та нижньою секціями для відведення частини конденсату з нафталіном передбачені глухі тарілки, під якими розташовані зрошувальні тарілки, де порядно вздовж і поперек її полотно врізані прямокутні коробки, що мають трапецеїдальні вирізи по всьому периметру по верхній стороні стінок і трикутні зубчики по нижній стороні стінок і обладнані трубчастими розподільниками для подачі водосмоляної суміші в міжкоробчастий простір тарілок. На рис. 2 схематично показано також напрямки потоків коксового газу, водосмоляної суміші, конденсату коксового газу.

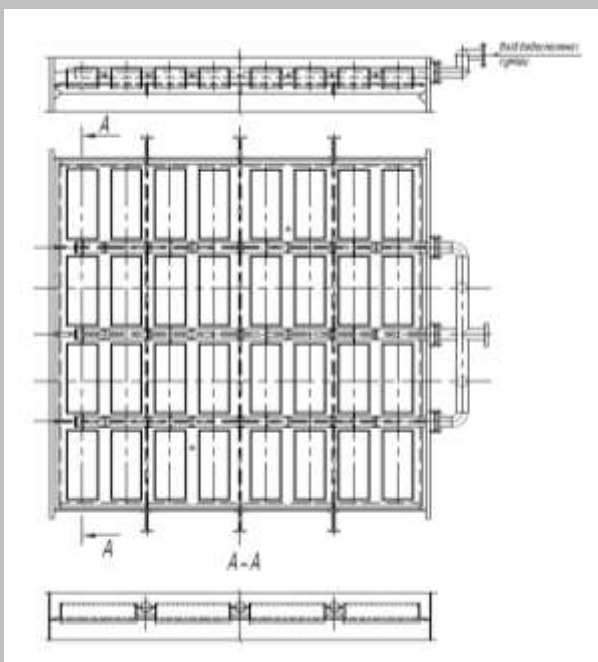


Рис. 4 Зрошувальна тарілка

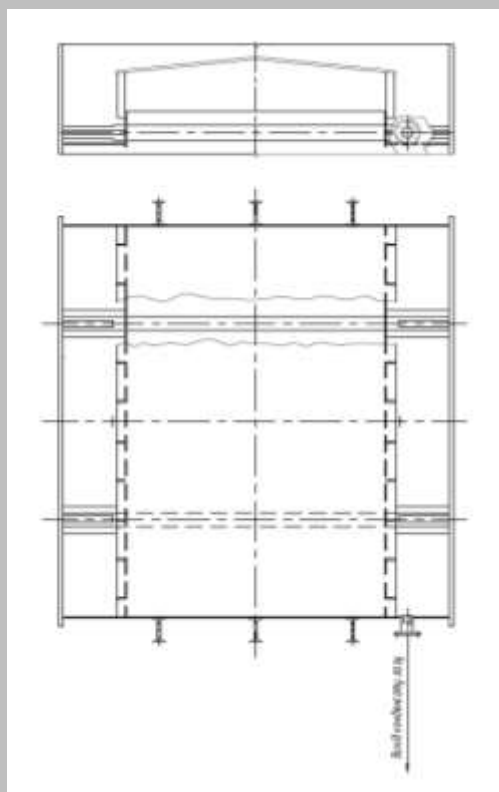


Рис. 5 Глуха тарілка

Роботу зазначеного ПГХ з горизонтальними трубами організовано в наступий спосіб.

У верхню секцію холодильника подають гарячий коксовий газ, який під час руху зверху вниз через поверхню

теплопередачі труб охолоджується в перехресному напрямку по теплообмінних трубах водою. Пройшовши всі секції, охолоджений газ та нагріта вода виводиться з апарату. У процесі охолодження газу відбувається конденсація значної частини води, виділення з газу смоли, фусів, нафталіну, а також розчинення в конденсаті, що утворюється, деякої кількості аміаку, сірководню і вуглекислоти. Для змиву відкладень смоли, фусів і нафталіну із зовнішньої поверхні теплообмінних труб у верхній частині верхньої секції встановлено зрошувальний пристрій з форсунками (рис. 3), які розбризкують водосмоляну суміш, що подається.

Також водосмоляна суміш подається на зрошувальні тарілки, які розташовані в верхній частині другої та третьої секцій холодильника (рис. 4). Подача здійснюється через штуцери та трубчасті розподільники в міжкоробчастий простір, суміш заповнює його, переливається через верхні прорізи стінок коробів і, стікаючи вниз, крапає із зубчиків у нижній частині стінок, зрошуючи теплообмінні труби. Це дозволяє збільшити площу зрошення майже до 100 % і, як наслідок, ефективніше змивати відкладення на трубах. Це, в свою чергу, дозволяє зберегти теплопередавальну здатність труб, запобігти значному збільшенню гідравлічного опору холодильника, збільшити міжремонтний час апарату, зменшити об'єм стічних вод у результаті зменшення кількості пропарок апарату.

З глухих тарілок (рис. 5) відводиться частина конденсату газу та нафталіну. Завдяки цьому зменшується ймовірність забивання штуцера та трубопроводу відведення конденсату газу в нижній частині нижньої секції холодильника, що також дозволяє збільшити міжремонтний час апарата.

Отже, суттєвими перевагами первинного газового холодильника із новою системою зрошення міжтрубного простору є: подавання водосмоляної суміші за оптимальної температури на кожну окрему секцію апарата; рівномірний розподіл водосмоляної суміші за поперечним перетином кожної секції апарата; збільшення площі зрошення та ефективності змивання відкладень; можливість контролюваного відведення конденсату газу з кожної секції холодильника; можливість регулювання кількості (витрати) водосмоляної суміші, яка подається на кожну секцію апарата.

Висновки

1. ДП «ГИПРОКОКС» розроблено широку лінійку первинних газових холодильників відносно продуктивності за перероблюваним коксовим газом, зокрема високоефективних трубчастих газових холодильників підвищеної/великої продуктивності. Загалом це дозволило скоротити як капітальні вкладення, так і поточні (операційні) витрати. Крім того, значно скоротилася площа забудови під час нового будівництва та/або реконструкції.

2. Для ефективного та стабільного охолодження коксового газу є беззаперечною важливістю промивання міжтрубного простору трубчастих газових холодильників. Проте раніше розроблена класична схема промивання міжтрубного простору часто не дозволяла досягати необ-

хідної чистоти міжтрубного простору ПГХ, особливо в останніх по ходу газу нижніх секціях. Ця проблема стала ще актуальнішою у зв'язку з дедалі частішими запитами замовників щодо впровадження первинних газових холодильників підвищеної продуктивності, а також газових холодильників з більш глибоким охолодженням коксового газу на нижніх секціях захолодженою водою. Це спонукало фахівців ДП «ГИПРОКОКС» до пошуку та розроблення нових технічних рішень щодо вдосконалення схеми та конструктивних елементів ПГХ стосовно промивки міжтрубного простору холодильників від відкладень.

3. ДП «ГИПРОКОКС» розроблено та успішно запроваджено на практиці нову систему промивання міжтрубного простору ПГХ від відкладень. Водночас було вдосконалено низку конструктивних елементів та вузлів газових холодильників.

4. Нова система промивання міжтрубного простору ПГХ конструкції ДП «ГИПРОКОКС» має суттєві технологічні та конструктивні переваги в порівнянні з існуючою системою зрошення міжтрубного простору і дозволяє ефективно очищувати/промивати міжтрубний простір газових холодильників від відкладень, особливо в їх нижніх (останніх по ходу газу) секціях, що значно скоротило витрати на подальше чищення холодильників та зменшило періоди непродуктивних простоїв. Крім того, удосконалена конструкція системи промивання підвищує ефективність виділення нафталіну та дозволяє підтримувати стабільний гідравлічний режим ПГХ, уникаючи збільшення гідравлічного опору холодильника. Виключається ймовірність забивання штуцера та трубопроводу відведення конденсату газу в нижній частині нижньої секції холодильника, що, у свою чергу, значно знижує ймовірність виникнення нештатних/аварійних ситуацій та збільшує міжремонтний пробіг апарату.

5. Нова система промивання міжтрубного простору ПГХ від відкладень конструкції ДП «ГИПРОКОКС» також є природоохоронним заходом, що дозволяє зменшити об'єм стічних вод внаслідок зменшення кількості пропарок апарата.

Бібліографічний список

1. Правила технічної експлуатації коксохімічних підприємств ПТЕ-2017. – Харків: Гипрококс, 2017. – 273 с.
2. Лазорін С.Н. Виробництво сирого бензолу / С.Н. Лазорін, Є.І. Стеценко. – К.: Техніка, 1969. – 221 с.
3. Suli, Z. Coke Oven Gas Purification / Z. Suli, L. Chao, X. Kuangdi / In The ECPH Encyclopedia of Mining and Metallurgy. – Singapore: Springer, 2023. https://doi.org/10.1007/978-981-19-0740-1_1010-1.
4. Пастернак О.О. Екологічні і технологічні аспекти у процесах прямого і непрямого охолодження коксового газу / О.О. Пастернак, С.В. Нестеренко, Л.П. Банніков, К.О. Бутко // Комунальне господарство міст. – 2016. – Вип. 130. – С. 24-30.

Рукопис надійшов до редакції 11.11.2024 р.

IMPROVING THE EFFICIENCY OF PRIMARY COKE OVEN GAS COOLING IN COKE OVEN RECOVERY SHOPS

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

The article provides a brief analysis of existing schemes and equipment for primary cooling of coke oven gas, lists their advantages and disadvantages. The importance of the technological stage of primary cooling, which solves a whole range of tasks, is shown and taken into account: reducing the volume of coke gas and reducing energy consumption for its further compression in gas blowers; condensation of water vapour contained in it, consisting of coal charge moisture, pyrogenetic water, and water vapour coming from the evaporation of overburden water during irrigation of gas collectors; achieving the optimum temperature for the recovery of benzene hydrocarbons, hydrogen sulphide and ammonia from coke gas. In addition, the primary gas coolers release most of the mist-like resin, which not only increases the yield of marketable products but also eliminates further contamination of equipment for capturing chemical coking products.

It is shown that irrigation of the intertube space of primary gas refrigerators (PGR) with a water-resin emulsion is a necessary measure of their sustainable and efficient operation. At the same time, the disadvantages of the existing system of irrigation of the intertubular space of refrigerators with water-resin emulsion, especially for high-capacity devices, are indicated. "SE GIPROKOKS" has developed a new scheme for flushing the intertube space of the PGR from deposits, which has significant advantages over the existing system. A number of structural elements and components of gas refrigerators were also improved.

The new system of flushing the intertubular space of the GCF from deposits designed by "SE GIPROKOKS" is also an environmental protection measure that reduces the volume of wastewater due to the reduction in the number of steams of the unit.

Keywords: coke production, coke oven gas, primary cooling, primary gas refrigerator, efficiency, intertube space, flushing, water-resin emulsion, irrigation system.

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

ПЕРСПЕКТИВИ ВИРОБНИЦТВА В УКРАЇНІ ОКСИГЕНАТИВ НА БАЗІ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

© **К.В. Шевченко**¹, **А.Б. Григоров**²

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

¹ Шевченко Кирило Володимирович, докт. філ. (Ph.D.), проф., докторант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива (КТПНГТП), e-mail: drekstar2007@gmail.com

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

В статті розглянуто номенклатуру оксигенатів (антидетонаційних присадок з вторинної сировини), що використовуються у складі автомобільного бензину, їх позитивні та негативні властивості. Проаналізована перспективність виробництва в Україні оксигенатів з відходів виробництва та споживання. В якості основної сировини для виробництва оксигенатів запропоновано використовувати полімерні відходи: поліетилен низької (LDPE) та високої (HDPE) густини, поліпропілен (PP). Встановлено, що завдяки хімічному складу зазначені поліолефіни піддаються термічному або термокаталітичному піролізу в досить широкому діапазоні температур (380-900 °C) при атмосферному або підвищених тисках з утворенням рідких,

газоподібних та твердих продуктів піролізу. Запропоновано структурні схеми, реалізація яких у вигляді технологічних рішень дозволяє отримувати оксигенати з цільових та побічних продуктів. Так, цінними продуктами термічного та термокаталітичного піролізу полімерної сировини, що є перспективними з точки зору отримання оксигенатів, виступають ароматичні вуглеводні (зокрема $C_6H_5CH_3$) та олефіни (C_2H_4 , C_3H_6 та C_4H_8). Реалізуючи реакції каталітичного термоокиснення $C_6H_5CH_3$, гідратацію C_2H_4 , C_3H_6 та C_4H_8 , а також етерифікацію C_4H_8 (ізомерної будови), відповідно отримують альфа-метилфенол (AMF), спирти (етанол, пропанол, бутанол), метилтретбутиловий ефір (MTBE) та етилтретбутиловий ефір (ETBE). Також проаналізовано перспективність отримання альфа-метилфенолу (AMF) шляхом каталітичного метилування фенолу, видаленому зі стічних фенольних вод коксохімічних заводів (КХЗ). Запропоновані схеми отримання різних оксигенатів з вторинної сировини – відпрацьованих виробів з LDPE, HDPE, PP та стічних вод КХЗ – є складнішими у порівнянні з тими, що зараз застосовуються у промисловості, але дозволяють використовувати нове потужне джерело сировини та сприяють зниженню екологічного навантаження на навколишнє середовище.

Ключові слова: оксигенати, схеми отримання, вторинна сировина, полімери: фенольні води, переробка, піроліз, каталізатор.

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

Сучасна технологія виробництва автомобільних бензинів передбачає компаундування вуглеводневих фракцій, отриманих різними методами (термічними та термокаталітичними) переробки нафти та газового конденсату з присадками, які поліпшують експлуатаційні властивості товарного палива. Питання виробництва присадок до автомобільних бензинів в Україні стоїть особливо гостро, бо є суттєво обмеженим внаслідок застарілості наявних технологій та нестачі вуглеводневої сировини. Тому значна частина цих компонентів імпортується з інших країн. Через економічні та політичні фактори, зокрема через війну, поставки присадок в Україну стали непередбачуваними, що веде до нестабільності на ринку та труднощів у забезпеченні стабільного виробництва автомобільного бензину, який відповідає сучасним вимогам стандартів екологічної безпеки (Євро-4, Євро-5). Отже, зважаючи на це, вирішення питання власного виробництва присадок до автомобільних бензинів з наявної сировини відноситься до актуальних проблем сьогодення.

Основним типом присадок до автомобільних бензинів, які широко використовуються для покращення антидетонаційних та інших властивостей бензину, а також для зменшення викидів шкідливих речовин при його згорянні, виступають оксигенатні присадки – кисеньвмісні органічні сполуки [1]. Основна їхня роль полягає в збільшенні вмісту кисню (O) в бензині, що сприяє більш повному і ефективному його згорянню в двигуні. Це дозволяє зменшити викиди діоксиду (CO_2) та монооксиду (CO) вуглецю, окислів азоту (NO_x), вуглеводнів (CH) та інших шкідливих речовин. Основними оксигенатними присадками, які ефективно використовуються у автомобільних бензинах, є ефіри – метилтретбутиловий ефір (MTBE) та етилтретбутиловий ефір (ETBE), спирти (метанол, етанол) та альфа-метилфенол (AMF).

Додавання до 15 % означених оксигенатів до бензину може підвищити його октанове число приблизно на 2-5 одиниць. Це пов'язано з тим, що вони мають високі октанові числа (близько 105–110 од.), що допомагає підвищити стійкість паливної суміші до детонації [2-7]. Разом з перевагами оксигенати мають і такий недолік, як негативний вплив на матеріали паливної системи та двигуна. Так, деякі оксигенатні присадки (наприклад, спирти) здатні спричинити корозію і пошкодження пластикових або гумових частин паливної системи, що може знижувати довговічність двигунів, якщо вони не адаптовані до таких компонентів.

Слід зазначити, що хоча MTBE і відноситься до високоєфективних антидетонаційних добавок до автомобільних бензинів, в останні роки деякі країни-виробники бензинів почали суттєво обмежувати його використання, інші – повністю від нього відмовилися. Наприклад, Китай запропонував використовувати етанол замість MTBE як добавку до бензину. Проведені дослідження щодо порівняння впливу композицій бензину E10 (10 % кукурудзяного етанолу та 90 % бензину, об'єм/об'єм) і M10 (10 % MTBE та 90 % бензину, об'єм/об'єм) показали, що вплив на навколишнє середовище E10 був на 15,4 % нижчим, ніж M10 [8]. Метилтретбутиловий ефір (MTBE) використовувався як основна антидетонаційна присадка до автомобільного бензину в США протягом 1995–2006 років, але занепокоєння щодо потенційного впливу на здоров'я людей призвело до поетапної відмови в усій країні у 2006 році від використання цього оксигенату [9]. Тим часом, в Україні використання MTBE як присадки до автомобільного бензину не заборонено.

Слід зазначити, що в Україні виробляються обсяги оксигенатних присадок, які не здатні задовільними існуючий на них попит, а тому велика частина таких присадок імпортується із-за кордону. Так, у березні 2024 року компанія «Укрнафта» закупила 25320 тон МТБЕ для покращення характеристик бензину А-95 [10]. Імпортування цих присадок є досить вартісним, а також залежить від зовнішньоекономічної ситуації, що, в остаточному підсумку, сприяє створенню логістичних проблем і певного дефіциту присадок на ринку, або змушує виробників автомобільних бензинів використовувати менш ефективні чи вартісніші альтернативи.

Суттєвим кроком на шляху вирішення проблеми виробництва оксигенатних присадок в Україні виступає залучення до цього технологічного процесу наявної сировини, зокрема вторинної – полімерних відходів виробництва та споживання. Основою для виробництва оксигенатів виступають вуглеводні, отримані при переробці вуглеводневої (нафтової або газоконденсатної) сировини. Альтернативою та основним заміником цих вуглеводнів можуть бути газоподібні продукти термічної та термокаталітичної переробки вторинної полімерної сировини. Зазначимо, що з урахуванням сучасних тенденцій стрімкого розвитку техносфери, полімерні відходи виробництва та споживання виступають наймасовішим джерелом сировини (щорічно у світі виробляється понад 300 мільйонів тон полімерних матеріалів [11]) для виробництва різних видів компонентів – базових фракцій (інтервал кипіння від п.к. до 180 °С) та присадок – автомобільних бензинів. При цьому, найбільш придатною сировиною для виробництва компонентів автомобільних бензинів з огляду на хімічний склад (відсутність азоту та хлору, вміст сірки до 400 ppm), технологічність (здатність розкладатися під дією температур (380-900 °С) на продукти меншої молекулярної маси – газоподібні (C₂-C₄) та рідкі (C₅-C₁₂)), вихід та якість отриманих продуктів, виступають поліолефіни: поліетилен низької (LDPE) та високої (HDPE) густини, поліпропілен (PP). Згідно з дослідженнями, наведеними в роботі [12], у загальному вигляді молекули LDPE та HDPE мають більшу термічну стійкість, ніж молекули PP, а власне процес піролізу відбувається за послідовністю дисоціації полімеру до полімерного мономеру, а потім до молекул газу.

При піролізі полімерних матеріалів в залежності від технології піролізу утворюється в середньому 45-50 % рідкого палива, 35-40 % газів і 10-20 % вуглистою залишку [13]. Піроліз відходів HDPE та PP при температурах 650-750 °С дозволив отримати 43 % та 60 % рідких фракцій відповідно [14]. Причому концентрація ароматичних речовин в рідких продуктах піролізу зростала при вищих температурах реакції як для PP, так і для HDPE.

В роботі [15] піроліз (температура 400 °С після 60 хвилин реакції) поліпропіленових пластикових відходів проводили в реакторі періодичної дії при змінній температурі 250; 300; 350 та 400 °С, що дозволило отримати 88,86 % рідкого палива, 1,84 % вуглистою залишку та 9,3 % газів піролізу. Процес піролізу показав зворотне співвідношення між вуглистим залишком (вихід твердих речовин) і паливом (рідкі продукти). Густина (796,9 кг/м³) та теплотворна здатність (44,95 МДж/кг) отриманого піролізного рідкого палива відповідала комерційному стандартному значенню бензину (RON 88).

В роботі [16] надано результати піролізу поліпропілену (PP) і поліетилену високої густини (HDPE) в діапазоні температур від 250 до 400 °С. Для HDPE при 300 °С було досягнуто загальної конверсії на рівні 98,66 % (рідина – 69,82 %, газ – 28,84 % і залишок – 1,34 %); для PP при 350 °С загальна конверсія склала 98,12 % (рідина – 80,88 %; газ – 17,24 % та залишок – 1,88 %). Вміст олефінових вуглеводнів в рідких продуктах піролізу становив 25,7-31,90 %.

Використовуючи технологію повільного (швидкість нагрівання до 5-10 °С/хв., максимальна температура до 400 °С) піролізу з PP можна отримати до 33 % рідких продуктів та до 38 % газів піролізу; при швидкому (швидкість нагрівання до 20 °С/хв., максимальна температура до 750 °С) піролізі PP можна підвищити вихід газів піролізу до 7 % рідких вуглеводнів та до 91 % газів піролізу [17].

Отже, спираючись на інформацію, що представлена вище, спробуємо з технологічної точки зору систематизувати знання щодо виробництва на основі вторинної поліолефінової сировини оксигенатів, які широко використовуються в нафтопереробній галузі України для покращення якості товарних автомобільних бензинів.

Технологія виробництва автомобільного бензину з вторинної полімерної (LDPE, HDPE та PP) сировини, при якій у процесі виробництва використовуються як рідкі фракції (що википають до 180 °С), так і газу піролізу (етилен (C₂H₄), пропілен (C₃H₆) і бутилен (C₄H₈)), представлено на рис. 1.

Згідно з наведеною схемою (див. рис. 1) основним цільовим продуктом виступає рідка широка фракція піролізу п.к.-350 °С (70-88,5 %), побічними продуктами – вуглистий залишок (1,5-5,0 %) та газу піролізу (10-25 %). Далі шляхом фракціонування фракція п.к.-350 °С поділяється на фракцію п.к.-180 °С, яка складається з вуглеводнів від C₅ до C₁₁ і є основою для виробництва автомобільного бензину, та фракцію 180-350 °С, яка складається з вуглеводнів від C₁₂ до C₂₀ і є основою для виробництва дизельних та морських палив.

Газу піролізу складаються з алканів (C_nH_{2n+2}) та олефінів (C_nH_{2n}). Причому при піролізі LDPE та HDPE утворюється значна кількість олефінів – 50-60 % етиле-

ну (C_2H_4) та 10-15 % пропілену (C_3H_6) і бутилену (C_4H_8). Метан (CH_4), етан (C_2H_6), пропан (C_3H_8) та бутан (C_4H_{10}) утворюються в меншій кількості, їх частка за-

звичай складає близько 10-20 % від загального обсягу газу піролізу.

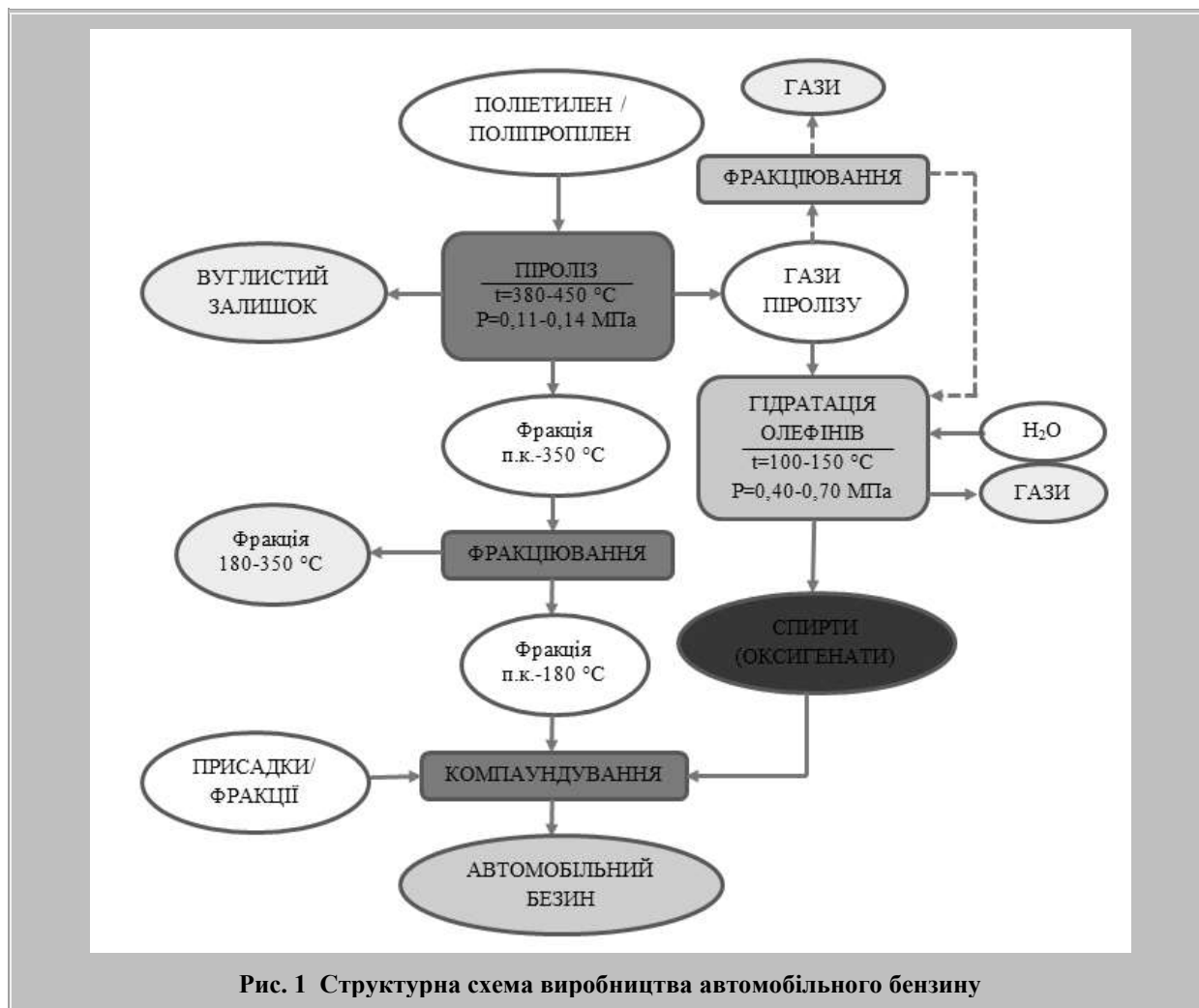


Рис. 1 Структурна схема виробництва автомобільного бензину

Піроліз РР, як і піроліз поліетилену, дає суміш алкенів і алканів, але з деякими відмінностями через іншу структуру полімеру. Пропілен (C_3H_6) є основним продуктом, що утворюється при піролізі поліпропілену, і його частка може становити 50-60 % в газах піролізу. Інші алкени, такі як бутилен (C_4H_8) та пентен (C_5H_{10}), можуть складати 10-20 %. Метан (CH_4), етан (C_2H_6), пропан (C_3H_8) та бутан (C_4H_{10}) можуть утворюватися в кількостях, що складають близько 15-25 % від загального обсягу газу піролізу.

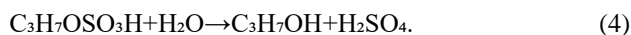
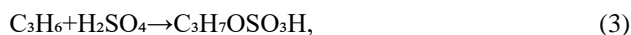
Саме отримання етанолу, пропанолу та бутанолу шляхом гідратації етилену, пропілену та бутилену в присутності сірчаної кислоти необхідно розглядати як основний процес отримання оксигенатів.

Гідратація відповідних олефінів відбувається у два етапи (утворення олефінусульфату, утворення відповідного спирту) за наступними схемами:

- для етилену:



- для пропілену:



- для бутилену:



Для отримання оксигенатів також можна запропонувати технологію, в якій вони будуть виступати цільовими, а не побічними продуктами (див. рис. 2).

Вихід етилену при піролізі LDPE, HDPE та пропілену при піролізі PP при атмосферному тиску залежить від багатьох факторів, таких як температура, тривалість реакції, наявність каталізаторів та інші параметри [18]. Однак у загальному випадку, як було наведено раніше, очікується, що етилен та пропілен – це головні продукти, поряд з бутиленом та іншими вуглеводнями.

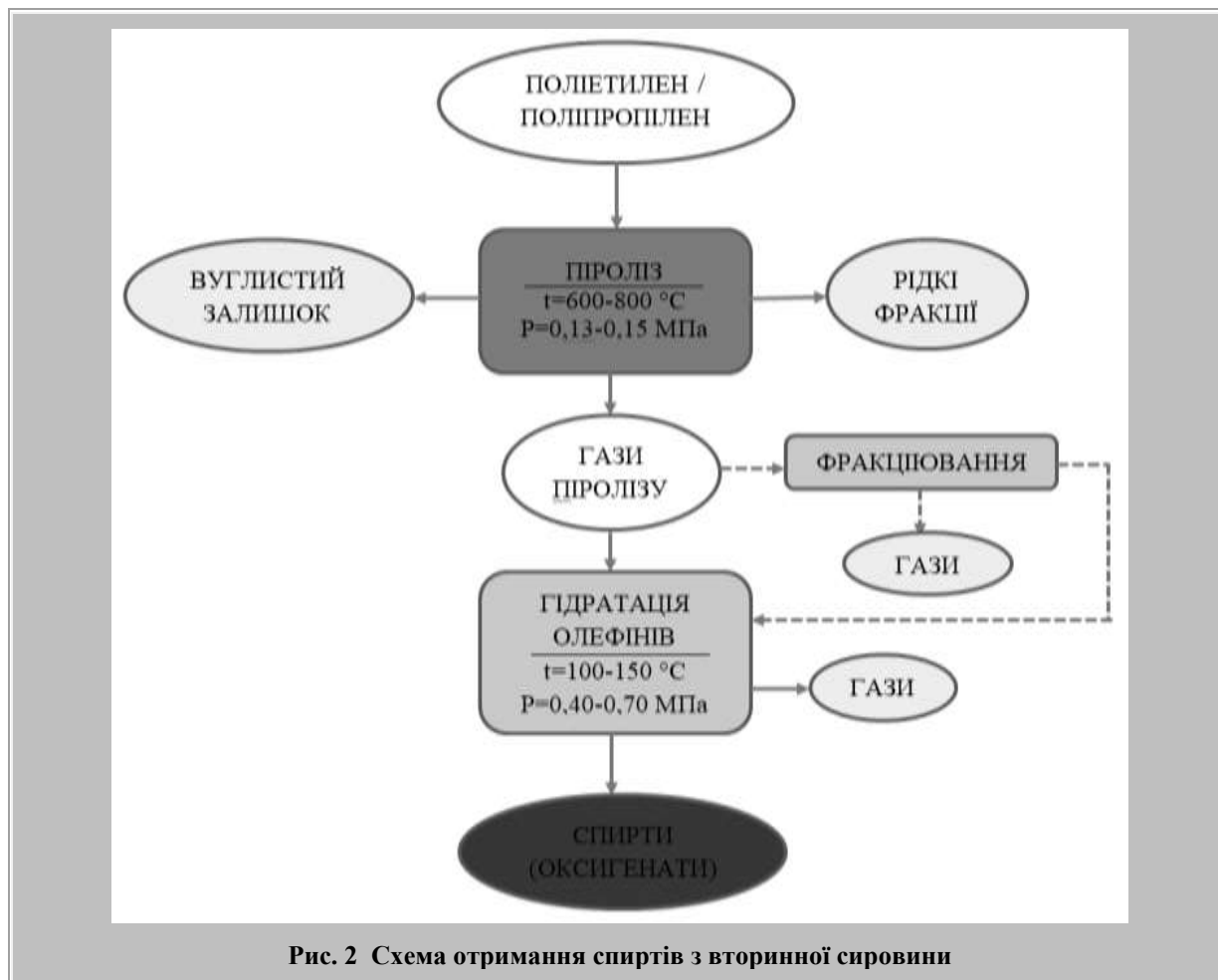


Рис. 2 Схема отримання спиртів з вторинної сировини

Висока температура (зазвичай у діапазоні від 400 до 800 °C) сприяє розриву полімерних ланцюгів LDPE, HDPE та PP, що призводить до утворення низькомолекулярних вуглеводнів. Однак при високій температурі здатні утворюватися і більш важкі вуглеводні, що може знизити вихід етилену та пропілену. Триваліший піроліз може призвести до утворення більш складних вуглеводнів, що знизить вихід етилену та пропілену, оскільки вуглеводні з коротшими вуглецевими ланцюгами будуть також перетворюватися на більш довгі молекули. Використання каталізаторів може змінити співвідношення продуктів піролізу. При відсутності каталіза-

тора процес відбувається у менш контрольованих умовах, і з каталізатором можна збільшити вихід легких вуглеводнів – етилену та пропілену.

При термічному піролізі (в температурному діапазоні 400-450 °C і при атмосферному тиску) вихід етилену та пропілену зазвичай становить 10-25 % від загальної маси одержуваних газів піролізу. Але при температурі понад 600 °C та використанні каталізаторів (CaO, MgO, Al₂O₃, AlCl₃, цеоліт типу Y тощо) можна значно (до 60 %) збільшити їх вихід.

Розглядаючи виробництво такого оксигенату, як МТБЕ, зазначимо, що запропонована нами технологія

(див. рис. 3) реалізується у дві стадії за наступною схемою:



Перша стадія полягає в піролізі РР з отриманням суміші бутилену та ізобутилену. Причому ізобутилен – структурний ізомер бутилену, що є олефіном з метильною групою при центральному атомі вуглецю ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$), яка надає йому високу хімічну активність. Механізм утворення ізобутилену при піролізі РР можна надати у вигляді послідовних стадій:

Термічний розклад \rightarrow Фрагментація молекул \rightarrow Перерозподіл і рекомбінація молекул, (8)

На стадії термічного розкладу сировини з молекул РР утворюються вільні радикали і карбокатиони, що сприяють подальшому розщепленню молекул. Далі відбувається фрагментація молекул, яка полягає в утворенні більш коротких ланцюгів вуглеводнів. Це може охоплювати пропілен (C_3H_6), який є основним мономером поліпропілену, а також бутилен, ізобутилен та інші з'єднання. У процесі піролізу РР також відбувається

перерозподіл і рекомбінація молекул, коли фрагменти з'єднуються для утворення нових молекул, зокрема ізобутилену.

Для отримання максимального виходу суміші бутилену та ізобутилену необхідно контролювати температуру, час реакції, тиск, а також використання каталізаторів та оптимізувати склад суміші. Нижче розглянемо вплив кожного параметру на підвищення виходу бутилену + ізобутилену при піролізі РР. У цьому процесі оптимальна температура для отримання бутилену лежить в межах 600-700 °С, а час перебування при цій температурі повинен бути таким, щоб забезпечити розрив молекул до бутилену, але не настільки довгим, щоб відбувалося подальше розкладання молекул на легші вуглеводні, такі як метан або етилен. Час реакції зазвичай становить від 1 до 10 секунд, залежно від налаштувань реактора. Піроліз РР зазвичай проводиться при атмосферному тиску, але зниження тиску може прискорити розрив молекул та покращити селективність процесу. Для поліпропілену при атмосферному тиску також можна досягти хороших результатів щодо виходу бутилену + ізобутилену, але в деяких випадках використовується помірно низький тиск для підвищення виходу продуктів.

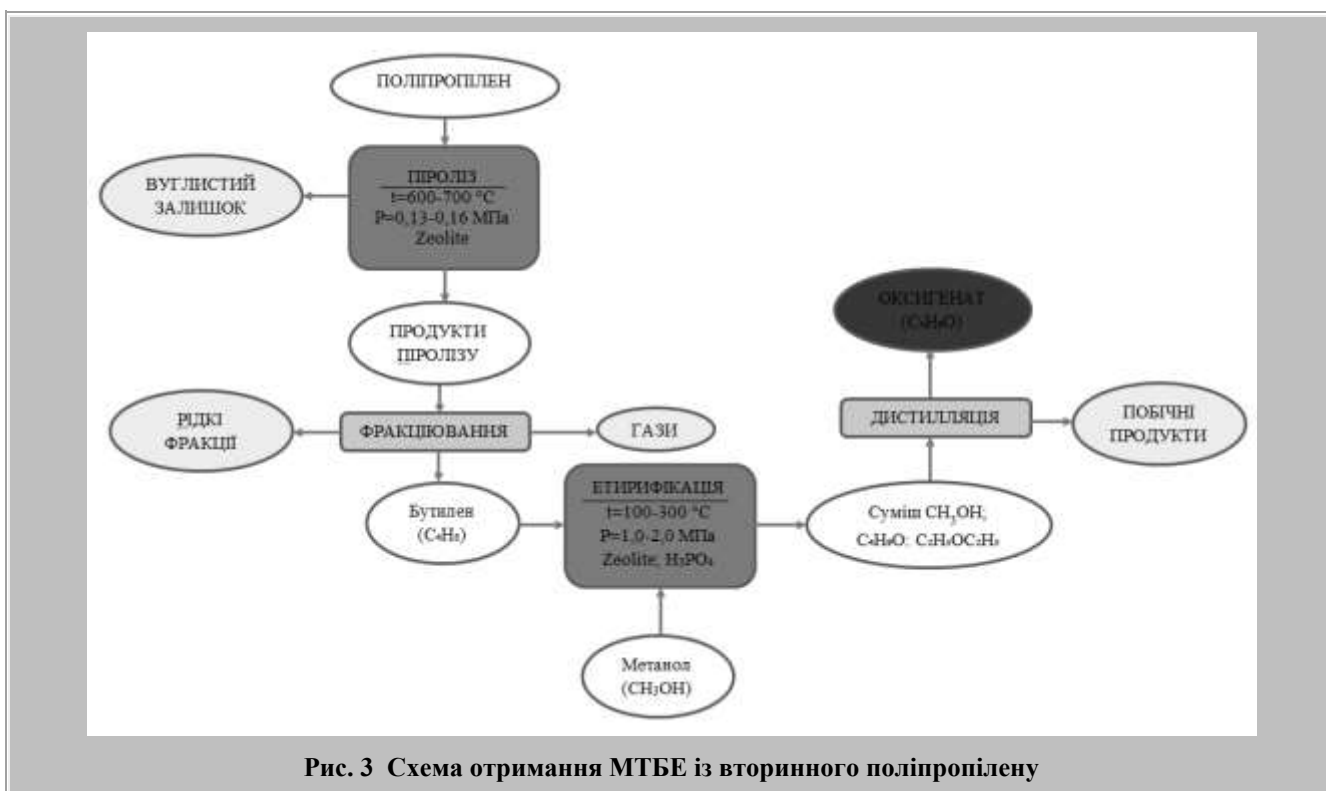


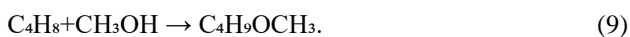
Рис. 3 Схема отримання МТБЕ із вторинного поліпропілену

Каталізатори можуть суттєво вплинути на селективність піролізу, підвищуючи вихід бутилену + ізобутилену. Для цього можна використовувати цеоліти або

каталізатори на основі кислотних сполук, які сприяють утворенню бутилену та інших складніших вуглеводнів. Максимального виходу бутилену можна досягти при

проведенні м'якого піролізу (низькі температури і короткий час реакції). При цьому процес розкладання РР відбувається менш інтенсивно, що дає можливість отримання вуглеводнів з більш довгими вуглецевими ланцюгами, таких як бутілен. Попередня обробка РР також може зіграти роль у поліпшенні виходу бутілену + ізобутілену – подрібнення або грануляція сировини прискорює її розкладання при піролізі та підвищує вихід бутілену.

Друга стадія – безпосереднє отримання МТБЕ шляхом етерифікації ізобутілену з метанолом (CH_3OH) в присутності кислих каталізаторів (наприклад, цеолітів або H_3PO_4):



Використовуючи схему, представлену на рис. 3, також можна отримувати такий оксигенат, як ЕТБЕ. Для

цього на другому етапі виробництва необхідно провести реакцію етерифікації етанолу ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) з ізобутіленом (C_4H_8) в присутності кислих каталізаторів (наприклад, цеолітів або H_2SO_4). Ця реакція проходить при атмосферному або підвищеному тиску, температурах 80-100 °С та реалізується за наступною схемою:



Інший оксигенат АМФ зазвичай отримується через прямі методи метилування фенолу або ароматичне заміщення. Проте досить перспективною вважається задача щодо його отримання з вторинної полімерної сировини – LDPE, HDPE та РР. Для цього, необхідно реалізувати двохстадійну технологію, представлену на рис. 4.

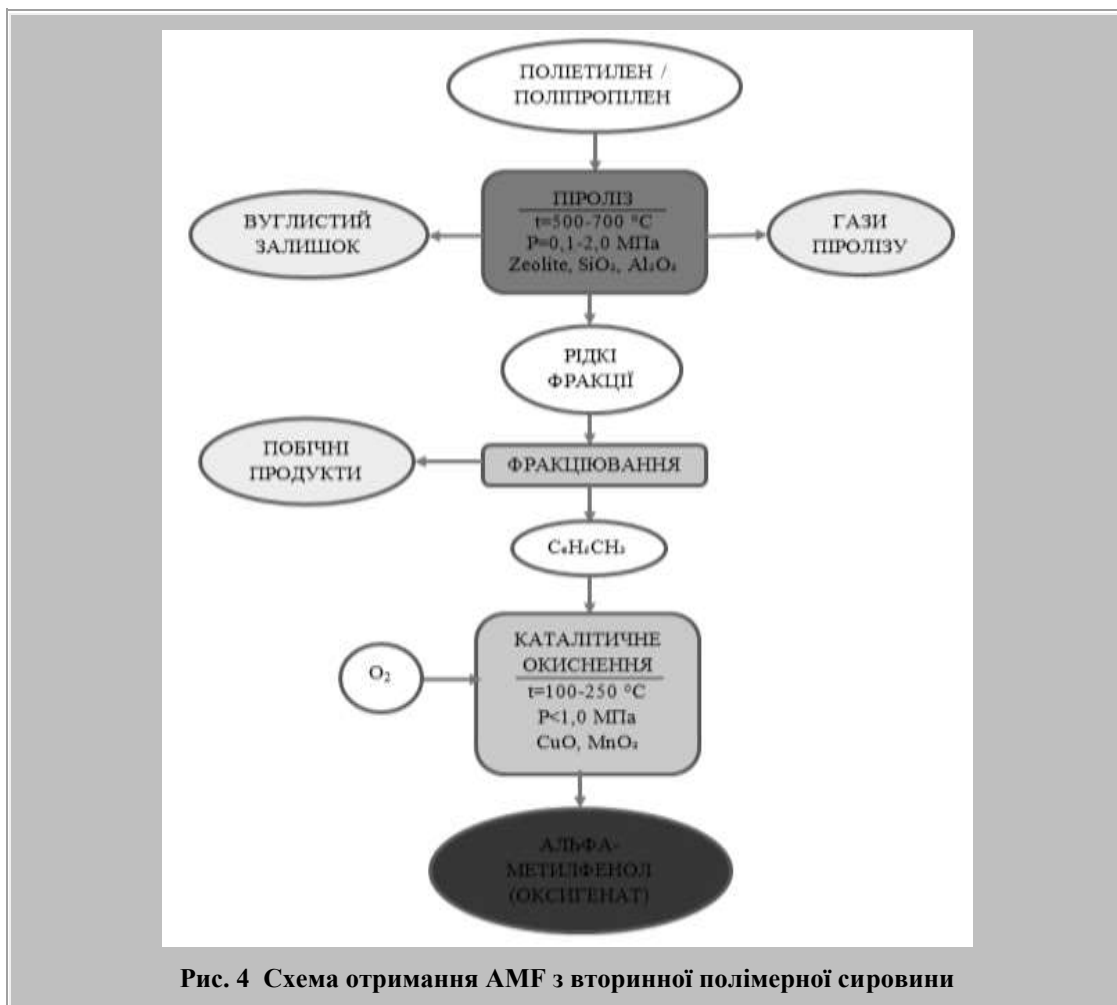


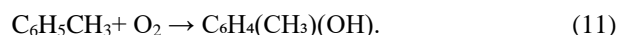
Рис. 4 Схема отримання АМФ з вторинної полімерної сировини

Першою стадією запропонованої технології є каталітичний піроліз полімерної сировини, спрямований на

отримання ароматичних вуглеводнів (наприклад, бензол, толуол). Для забезпечення підвищеного виходу

ароматичних вуглеводнів проводять швидкісний піроліз (тривалість 1-5 с) при температурах 500-700 °С в інертному середовищі на цеолітних або інших кислотних катализаторах.

Наступною стадією процесу отримання АМФ виступає каталітичне окиснення толуолу, що протікає за наступним механізмом:



Запропонований шлях отримання АМФ з LDPE, HDPE та PP є непрямим і складнішим порівняно з традиційними методами отримання. Також простішим у порівнянні з наведеними методами є отримання АМФ зі

стічних вод, що утворюються під час технологічного процесу виробництва доменного коксу на коксохімічних заводах (КХЗ). Так, фенольні стічні води є типовими для коксохімічного виробництва, оскільки фенол утворюється при коксуванні кам'яного вугілля. Вміст фенолу в стічних водах цього виробництва залежить від кількох факторів (тип використовуваного вугілля, технологічні умови коксування, ефективність очищення та переробки води на підприємстві) та містять від 50 до 1000 мг/дм³ фенолу [19]. Отже для виробництва АМФ з фенольних стічних вод можна запропонувати технологію, представлену у вигляді структурної схеми (див. рис. 5).

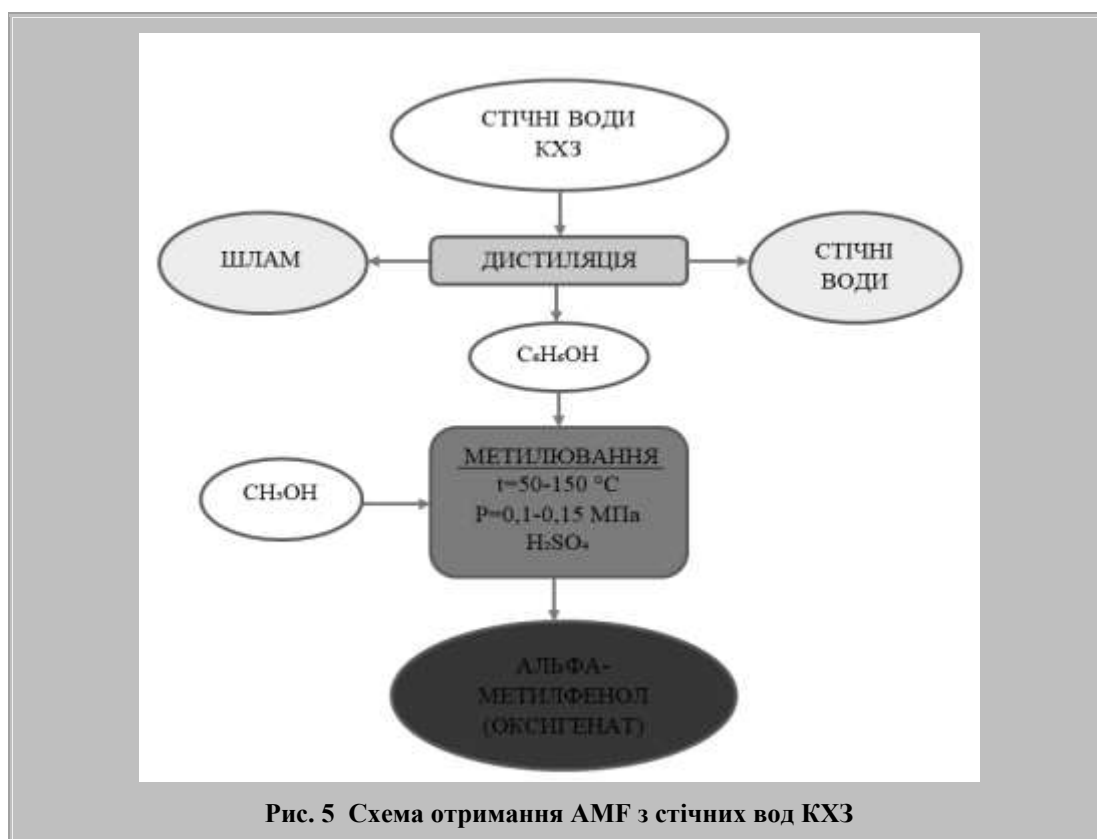


Рис. 5 Схема отримання АМФ з стічних вод КХЗ

Відомо, що на КХЗ видалення фенолу з стічних вод відбувається за рахунок біологічного очищення + флоатція; коагуляції + хімічне окислення (озон, хлор) [20]. Але відповідно до схеми (див. рис. 5), на першому ступені очищення видалити фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) зі стічних вод КХЗ можна за рахунок дистиляції, особливо при його високих концентраціях в стічних водах. Фенол має відносно високу температуру кипіння (182 °С) у порівнянні з водою, що дозволяє його відокремлювати шляхом дистиляції водного розчину.

Наступною стадією виробництва АМФ є каталітичне метилювання фенолу за наступними схемами:

1. Метилювання метанолом (CH_3OH) в присутності H_2SO_4 при 50-100 °С (в залежності від каталітичної системи) та атмосферному або злегка підвищеному тиску:



2. Метилювання за допомогою диметилсульфату ($\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{CH}_3$) при 100-150 °С та атмосферному тиску:



3. Метилування за допомогою метилхлориду (CH_3Cl) в присутності лужного каталізатора (наприклад, NaOH) при 100-120 °C та атмосферному тиску або трохи підвищеному тиску:



Метилування фенолу, отриманого зі стічних вод КХЗ, за допомогою метанолу, диметилсульфату або метилхлориду в присутності кислотних або лужних каталізаторів є ефективним методом отримання метилфенолів. Цей процес може бути використаний для синтезу оксигенатної антидетонаційної присадки до автомобільних бензинів.

Висновки

Проведені теоретичні дослідження показали, що оксигенати на сьогоднішній день завдяки своїм численним позитивним властивостям (покращення ефективності згорання палива, зменшення токсичних викидів, покращення стійкості до детонації та зниження викидів CO_2) належать до основних типів присадок, що містяться у автомобільних бензинах.

Основним перспективним напрямком їх виробництва в Україні може стати залучення вторинної сировини – полімерних відходів виробництва і споживання або стічних вод КХЗ.

Використовуючи технологію термічного та термокаталітичного піролізу, спрямовану як на отримання рідких (фракція п.к. – 180 °C, ароматичних сполук), так і газоподібних (етилену, пропілену, бутілену та ізобутілену) продуктів, завдяки подальшим хімічним перетворенням яких можна отримати наступні оксигенати: спирти (етанол, пропанол, бутанол), МТБЕ, ЕТБЕ та АМФ.

Зрозуміло, що шлях отримання оксигенатів з LDPE, HDPE, PP та стічних вод КХЗ є непрямим і складнішим порівняно з традиційними методами їх отримання, але він може бути перспективним у контексті використання небезпечних для навколишнього середовища побутових та промислових відходів для отримання цінних хімічних сполук, які користуються значним попитом.

Бібліографічний список

1. **Bin YangWenyu Sun.** Review of the Influence of Oxygenated Additives on the Combustion Chemistry of Hydrocarbons / **Bin YangWenyu Sun, Kai Moshhammer, Nils Hansen** // *Energy Fuels*. – 2021. – V. 35(17). – P. 13550–13568. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c0184>.

2. **José Luis Pérez Pavón.** Determination of methyl tert-butyl ether in gasoline: a comparison of three fast methods based on mass spectrometry / **José Luis Pérez Pavón, Miguel del Nogal Sánchez, Carmelo García Pinto, María Esther Fernández Laespada, Bernardo Moreno Cordero** //

Journal of Chromatography A. – 2004. – V. 1048(1). – P.133-139. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.07.020>.

3. **Jihad Badra.** Understanding of the octane response of gasoline/MTBE blends / **Jihad Badra, Faisal Alowaid, Alma Alhussaini, Aqeelah Alnakhli, Abdullah S. AlRamadan** // *Fuel*. – 2022. – V. 318: 123647. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123647>

4. **Bardin M.E.** Technical Aspects of Ethyl Tert-Butyl Ether (ETBE) for Large-Scale Use as Gasoline Improver / **M.E. Bardin, A.M. El-Dein Hussin, P.A. Gushchin, V.A. Vinokurov, A.A. Burluka** // *Energy Technology*. – 2014. – V. 2(2). – P. 194-204. <https://doi.org/10.1002/ente.201300130>.

5. **Vahid Pirouzfard.** Improving the performance of gasoline fuels by adding methanol and methyl tertiary-butyl ether along with metal oxides titanium oxide and magnesium oxide / **Vahid Pirouzfard, Mahban Hakami, Mahrokh Hassanpour Zonoozi, Chia-Hung Su** // *Energy*. – V. 294: 130687. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.130687>.

6. **Mao Lin.** Effects of Unconventional Additives in Gasoline on the Performance of a Vehicle // *Energies*. – 2022. – V. 15(5): 1605. <https://doi.org/10.3390/en15051605>

7. **Chongming Wang.** Methanol as an octane booster for gasoline fuels // **Chongming Wang, Yanfei Li, Cangsu Xu, Tawfik Badawy, Amrit Sahu, Changzhao Jiang** // *Fuel*. – 2019. – V. 248. – P. 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.128>.

8. **Cahyo Setyo Wibowo.** The Effect of Gasoline-Bioethanol Blends to The Value of Fuel's Octane Number / **Cahyo Setyo Wibowo, Bambang Sugiarto, Ardi Zikra, Alva.Budi, Try Mulya, Maymuchar** / *E3S Web of Conferences*. – 2018. – V. 67: 02033. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186702033>.

9. **Lalith K Silva.** Methyl Tertiary-Butyl Ether Exposure from Gasoline in the U.S. Population, NHANES 2001–2012 / **Lalith K Silva, Michael F Espenship, Brittany N Pine, David L Ashley, Víctor R De Jesús, Benjamin C Blount** // *Environ Health Perspectives*. – 2012. – V. 127(12). <https://doi.org/10.1289/EHP5572>.

10. Офіційний сайт компанії ПАТ «УКРНАФТА» / [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://www.ukrnafta.com/aktualni-zakupivli-pat-ukrnafta>.

11. **Valavanidis A.** (2016). Global Plastic Waste and Oceans' Pollution. Million Tons of Plastic Waste Have Gone Missing in the World Oceans? / **A. Valavanidis** // *Scientific Reports*. – 2016. – P. 1-39 / [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.plastic-resource-center.com/wp-content/uploads/2019/07/Global-Plastic-Waste-and-Oceans%E2%80%99-Pollution-Million-tons-of-plastic-waste-have-gone-missing-in-the-world-oceans..pdf>.

12. **Weiwei Xuan.** Exploration of Pyrolysis Behaviors of Waste Plastics (Polypropylene Plastic/Polyethylene Plastic/Polystyrene Plastic): Macro-Thermal Kinetics and Micro-Pyrolysis Mechanism / **Weiwei Xuan, Shiying Yan,**

Yanwu Dong // *Processes*. – 2023. – V. 11(9): 2764. <https://doi.org/10.3390/pr11092764>.

13. Wong S.L. Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review / S.L. Wong, N. Ngadi, T.A.T. Abdullah, I.M. Inuw // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 50. – P. 1167-1180. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.063>.

14. Su-Hwa Jung. (2010). Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor / Su-Hwa Jung, Min-Hwan Cho, Bo-Sung Kang, Joo-Sik Kim // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – V. 91(3). – P. 277-284. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.10.009>.

15. Martynis M. Thermal Pyrolysis of Polypropylene Plastic Waste into Liquid Fuel: Reactor Performance Evaluation / M. Martynis, Mulyazmi E. Winanda, A.N. Harahap // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 543: 012047. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/543/1/012047>.

16. Imtiaz Ahmad. (2014): Pyrolysis Study of Polypropylene and Polyethylene in to Premium Oil Products // *International Journal of Green Energy*. – 2014. – V. 12(7):140303064405005. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.880146>

17. Harussani M.M., Sapuan S.M., Rashid U., Khalina A., Piyas R.A. (2022). Pyrolysis of polypropylene plastic waste into carbonaceous char: Priority of plastic waste management amidst COVID-19 pandemic. *Science of The Total Environment*, 803: 149911. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149911>

18. Коріненко Б.В. Особливості термодеструкції вторинної полімерної сировини / Б.В. Коріненко, О.С. Худоярова, М.В. Хутько, А.П. Ранський // *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. – 2021. – № 1. – С. 29-36. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2021-154-1-29-36>.

19. Ключ В.П. Утилізація стічних фенольмісних вод газогенераторних установок шляхом метанової анаеробної переробки / В.П. Ключ, С.В. Ключ, Г.О. Четверик // *Відновлювана енергетика*. – 2020. – № 2. – С. 89-95. [https://doi.org/10.36296/1819-8058.2020.2\(61\).89-95](https://doi.org/10.36296/1819-8058.2020.2(61).89-95)

20. Степова О.В. Технології захисту водного середовища / О.В. Степова, Г.Г. Трохименко. – Полтава: НУ «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка». – Миколаїв: Національний університет кораблебудування ім. адмірала Макарова, 2022. – 306 с.

Рукопис надійшов до редакції 28.02.2025 р.

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-2-26-35

Specialty 161. U.D.C. 662.7

PROSPECTS FOR THE PRODUCTION OF OXYGENATES BASED ON SECONDARY RAW MATERIALS IN UKRAINE

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

The article considers the nomenclature of oxygenates (anti-detonation additives from recycled materials) used in motor petrol, their positive and negative properties. The article analyses the prospects for the production of oxygenates from production and consumption waste in Ukraine. It is proposed to use polymeric waste as the main raw material for the production of oxygenates: low-density polyethylene (LDPE) and high-density polyethylene (HDPE), polypropylene (PP). It has been established that due to their chemical composition, these polyolefins undergo thermal or thermocatalytic pyrolysis in a fairly wide temperature range (380-900 °C) at atmospheric or elevated pressures with the formation of liquid, gaseous and solid pyrolysis products. Structural schemes have been proposed, the implementation of which in the form of technological solutions allows obtaining oxygenates from target and by-products. Thus, aromatic hydrocarbons (in particular, $C_6H_5CH_3$) and olefins (C_2H_4 , C_3H_6 , and C_4H_8) are valuable products of thermal and thermocatalytic pyrolysis of polymeric raw materials that are promising in terms of obtaining oxygenates. By implementing the reactions of catalytic thermal oxidation of $C_6H_5CH_3$, hydration of C_2H_4 , C_3H_6 and C_4H_8 , as well as esterification of C_4H_8 (isomeric structure), resulting in the production of alpha-methylphenol (AMF), alcohols (ethanol, propanol, butanol), methyl tertiary butyl ether (MTBE) and ethyl tertiary butyl ether (ETBE). The prospects of obtaining alpha-methylphenol (AMF) by catalytic methylation of phenol removed from phenolic wastewater from coke plants are also analysed. The proposed schemes for the production of various oxygenates from secondary raw materials – waste products from LDPE, HDPE, PP and wastewater from coke plants – are more complex than those currently used in industry, but they allow the use of a new powerful source of raw materials and contribute to reducing the environmental burden.

Keywords: oxygenates, production schemes, secondary raw materials, polymers, phenolic waters, processing, pyrolysis, catalyst.

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



НОВІ ІЗОЛЯЦІЙНІ ВУГЛЕВОДНЕВІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ЗАХИСТУ НАФТО- ТА ГАЗОПРОВОДІВ ВІД КОРОЗІЇ© А.Я. Гаїпов¹, А.Б. Григоров²*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»), 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*¹ Гаїпов Амангелди Язмуродович, аспірант кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива (КТПНГТП), e-mail: aman_8600@gmail.com² Григоров Андрій Борисович, докт. техн. наук, проф., проф. КТПНГТП, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

В статті наведено огляд джерел, присвячених питанню пасивного захисту від корозії газо- та нафтопроводів шляхом нанесення на їх поверхню покриттів, представлених ізоляційними вуглеводневими матеріалами (ІВМ). Сформульовані основні вимоги до їх властивостей, відповідність до яких гарантує ефективний захист металевої поверхні труб, що сприяє забезпеченню їх надійності при експлуатації. Проаналізовано ефективність застосування та основні недоліки кожного з ІВМ які сьогодні досить широко застосовуються у промисловості України. На підставі цього обрано основний напрямок наукових досліджень, пов'язаних зі створенням нових ІВМ, що будуть характеризуватися високим рівнем експлуатаційних властивостей, низькою вартістю, а власне їх виробництво сприятиме покращенню екологічної ситуації в країні. Таких результатів можна досягти, використовуючи у якості сировини для технологічного процесу виробництва ІВМ вторинну сировину – відходи виробництва та споживання. Запропоновано універсальну формулу ізоляційних вуглеводневих матеріалів, яка включає в себе вуглеводневу основу, модифікатор цієї основи та активуючу речовину. З огляду на це, в якості найбільш перспективних компонентів ІВМ з числа вторинної сировини обрано: для вуглеводневої основи – відпрацьовані нафтопродукти, нафтовий шлам, кислі гудрони, смолисто-асфальтенові речовини, некондиційні продукти нафтопереробки та коксохімічного виробництва; для модифікаторів – полімери, целюлозу, гуму, вуглеводневі розчинники; для активуючих речовин – солі вищих первинних, вторинні та третинні аліфатичні аміни, амідоаміни, чотиризаміщені амонієві основи, вищі карбонові кислоти, солі (мила) важких та лужноземельних металів вищих карбонових кислот. Згідно з формулою ІВМ представлено алгоритм визначення та підбору сировини, що дозволяє реалізувати системний підхід до розробки нових високоефективних видів матеріалів для захисту газо- та нафтопроводів.

Ключові слова: трубопроводи, корозія, ізоляційні вуглеводневі матеріали, захисні покриття, вторинна сировина, нафтопродукти, кам'яновугільний пек, полімери, гумова крихта, смолисто-асфальтенові речовини.

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

Надійна та безперебійна експлуатація газо- та нафтопроводів в цілому визначається їх здатністю протидіяти негативному впливу навколишнього середовища, який проявляється у вигляді корозійних процесів. Інтенсивність цих процесів залежить від таких факторів, як температура, вологість, якість металу, наявність контакту між металевою поверхнею та киснем повітря або корозійно-агресивними речовинами, тощо. Запобігти або значно уповільнити корозійне руйнування газо- та нафтопроводів можна за рахунок використання різних засобів захисту, одним з яких є нанесення на металеву поверхню захисних покриттів, представлених, зокрема ізоляційними вуглеводневими матеріалами (ІВМ).

Матеріали, що використовуються для захисту газо- та нафтопроводів визначаються на стадії проектування мережі та наносяться на поверхню труб при їх виробництві або безпосередньо при монтажі труб та обладнання. Цей вид захисту відноситься до пасивних, але дуже добре зарекомендував себе під час тривалої експлуатації трубопроводів різного функціонального призначення.

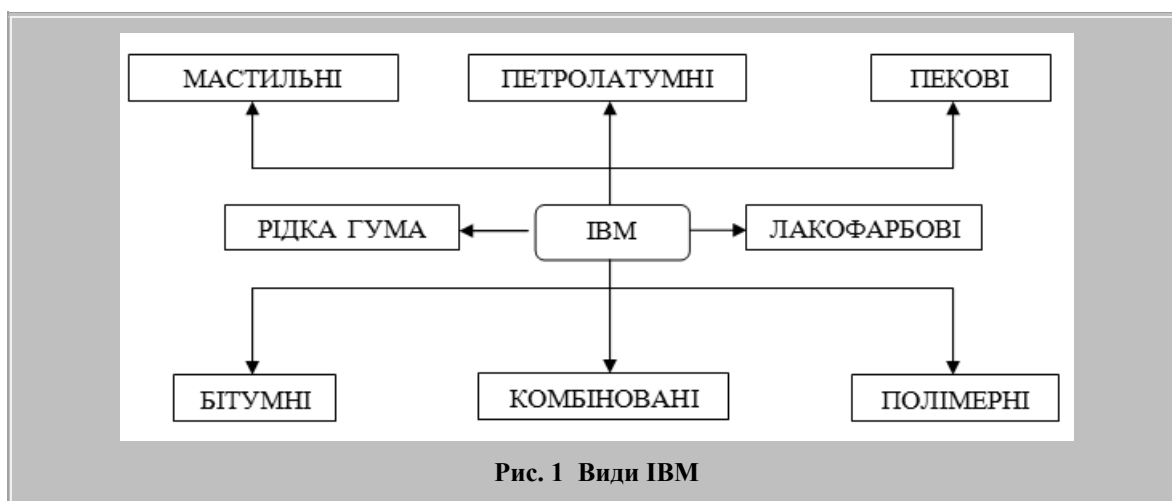
Для ефективного захисту металевої поверхні труб, захисні матеріали повинні відповідати наступним вимогам [1]:

1. Бути безпечними при застосуванні;
2. Мати високі захисні властивості;
3. Мати мінімальне водопоглинення;
4. Характеризуватися високими адгезійними властивостями по відношенню до металевої поверхні труб;
5. Бути теплостійкими та морозостійкими;
6. Зберігати цілісність покриття;
7. Характеризуватися рівномірністю нанесеного шару;
8. Володіти високими діелектричними властивостями;

9. Не чинити корозійний вплив на металеву поверхню труби;

10. Не змінювати свої властивості протягом тривалого часу, тобто бути стійкими до «старіння».

Задовільнити зазначеним вище вимогам можуть ІВМ, наведені на рис. 1., що в остаточному підсумку і призвело до їх найбільшого поширення у промисловості для захисту металевої поверхні газо- та нафтопроводів.



Бітумні матеріали (бітуми та бітумні мастики) використовуються в якості обмазувальної ізоляції металевих поверхонь газо- та нафтопроводів. Цей матеріал займає лідируючі позиції на ринку ІВМ України. Досить тривалий час для ізоляції трубопроводів від ґрунтової корозії; для гідроізоляції елементів конструкцій та споруд, розташованих над та під землею; захисту комунікацій від ґрунтових вод; ізоляції та антикорозійної обробки резервуарів, газопровідних, нафтопровідних та інших трубопровідних мереж; реконструкції

дефектів основної ізоляції, використовується нафтовий бітум БНІ-ІV (див. табл. 1).

Досить часто бітумні матеріали використовують у вигляді бітумних мастик [3]. Основою для цих мастик служить нафтовий будівельний бітум – продукт окиснення нафтових залишків [4]. Для надання експлуатаційних властивостей в цей бітум можуть додавати розчинники, воду (бітумно-емульсійна мастика), різні органічні речовини та мінеральні добавки.

Таблиця 1

Характеристика ізоляційного бітуму БНІ-ІV [2]

Показник	Величина показника
Температура розм'якшення, °С	65
Глибина проникнення голки при 25°С, мм-1	35
Температура спалаху, °С, не нижче	250
Дуктильність при 25°С, см	4,0
Масова частка водорозчинних сполук, %	0,2
Зміна маси після прогріву, %	0,5
Водонасичення за 24 год, %	0,1

Так, наприклад, при додаванні до будівельного бітуму нафтового розчинника отримують ґрунтовку, яка після її нанесення на металеву поверхню трубопровода утворює тонку плівку, що заповнює нерівності металеві поверхні та створює умови для високої адгезії основного шару бітумної мастики. Досить часто в промисловості використовують бітумно-емульсійні мастики рідкої консистенції, призначені для попередньої обробки перед гідроізоляцією поверхні [5]. Бітумні мастики можуть бути як холодного, так і гарячого застосування. В основі мастик холодного застосування знаходиться водна емульсія, або органічний розчинник. Нанесення мастик гарячого застосування передбачає їх попередній розігрів. Перевагою бітумних мастик в порівнянні з рулонної гідроізоляцією є монолітна еластичність і відсутність швів на поверхні покриття. Відмінними характеристиками мастик холодного застосування від гарячого є їх пожежобезпечність, завдяки чому відсутній ризик опіків персоналу. Також знижуються енерговитрати при переробці і трудовитрати, оскільки цей матеріал володіє зручністю роботи з поверхнями різної складності та конфігурацій. В залежності від кількості й товщини шарів мастики розрізняють бітумні покриття нормального типу (загальна товщина покриття до 4 мм) і посиленого типу (загальна товщина покриття до 6 мм).

Основним недоліком цих ІВМ є їх схильність до старіння та відсутність можливості застосування в якості самостійного покриття. В даний час бітумні мастики в основному використовуються в складі комплексних ізоляційних покриттів, що складаються з декількох шарів: ґрунтовки, мастики, армуючої і захисної обкладки. Для захисту шару бітумної мастики від механічних пошкоджень вона покривається зверху захисною обгорткою [6].

Полімерні матеріали представлено плівками. В якості основи полімерних ізоляційних стрічок використовують пластифікований полівінілхлорид (ПВХ) і поліетилен (ПЕ). До позитивних якостей ПЕ можна віднести його доступність, стійкість до дії хімічних реагентів (кислот, лугів та розчинів солей), еластичність, нерозчинність у воді і багатьох відомих розчинниках, діелектричні властивості. Основними недоліками виступають: низька адгезія, незворотні деформації під навантаженням, проникність для кисню. В результаті процесу «старіння» ПЕ згортається, розтріскується, втрачає свою міцність та захисні властивості.

Покриття з полімерних ізоляційних стрічок представляють собою багатошарові системи, що складаються з плівки-основи, підклеювального шару і шару адгезійного матеріалу [7]. Також, іноді використовують покриття з екструдованого поліетилену. Цей вид ізоляції наноситься тільки в заводських умовах. Ізоляційне покриття на основі екструдованого поліетилену може

бути двошаровим (сополімер етилену з вінілацетатом + розплав поліетилену), а також трьохшаровим (сумісне використання порошкового епоксидного матеріалу + сополімеру етилену з вінілацетатом + розплав поліетилену). Сополімер етилену з вінілацетатом (Севілен), використовується в якості адгезійного шару, з характеристиками, що забезпечують адгезію на рівні 3,5 кгс/см [8].

Ще один тип захисного полімерного покриття – епоксидні покриття [9]. Для створення ізолюючого покриття використовують порошок, який наноситься розпилювачами в електростатичному полі. Епоксидний порошок – це суміш епоксидної смоли, затверджувача, пігменту, наповнювачів, тиксотропної та поверхнево-активної добавки. Основним недоліком цього покриття є підвищена дифузія водяної пари, яка в 5-10 разів перевищує ці показники для ПЕ. Тому при виборі епоксидних покриттів для захисту трубопровода необхідно враховувати умови експлуатації (склад ґрунту, температуру, кількість осадків і т. п.) [10]. Для ремонтних робіт, пов'язаних із заміною ізоляції трубопроводів, що знаходяться в експлуатації, епоксидні покриття малопридатні, оскільки вимагають високого ступеня очищення поверхні трубопроводів перед нанесенням. Підтримувати необхідні технологічні параметри нанесення покриття в трасових умовах дуже важко.

До полімерних матеріалів слід також віднести і поліуретанові покриття. Ці покриття характеризуються високою адгезією, цілісністю покриття, міцністю при ударі, високим питомим опором, малим катодним відшаруванням і вологопоглинанням, монолітністю [11, 12]. Такі покриття наносяться на поверхню труби шляхом напилення. Тому немає проблем ізоляції стиків, фасонних деталей, арматури, тощо. Як правило, вони застосовуються для особливих умов експлуатації, оскільки мають високу вартість. Ці покриття рекомендуються для високих температур перекачуваного продукту (до 80 °С), фасонних деталей та ін. [13].

Мастильні матеріали використовують вкрай рідко, зазвичай лише в умовах низьких температур півночі. В Україні мастильні матеріали використовують виключно для змащення запірної арматури трубопроводів та герметизації різьбових з'єднань. Причому спеціальні мастильні матеріали виконують свої функції в умовах, близьких до екстремальних. Для нормального функціонування арматури необхідно забезпечити легкість ходу її деталей. При цьому однією з вимог, що висувається до пристроїв, які експлуатуються в енергетичній галузі, є надійність спрацьовування після тривалого простою. В табл. 2 наведено характеристику деяких мастильних матеріалів, які сьогодні використовуються в енергетичній галузі України.

Таблиця 2

Характеристика високотемпературних мастильних матеріалів [14]

Назва матеріалу	Основний мастильний компонент	Носій / сполучний компонент	Верхня межа робочих температур, °С	Навантаження зварювання, Н
Molykote G-Rapid Plus	Дисульфід молібдену	Мінеральна олива	+450	5300
Molykote 1000	Мідь, графіт	Мінеральна олива	+650	4800
Molykote Cu-7439 Plus	Мідь	Мінеральна олива, ПАО	+650	2500
Molykote P-40	Композиція білих твердих мастил	Мінеральна олива, ПАО	+1200	3000
Molykote P-37	Діоксид цирконію, графіт	Мінеральна олива	+1400	4000
Molykote P-74	Графіт	ПАО	+1500	4800
Molykote 3400A Leadfree	Дисульфід молібдену	Епоксидна смола	+430	16000
Molykote D-321R	Дисульфід молібдену, графіт	Полібутилтитанат	+450	12500

Матеріали на основі кам'яновугільних пеків. Кам'яновугільні пеки є невикипаючими залишками ректифікації кам'яновугільної смоли, яка є одним з основних продуктів коксування кам'яного вугілля. Пек є густою в'язкою масою чорно-коричневого кольору. За деякими своїми фізико-хімічними характеристиками пеки, які виробляються в Україні, дещо подібні до нафтових бітумів, але переважають їх за здатністю до коксування, ароматичністю, і, отже, поступаються

адгезійною здатністю. Мастики на основі кам'яновугільних пеків характеризуються високою стабільністю експлуатаційних показників протягом тривалого часу. Суттєвим недоліком такого покриття є його канцерогенність, що значно обмежує сфери його застосування [15]. В табл. 3 наведено деякі характеристики кам'яновугільних пеків, які отримані на ПРАТ «ЗАПОРІЖКОКС» та ПРАТ «АВДІВСЬКИЙ КОКСОХІМІЧНИЙ ЗАВОД» [16].

Таблиця 3

Характеристика пеків

Показник	Марка пеку	
	В	Б1
Температура розм'якшення, °С	85	72
Вихід летких речовин, %	53,8	59
Масова частка речовин, нерозчинних в хіноліні, %	10,5	8,2
Масова частка речовин, нерозчинних у толуолі, %	33,2	28,2
Зольність, %	0,11	0,13
Масова частка води у твердому пекі, не більш %	4,0	

Матеріали на основі петролатуму. Петролатумна мастика – м'яка герметизуюча маса холодного нанесення на основі петролатуму і технологічних добавок для заповнення пустот і вирівнювання дефектів поверхонь на конструктивних елементах трубопроводів і різного заводського обладнання. Температурні умови експлуатації петролатумних матеріалів становлять від -60 до +80 °С. Такі мастики додатково можуть містити інертні кремнієві наповнювачі та рослини волокна. Петролатумні мастики експлуатуються в ґрунтах з високою вологістю і на підводних переходах. Вони засто-

суються з додатковою обгорткою з полімерних або тканинних стрічок і в такому вигляді характеризуються високими значеннями електричного опору. Наносять їх на чисту і суху поверхню в один або два шари. Досить часто поверхню першого шару після його висихання на трубі обмотують склотканиною, потім покривають її ще одним шаром мастики і тільки після цього намотують зовнішню обмотку. В табл. 4 наведено характеристики мастики Petrolatum Mastic for Pipe The Flange Valve Hole Bend.

Таблиця 4

Характеристики мастики Petrolatum Mastic for Pipe The Flange Valve Hole Bend [17]

Показники	Значення показників
Колір	Зелений, коричневий
Густина, км/м ³	1,40
Питомий об'єм, см ³ /см	720
Температура спалаху, °С	>180
Температурні межі використання, °С	0-55
Максимальна температура використання, °С	100

Матеріали на основі рідкої гуми. Такі матеріали є гідроізоляційним покриттям, що наноситься методом безповітряного напылення. Практично миттєво набуває до 80 % міцності і створює монолітне безшовне покриття, заповнюючи усі шви, пори та мікротріщини в основі, чим забезпечує повну водо-, паро-, і газонепроникність.

До основних переваг цього покриття можна віднести:

- тривалий термін експлуатації;
- збільшення міжремонтного строку і легкість ремонту;
- високу адгезію до металеві поверхні труб;
- високі захисні властивості;
- відсутність потреби у використанні супутніх захисних матеріалів;
- широкий діапазон температур експлуатації (від -70 °С до +90 °С).

- високу в'язкість;
- стійкість до пробиття та проколів;
- відсутність токсичності, екологічна безпека;
- горючість помірною типу (група горючості Г2);
- відсутність катодного відшарування;
- стійкість до впливу озону.

Рекомендована товщина гідроізоляції рідкою гумою становить від 1,0 до 1,5 мм. До недоліків цього покриття можна віднести високу вартість, відсутність у багатьох марок рідкої гуми стійкості до впливу ультрафіолетових променів, необхідність попередньої обробки металеві поверхні спеціальними засобами. В табл. 5 наведено характеристики рідкої гуми IMPERMEABILIZANTE E-88 яка досить часто використовується в Україні задля гідроізоляції різних промислових споруд.

Таблиця 5

Характеристика рідкої гуми IMPERMEABILIZANTE E-88 [18]

Показник	Значення показника
Час висихання, год.	8
Водопоглинення за 24 години, %	1
Температурні межі застосування, °С	-40 до +130
Подовження на розрив (при 20 °С), %	300
Водопроникність, кг/см	
Позитивний тиск	9
Негативний тиск	7
Прогнозований термін використання, рік	15

Лакофарбові матеріали. Вони знайшли широке застосування для антикорозійного захисту металевих поверхонь різного промислового обладнання: трубопроводів, димових труб, резервуарів, відстійників, тощо. До переваг цього типу покриття слід віднести їх доступність, широкий спектр властивостей. Також вони мають просту технологію нанесення на поверхню, легко відновлюються у разі пошкодження, відрізняються різноманітністю зовнішнього вигляду та кольору. До числа суттєвих недоліків можна віднести: необхідність складної підготовки металеві поверхні до нанесення, високу вартість, схильність до сколів при ударах. Ефек-

тивність застосування цих покриттів, обмежується терміном експлуатації до 10 років і швидкістю корозії металу до 0,05 мм/год [19].

Існує окрема лінійка лакофарбових покриттів, стійких до дії різних нафтопродуктів: бензину, керосину, технічних і білих медичних олів, мастил, змашувально-охолоджувальних рідин. Вони використовуються як для захисту металевих (сталь, алюміній), так і неметалевих (полімерних) поверхонь. Представником покриттів цього типу є емаль АКВАХІМ ЕПМ Ral 7035 – двокомпонентна епоксидно-поліуретанова емаль з добавкою меламіно-формальдегідної смоли, пігментів, диспергаторів.

рів, інгібіторів корозії та пластифікаторів (може комплектуватися алюмінієвою пудрою). Вона використовується для захисту від корозії сталевих конструкцій, що експлуатуються в атмосферних умовах і при підвищеній вологості, ємкостей для зберігання нафтопродуктів, трубопроводів, обладнання в умовах дії агресивних середовищ (мінеральних кислот, лугів, солей, агресивних газів та інших хімічних реагентів) [20].

Комбіновані матеріали. Використання таких матеріалів в якості захисного покриття є найбільш перспективним, бо поєднує в собі позитивні властивості різних компонентів (матеріалів). Ці покриття представлені головним чином бітумно-полімерними мастиками – сумішшю будівельного бітуму з полімерними смолами. Така комбінація дозволяє значно підвищити термін служби і якість покриття. На теперішній час для модифікації бітумних матеріалів використовують пластомери та термопластичні еластомери: поліетилен (PE), поліпропілен (PP), етилен-вінілацетат (EVA), етилен-бутил-акрилат (EBA), стирол-бутадієн-стирол (SBS), стирол-ізопрен-стирол (SIS) і стирол-етилен/бутилен-стирол (SEBS) [21-23]. Доведено, що модифікація бітумів бутадієном, етилен-пропіленом, бутил-ізопреном дозволяє отримати матеріал з підвищеною еластичністю, пластичністю, гідрофобністю, стійкістю до впливу навколишнього середовища [24]. Отримати покриття для захисту металевих конструкцій від корозії в роботах [25, 26] пропонується шляхом модифікування біту-

му епоксидної смолою ELM-NG900Z і затверджувачем, у загальному співвідношенні 1,0:5:1,5 відповідно.

Хоча всі, зазначені вище, полімери певною мірою покращують властивості бітуму, все ще є деякі недоліки, які обмежують майбутній розвиток полімерної модифікації бітуму: висока вартість, низька стійкість до старіння, низька адгезія та стабільність при зберіганні полімер-модифікованого бітуму (PMB). Ці недоліки усувають шляхом вулканізації сіркою, додаванням антиоксидантів, використанням гідрофобних глинистих мінералів, функціоналізацією та застосуванням реакційноздатних полімерів. Однак все це, в свою чергу, дуже ускладнює та підвищує вартість виробництва.

Окремим рядом серед комбінованих матеріалів стоять бітумні матеріали, що модифікуються гумою – мастики бітумно-гумові (МБГ) та бітумно-каучукові (МБК). Для модифікації бітумів використовують каучук, який сприяє підвищенню еластичності модифікованого бітуму, забезпечує його високу твердість та тупоплавкість [27, 28]. Такі мастики, окрім гуми, містять різні наповнювачі та полімерні добавки. Представниками такого типу комбінованих покриттів, що виробляється в Україні, є мастики РБВ-25, РБВ-35, РБВ-50 та МБК-Г (див. табл. 6-7), що є багатокомпонентними сумішами і окрім бітуму містять наповнювачі, модифікуючі полімерні добавки та пластифікатори. Такі мастики використовуються для ізоляції підземних сталевих трубопроводів та інших споруд з метою захисту їх від ґрунтової корозії.

Таблиця 6

Технічні характеристики мастик РБВ-25, РБВ-35 та РБВ-50 [29]

Показник	Значення показника
Температура розм'якшення, °С	180±10
Теплостійкість, °С	160
Потужність зчеплення з бетоном, МПа кгс/см ² , не менше	0,5/5,0
Вологопоглинання протягом 24 годин, %, не більше	1,5
Гнучкість при температурі -25°С для РБВ-25 -35°С для РБВ-35 -50°С для РБВ-50	не має бути тріщин

Таблиця 7

Технічні характеристики мастики МБК-Г [30]

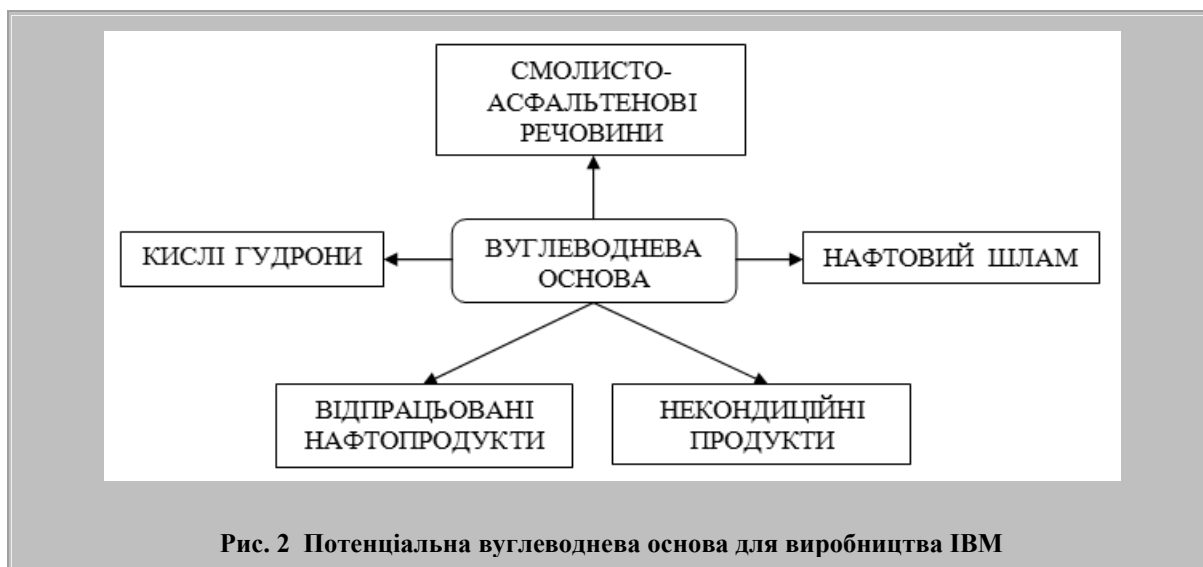
Показник	Значення показника
Зовнішній вигляд	Тверда, однорідна маса
Температура розм'якшення, °С	90
Теплостійкість протягом 5 год., °С	100
Вологопоглинання протягом 24 годин, %, не більше	1,5
Гнучкість при температурі 18±2 °С, не має бути тріщин на стрижні діаметром, мм	15

Наразі досить перспективним напрямком у виробництві комбінованих покриттів є використання в якості сировини різних видів відходів. Такий підхід є ос-

новою для впровадження циркуляційної економіки, яка сьогодні діє в багатьох країнах Європейського Союзу [31]. Використання вторинної сировини (відходів виро-

бництва та споживання) є економічно доцільнішим шляхом створення нових ізоляційних вуглеводневих матеріалів з високим потенціалом захисних властивостей та порівняно низькою вартістю. Так, в якості вугле-

водневої основи для таких матеріалів (покриттів) треба використовувати відходи нафтохімічної промисловості України (див. рис. 2); в якості модифікуючих добавок – промислові та побутові відходи (див. рис. 3).



Слід відмітити, що представлена на рис. 3 вуглеводнева основа в своєму складі містить або смолисто-асфальтенові речовини, або активні елементи які будуть зумовлювати високі адгезійні та захисні властивості матеріалів отриманих на їх основі.

Відпрацьовані нафтопродукти. Цей вид вуглеводневої основи представлений виключно відпрацьованими змащувальними матеріалами (рідкими оливами та консистентними мастилами) різного функціонального призначення. Відомо, що під час заміни відпрацьованих змащувальних матеріалів в їх складі знаходиться до 5 % смолисто-асфальтенових речовин та залишається до 30 % від початкового потенціалу присадок, що може бути використане як позитивне явище при виробництві ізоляційних матеріалів на їх основі. Причому, в наслідок значного вмісту антикорозійних і антиокиснювальних присадок, особливо цінною сировиною, серед рідких оливо можна вважати моторні та трансмісійні оливи, а серед консистентних мастил – протизносні та консерваційні. Зазначимо, що в Україні щорічно утворюється сотні тисяч тон цих матеріалів, тому вони можуть розглядатися як перспективна сировина для промислового виробництва ізоляційних матеріалів.

Нафтовий шлам відноситься до наймасовіших відходів, що утворюються при виробничих процесах видобування та переробки нафти. Вихід нафтових шламів на нафтопереробних заводах варіюється від 1 до 5 кг/т нафти, що переробляється. Це важкі нафтові залишки, що містять у середньому 10-50 % вуглеводнів, 30-85 % води та 10-30 % твердих домішок. Він утворюється в сировинних та товарних резервуарах, відстійниках,

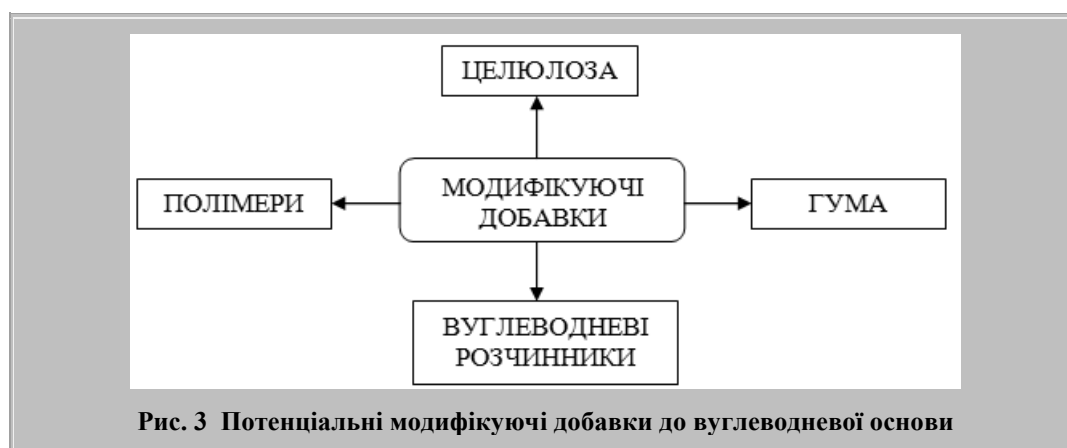
трубопроводах та іншому промислового та заводському обладнанні. Після обробки нафтового шламу в триканторах з нього виділяють вуглеводневу частину, воду та механічні домішки [32]. В подальшому вуглеводнева частина, що містить значну кількість смолисто-асфальтенових речовин (20-40 %), які характеризуються високими адгезійними властивостями, може бути використана в якості вуглеводневої основи для виробництва ізоляційних матеріалів.

Кислі гудрони – відходи, які утворюються при контактному очищенні нафтопродуктів (наприклад, змащувальних рідких оливо) концентрованою сірчаною кислотою. Кислі гудрони є смолоподібними високов'язкими масами різного ступеня рухливості, що містять різноманітні органічні сполуки (в тому числі значну кількість (до 60 %) смолисто-асфальтенових речовин), від 15 до 70 % пов'язану та вільну сірчану кислоту, золу та воду [33]. На підприємствах нафтохімічної та нафтопереробної галузі України щорічно утворюється приблизно 250-300 тис. т. цього продукту. Наразі, в наслідок слабого розвитку технологій їх переробки, кислі гудрони накопичують у ставках-накопичувачах, які займають величезні площі та є активними джерелами забруднення навколишнього середовища. Після очищення кислих гудронів від сірчаної кислоти шляхом обробки різними реагентами (наприклад, гідроксидом кальцію), вони можуть використовуватися при виробництві ізоляційних матеріалів, виключно для захисту від корозії сталевих труб газо- та нафтопроводів.

Смолисто-асфальтенові речовини – це суміш високомолекулярних (молекулярна маса від 2000 до 4000 од.) сполук, які складаються з конденсованих циклічних структур, що містять нафтеніві, ароматичні і гетероциклічні кільця з декількома боковими аліфатичними ланцюгами. Вони представлені у вигляді колоїдних систем. Присутність смолисто-асфальтенових речовин у паливах, оливах та мастилах небажана. Вони погіршують колір, збільшують нагароутворення. Смолисто-асфальтенові речовини отруюють каталізатори, викликають закоксування апаратури при переробці нафти. У той самий час смолисто-асфальтенові речовини характеризуються високими захисними та адгезійними властивостями, котрі можна використати при виробництві ізоляційних матеріалів. Основним джерелом утворення смолисто-асфальтенових речовин на нафтопереробних підприємствах є процеси селективної очистки оливних

вакуум-дистилятів пропаном, фурфуролом, ксилолом, фенолом тощо [34].

Некондиційні продукти – це нафтопродукти та продукти коксохімічного виробництва, які не відповідають вимогам нормативно-технічної документації. Така невідповідність зумовлюється або порушеннями у технологічному режимі їх виробництва, або потраплянням до їх складу різних видів забруднень при зберіганні, перекачуванні та транспортуванні. Зрозуміло, що для подальшого використання такі продукти повинні пройти процес очищення, який досить часто є економічно недоцільним з огляду на кінцеву вартість очищеного нафтопродукту. В цьому випадку раціональним підходом є їх безпосереднє використання в якості вуглеводневої основи для виробництва ізоляційних матеріалів. В наслідок хімічного складу і зумовлених ним властивостей, найбільш перспективними продуктами можна вважати пеки, мазути та гудрони.



Розглядаючи потенціальні модифікуючі добавки до вуглеводневої основи, які представлені на рис. 3, відзначимо, що вони підбиралися з огляду на доступність на ринку України, низьку вартість, сумісність з вуглеводневою основою та здатністю поліпшувати її експлуатаційні властивості.

Полімери належать до багатотоннажних промислових та побутових відходів які підлягають обов'язковій утилізації. Наразі в технологіях рециклінгу задіяно не більше 30 % від загальної кількості утворених полімерних відходів [35]. Тобто основні обсяги полімерних відходів накопичуються на полігонах і сміттєзвалищах, чекаючи своєї черги на утилізацію, що робить їх дешевою та доступною сировиною для багатьох технологічних процесів, зокрема для виробництва ізоляційних матеріалів. Зазначимо, що модифікування вуглеводневої основи дозволяє отримати ізоляційний матеріал з високою теплостійкістю, гарною гнучкістю на холоді, високою стійкістю до атмосферних впливів та механічною міцністю. В якості полімерних модифікаторів можна використовувати подрібнені тверді відпрацьовані полімерні вироби з поліетиленів (HDPE, LDPE), поліпропілену (PP) та полістиролу (PS). Ці представники полі-

олефінів відносяться до багатотоннажних побутових відходів (загальна кількість у полімерних відходах складає біля 50 %), які дуже технологічні, тобто характеризуються високою здатністю до термічної та термодеструктивної переробки. Також в якості модифікуючої добавки можна використовувати полівінілхлорид (PVC) [36], доля якого в загальній кількості полімерних відходів складає біля 15 %. Однак його термічна переробка пов'язана з розкладанням та утворенням хлористого водню, що значно ускладнює його практичне застосування при виробництві ізоляційних матеріалів. Також, в наслідок своїх властивостей, зокрема теплостійкості та хімічної інертності, такий полімер, як поліетилентерефталат (PET), на відміну від бітумних матеріалів [37], не може виступати модифікуючою добавкою до вуглеводневої основи. Але він може використовуватися в поєднанні з іншими добавками, як самостійний ізоляційний матеріал.

Целюлоза – це органічна сполука, вуглевод, полісахарид з формулою $(C_6H_{10}O_5)_n$. Целюлоза зустрічається у відходах при виробництві харчової продукції, виробів з деревини, також дуже часто вона представлена відпрацьованою пакувальною тарою. Хоча целюлоза повністю заді-

яна у технологіях рециклінгу, її також можна розглядати як модифікатор для вуглеводневої основи. Це зумовлено тим, що елементарна ланка целюлози містить три гідроксильні групи: одна первинна (у шостого атома вуглецю), дві – вторинні (у другого та третього атомів вуглецю). Гідроксильна група у другого вуглецевого атома має підвищені кислотні властивості і найбільш реакційноздатна в реакціях, що протікають у лужних середовищах. Менш реакційноздатна гідроксильна група у третього вуглеводневого атома. Первинна гідроксильна група у шостого вуглецевого атома відрізняється підвищеною реакційною здатністю, що може бути використане як при модифікуванні власне целюлози, так і вуглеводневої основи целюлозою. Целюлозу, як і полімери, завдяки її фізико-хімічній взаємодії з вуглеводневою основою, можна розглядати в якості структуральної добавки, що забезпечує механічну міцність ізоляційного матеріалу.

Гума у вигляді подрібнених відпрацьованих автомобільних шин відноситься до числа найперспективніших модифікуючих добавок. По-перше, цей вид відходів має значні запаси (переробляється лише 8,3 % від загальної кількості) [38]. По-друге, цей відход має широке застосування в технології модифікування складних вуглеводневих систем нафтового походження [39]. Механізм модифікуючої дії гумової крихти на вуглеводневу основу пов'язаний з її здатністю набухання та розчинення в оливах. Тобто ця

модифікуюча добавка є перспективною при її використанні у відпрацьованих та некондиційних нафтопродуктах. Додавання до цих видів вуглеводневої основи подрібненої гумової крихти дозволить значно підвищити адгезійні властивості, морозостійкість та еластичність отриманого ізоляційного матеріалу.

Вуглеводневі розчинники виступають до вуглеводневої бази пластифікаторами. Їх введення дозволяє значно розширити низькотемпературний діапазон роботи ізоляційного матеріалу. Зазвичай вміст розчинників в матеріалі не перевищує 10 %. Використання розчинників дозволяє використовувати ізоляційне покриття не лише в заводських умовах виробництва труб, а й при їх монтажі в польових умовах. З урахуванням властивостей вуглеводневої основи, розчинники доцільно використовувати у кислих гудронах, нафтовому шламі, некондиційних нафтопродуктах та продуктах коксохімічного виробництва, смолисто-асфальтенових речовинах. Також, їх можна застосовувати при виробництві полімерного покриття з РЕТ. На сьогоднішній день, в залежності від в'язкості вуглеводневої основи та бажаних властивостей ізоляційного матеріалу, в якості розчинників використовують: некондиційні нафтові розчинники та моторні палива, відпрацьовані оливи, вуглеводневі фракції піролізу полімерної сировини та відпрацьованих автомобільних шин.

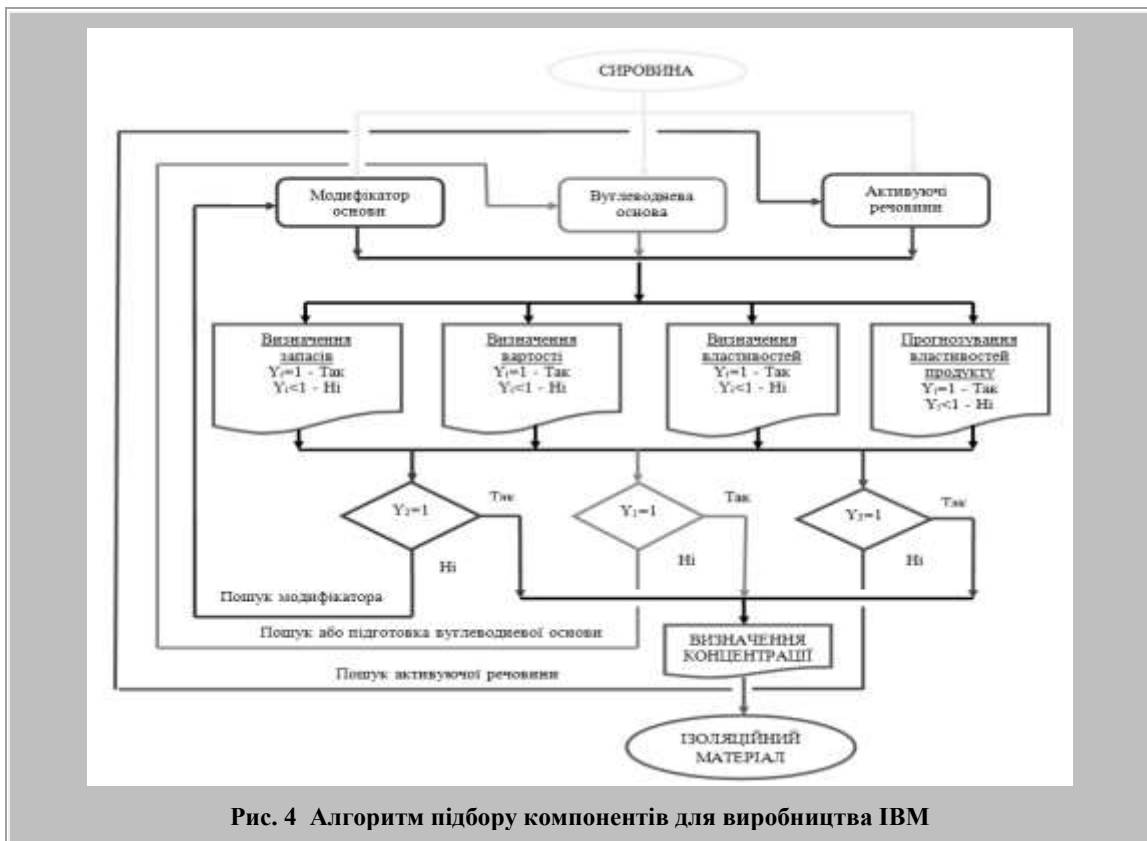


Рис. 4 Алгоритм підбору компонентів для виробництва ІВМ

Іноді до складу ізоляційних матеріалів можна вводити активуючі речовини. До цих речовин можна віднести катіонні та аніонні поверхнево-активні речовини (ПАР). Катіонні ПАР представлені солями вищих первинних, вторинних та третинних аліфатичних амінів, амідоамінами, чотиризаміщеними амонієвими основами. Аніонні – вищими карбоновими кислотами, солями (милами) важких та лужноземельних металів вищих карбонових кислот, тощо. В якості ПАР також використовують синтетичні смоли з великим вмістом активних груп. Зазвичай катіонні ПАР вводять у кількості 0,5-5,0 %, аніонні – 3,0-12,0 %. Додатки ПАР здатні підвищувати міцність покриття та його адгезійні властивості, що є особливо важливим при використанні в ізоляційному покритті таких модифікаторів, як тверді подрібнені полімери.

Таким чином, враховуючи все наведене вище, запропонуємо універсальну формулу ІВМ для захисту газо- та нафтопроводів:



де ВО – вуглеводнева основа; М – модифікатор вуглеводневої основи; АР – активуюча речовина.

Формула (1) за необхідності може бути доповнена такими компонентами, як мінеральні наповнювачі, барвники, тощо.

У відповідності до формули (1) запропонуємо алгоритм підбору компонентів для виробництва ізоляційних матеріалів, який у загальному вигляді представлено на рис. 4. Запропонований алгоритм базується на визначенні наявних запасів компонентів, здатних забезпечити промислове виробництво ізоляційного матеріалу; визначенні вартості та властивостей цих компонентів; прогнозуванні властивостей ІВМ, які забезпечать обрані компоненти. Зазначені характеристики можуть бути розширені за рахунок додаткового визначення сумісності обраних компонентів, показників екологічної безпеки, тощо.

Висновки

Проведений аналіз джерел інформації дозволив систематизувати данні щодо використання різних видів ізоляційних матеріалів, визначити галузі їх застосування, переваги та основні недоліки, які виникають при їх застосуванні для захисту газо- та нафтопроводів. Визначено перспективний напрямок виробництва нових ІВМ, основними компонентами яких виступає вторинна сировина – різні види відходів споживання та виробництва.

Розглянуто потенціал запасів в Україні вторинної сировини, яка може бути використана при виробництві ізоляційних матеріалів, визначено здатність сировини формувати основні експлуатаційні властивості кінцевого продукту – ІВМ.

На підставі проведених теоретичних досліджень було запропоновано універсальну формулу ІВМ та алгоритм підбору основної сировини, що дозволяє реалізувати системний підхід до розробки нових високоефективних видів ІВМ для захисту газо- та нафтопроводів від корозії.

Представлені дослідження є лише першим кроком на шляху створення ряду ІВМ, основними компонентами котрих є вторинна сировина, властивості якої та способи її переробки в майбутньому дозволять отримати дешевий ІВМ з високим рівнем захисних властивостей від різних видів корозійного руйнування.

Бібліографічний список

1. ДСТУ 4219-2003. Трубопроводи сталеві магістральні. Загальні вимоги до захисту від корозії. – К.: Держспоживстандарт України, 2003. – 75 с.

2. Никулишин І.Є. Дослідження біостійкості захисних ізоляційних покриттів, модифікованих нафтополімерними смолами / І.Є. Никулишин, З.Г. Піх, С.О. Гнатуш, З.Я. Гнатів, Р.Т. Чайківська // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2016. – 2/6 (80). – 31-39. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.65483>.

3. Diana Movilla Quesada. Experimental study of bituminous mastic behaviour using different fillers based on the UCL method // Diana Movilla Quesada, Angel Vega-Zamanillo, Miguel Ángel Calzada-Pérez, Daniel Castro-Fresno // *Journal of Civil Engineering and Management*. – 2013. – 19(2). – P. 149-157. <https://doi.org/10.3846/13923730.2012.734848>.

4. Blażejowski K. Bitumen Handbook / K. Blażejowski, M. Wójcik-Wiśniewska, W. Baranowska, P. Ostrowski / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://asfalt.orken.pl/content/dam/internet/orken-asfalt/pl/en/our-offer/documents-for-downloading/Bitumen-Handbook-21.pdf.coredownload.pdf>.

5. Бауман, К.В. Кавітаційна технологія виготовлення бітумних емульсій / К.В. Бауман, І.В. Коц. – Вінниця : ВНТУ, 2013. – 128 с.

6. Дворкін Л.Й. Будівельне матеріалознавство / Л.Й. Дворкін, С.Д. Лаповська. – К.: Кондор-Видавництво, 2017. – 472 с.

7. Zaikin A.E. Tape polymer materials for anti-corrosion insulation of pipelines / A.E. Zaikin, S.Y. Sofina, O.V. Stoyanov // *Polymer Science Series D*. – 2011. – 4(3). – P. 209-220. <http://dx.doi.org/10.1134/S1995421211030208>.

8. Thompson I. Review of pipeline coating systems from an operator's perspective / I. Thompson, J. Saithala // *Corrosion Engineering Science and*

- Technology. – 2015. – 51(2). – 1743278215Y.000. <http://dx.doi.org/10.1179/1743278215Y.0000000038>.
9. **Zargarnzhad H.** A Critical Review of the Time-Dependent Performance of Polymeric Pipeline Coatings: Focus on Hydration of Epoxy-Based Coatings / **H. Zargarnzhad, E. Asselin, D. Wong, C.N. Catherine Lam** // *Polymers*. – 2021. – 13(9). – P. 1517. <https://doi.org/10.3390/polym13091517>
10. **Shan Qian.** Degradation of fusion bonded epoxy pipeline coatings in the presence of direct current interference / **Shan Qian, Y. Frank Cheng** // *Progress in Organic Coatings*. – 2018. – 120. – P. 79-87. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.03.012>.
11. **Amir Samimi.** Application Polyurethane as Coating in Oil and Gas Pipelines / **Amir Samimi, Soroush Zarinabadi** // *Science and Engineering Investigations*. – 2012. – 1(8). – P. 43-45.
12. **Serednyts'kyi Ya.A.** Polyurethane materials as anticorrosive coatings of pipelines. / **Ya. A. Serednyts'kyi** // *Science For Production*. – 2000. – № 36. – P. 415-421.
13. **Guojing Chen.** Progress in Organic Coatings. Self-sealing polyurethane coatings containing high oil-absorption resin for storage facility and fuel pipelines / **Guojing Chen, Wenyu Fu, Zhiqiang Liu, Hao Wei, Zhijia Zhang, Guojun Wang, Songsong Zhang, Qiang Wang, Rui Li, Xiao Ouyang** // *Progress in Organic Coatings*. – 2022. – № 166. – P. 106789. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106789>.
14. Термостійкі мастильні матеріали Molykote для вузлів енергетичної арматури. Офіційний сайт компанії «EMBER OIL» / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://emberoil.com/rass/emberoil387.html>.
15. **Chesko F.F.** The possibility of reducing the carcinogenicity of coal tar electrode pitches / **F.F. Chesko, A.L. Borisenko, A.Yu. Martynova, V.M. Shmalko, O.I. Zelenskii** // *Petroleum and Coal*. – 2018. – 60(4). – P. 584-591.
16. **Карчакова В.В.** Науково-технологічні засади оптимізації спікання кам'яновугільних пеків з електродними наповнювачами / Дис. на здобуття наук. ступеня канд. тех. наук (доктора філософії). Спеціальність 05.17.07. Державне підприємство «Державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (ВХІН)». – Харків, 2019. – 159 с.
17. **Petrolatum Mastic For Pipe The Flange Valve Manhole Bend. Jining Xunda Pipe Coating Materials Co.,Ltd.** / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.xundapipecoating.com/petrolatum-pipe-coating/petrolatum-mastic/petrolatum-mastic-for-pipe-the-flange-valve.html>.
18. ГІДРОІЗОЛЯЦІЯ РІДКА ГУМА - IMPERMEABILIZANTE E-88/ [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://licon.com.ua/satecma.impermeabilizante_e-88.html.
19. **Іванов С.В.** Контроль якості лакофарбових матеріалів: підручник / **С.В. Іванов, С.В. Тітова, В.В. Трачевський, В. Грушак**. – К.: НАУ, 2017. – 452 с.
20. Емаль АКВАХІМ ЕПМ. Офіційний сайт компанії «АКВАХІМ» / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.akvahim.com.ua/emal-akvahim-epm/>
21. **Caputo P.** A Review on Latest Advances // **P. Caputo, V. Loise, S. Eskandarsefat, B. Teltayev, C.O. Rossi** // *Applied Sciences*. – 2019. – № 9(4). – P. 742. <http://dx.doi.org/10.3390/app9040742>.
22. **Jiqing Zhu.** Polymer modification of bitumen: Advances and challenges / **Jiqing Zhu, B. Birgisson, N. Kringos** // *European Polymer Journal*. – 2014. – № 54. – P. 18-38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005>.
23. **Shivokhin M.** Construction and Building Materials Rheological behaviour of polymer-modified bituminous mastics: A comparative analysis between physical and chemical modification // **M. Shivokhin, M. García-Morales, P. Partal, A.A. Cuadri, C. Gallegos** // *Construction and Building Materials*. – 2012. – № 27(1). – P. 234-240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.07.055>.
24. **Soni K.M.** Waste to Resource for Sustainable Development // **K.M. Soni** // *Indian Journal of Science and Technology*. – 2016. – № 9(5). – P. 1-6.
25. **Sabergaliyev M.M.** Engineering and Technology Modified bitumen-polymer mastic to protect metal coatings from corrosion / **M.M. Sabergaliyev, G.Z. Yeligbayeva, D.A. Khassanov, S.R. Muradova, Z.K. Orazalin, D.T. Ainakulova, R.Kh. Sharipov, Negim El-Sayed** // *Complex Use of Mineral Resources*. – 2024. – № 331(4). – P. 12-20. <https://doi.org/10.31643/2024/6445.35>
26. **Cong P.** Chemical, and physical properties of hot mixing epoxy asphalt binders. / **P. Cong, W. Luo, P. Xu, Y. Zhang** // *Construction and Building Materials*. – 2019. – № 198. – P. 1-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.275>.
27. **Хлібишин Ю.Я.** Дослідження модифікації дорожніх бітумів гумовою крихтою / **Ю.Я. Хлібишин, І.Я. Почапська, О.Б. Гринишин, А.О. Нагурський** // *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»* № 787 – Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – С. 144-148.
28. **Maciej Sienkiewicz.** Eco-friendly modification of bitumen: The effects of rubber wastes and castor oil on the microstructure, processability and properties / **M. Sienkiewicz, P. Gnatowski, M. Malus, A. Grzegórska, H. Iprakchi, M. Jouyandeh, J. Kucińska-Lipka, F.J. Navarro, M.R. Saeb** // *Journal of Cleaner*

Production. – 2024. – № 447. – P. 141524. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141524>.

29. *Мастика гумово-бітумна РБВ-25, РБВ-35, РБВ-50. Офіційний сайт компанії «ЛАКТЕХПРОМ»* / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://3605727.com.ua/mastyka-gumovo-bitumna-rbv-25>.

30. *Мастика бітумно-каучукова гаряча, мастика МБК-Г. Офіційний сайт компанії ТОВ «АНТИКОР ЛКМ»* / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://antikorkm.com/ua/p1878056490-mastika-bitumno-kauchukovaya.html>

31. *Тамбовцева Т. Циркуляційна економіка: тенденції та перспективи розвитку* / **Т. Тамбовцева, Л. Мельник, І. Дегтярєва, С. Ніколаєв** // *Mechanism of an Economic Regulation*. – 2021. – № 2 (92). – P. 33-42. <https://doi.org/10.21272/mer.2021.92.04>.

32. *Аблєєва І.Ю. Дослідження складу та структури бурового шламу з метою обґрунтування вибору методу його подальшої утилізації* / **І.Ю. Аблєєва, Л.Д. Пляцук, О.П. Будьоний** // *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*, 2014. – С. 85-96

33. *Фридер І.В. Використання кислих гудронів у виробництві нафтових бітумів* / **І.В. Фридер, П.І. Топільницький, О.Б. Гринишин** // *Вісник Національного університету "Львівська політехніка"*. – 2013. – № 761. – С. 452-457.

34. *Братичак М.М. Технологія нафти та газу* / **М.М. Братичак, О.Б. Гринишин**. – Львів: Львівська політехніка, 2002. – 180 с.

35. *Коріненко Б.В. Сучасний ринок виробництва та переробки полімерних відходів* [Електронний ресурс] / **Б.В. Коріненко, О.А. Гордієнко, М.В. Хутько [та ін.]** // *Матеріали ІІ науково-технічної конференції підрозділів ВНТУ, Вінниця, 31 травня 2022 р.* – / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/all-fbtegp/all-fbtegp-2022/paper/view/15193>.

36. **Baivab Singh**. *Mastic of polymer-modified bitumen and poly(vinyl chloride) wastes* Wiley / **Baivab Singh, Hina Nil Tarannum** // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – № 90(5). – P. 1347-1356. <https://dx.doi.org/10.1002/app.12795>.

37. **Imanbayev Ye**. *Modification of Bitumen with Recycled PET Plastics from Waste Materials* / **Y. Imanbayev, A. Bussurmanova, Ye. Ongarbayev, A. Serikbayeva, S. Sydykov, M. Tabylganov, A. Akkenzheyeva, N. Izteleu, Zh. Mussabekova, D. Amangeldin, Ye. Tileuberdi** // *Polymers*. – 2022. – № 14(21). – P. 4719. <https://doi.org/10.3390/polym14214719>.

38. *Tire Recycling UA* / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.tirerecycling.com.ua/?lang=uk>

39. **Гринишин О.Б.** *Модифікування дорожніх бітумів гумовою крихтою відпрацьованих шин* / **О.Б. Гринишин, А.О. Нагурський, І.Я. Почапська, Ю.Я. Хлібишин** // *Екологічні науки*. – 2015. – № 18-19. – С. 64-70.

Рукопис надійшов до редакції 20.08.2024

DOI: 10.31081/1681-309X-2025-0-2-36-48

Specialty 161. U.D.C.: УДК: 628.483

NEW INSULATING HYDROCARBON MATERIALS FOR PROTECTION OIL AND GAS PIPELINES FROM CORROSION

© **A.Y. Gaipov, A.B. Grigorov**, Doctor of Technical Sciences (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine)

The article presents a review of sources on the issue of passive corrosion protection of gas and oil pipelines by applying coatings represented by insulating hydrocarbon materials (IHM) to their surface. The basic requirements for their properties are formulated, compliance with which guarantees effective protection of the metal surface of pipes, which contributes to ensuring their reliability during operation. The efficiency of application and the main disadvantages of each of the IHMs, which are currently widely used in the Ukrainian industry, are analysed. On this basis, the main direction of scientific research related to the creation of new IHMs, which will be characterised by a high level of operational properties, low cost, and their production will contribute to improving the environmental situation in the country, has been chosen. Such results can be achieved by using secondary raw materials, such as industrial and consumption wastes, as raw materials for the technological process of IHM production. A universal formula of insulating hydrocarbon materials is proposed, which includes a hydrocarbon base, a modifier of this base



and an activating agent. In view of this, the most promising components of the IHM from among the secondary raw materials are for the hydrocarbon base – waste oil products, oil sludge, sour tar, tar and asphalt substances, substandard products of oil refining and coke production; for modifiers – polymers, cellulose, rubber, hydrocarbon solvents; for activating agents – salts of higher primary, secondary and tertiary aliphatic amines, amido amines, four-substituted ammonium bases, higher carboxylic acids, salts (soaps) of heavy and alkaline earth metals of higher carboxylic acids. According to the formula of the IHM, an algorithm for determining and selecting raw materials is presented, which allows implementing a systematic approach to the development of new high-performance materials for the protection of gas and oil pipelines.

Keywords: pipelines, corrosion, insulating hydrocarbon materials, protective coatings, secondary raw materials, oil products, coal pitch, polymers, rubber crumb, resinous asphalt substances.

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



Вуглехімічний журнал видається з 1993 р.

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

Друкується згідно з рекомендацією вченої ради ДП «УХІН»,
протокол № 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. 6,31. Умовн. друк. арк. 5,58. Наклад 150 прим. Зам. №.25-18

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