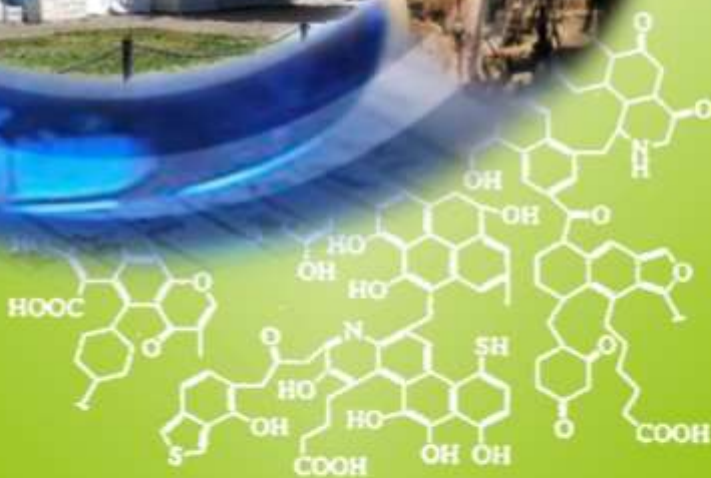
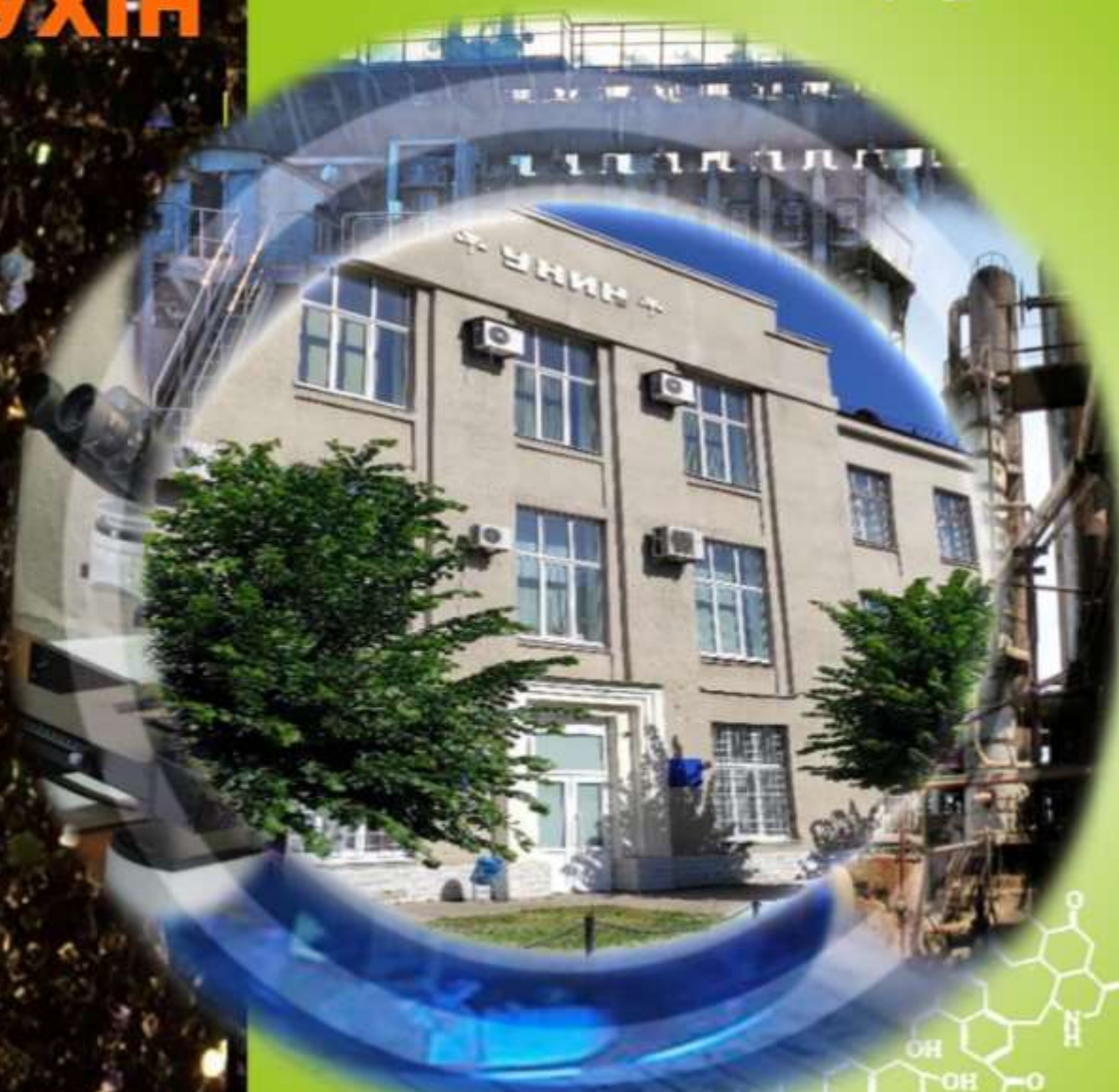




ISSN 1681-309X

ВуглеХімічний журнал



1 2026

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).

Заступник головного редактора: проф., д.т.н. А.Г. Старовойт (м. Дніпро)

Члени редколегії: ст. досл., д.т.н. Л.П. Банніков, (м. Харків), проф., д.т.н. О.Б. Гринишин (м. Львів), ст. досл., Ph.D. В.В. Коваль, відп. секретар (м. Харків), проф., д.т.н. Д.В. Мірошніченко (м. Харків), проф., д.т.н. Ю. Озолінс (м. Рига, Латвія), проф., д.т.н. В.О. Панасенко (м. Харків), проф., д.т.н. С.В. Пиш'єв (м. Львів), д.х.н. Є.О. Посохов (м. Харків), доц., к.х.н., Т.І. Червінський (м. Львів), проф., д.х.н. Т.Г. Шендрік (м. Київ), ст. досл., Ph.D. А. Шишкін (м. Рига, Латвія), доц., к.т.н. І.В. Шульга (м. Харків)

ЕКСПЕРТНА ГРУПА

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

ВуглеХімічний журнал

1

Науково-виробничий
журнал

Виходить шість номерів
на рік

Заснований у вересні
1993 р

З А С Н О В Н И К И:

Українська науково-
промислова
асоціація
«УКРКОКС»

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

Державне
підприємство
«Державний інститут
по проектуванню
підприємств
коксухімічної
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.

- Коваль В.В.** Статистична оцінка адекватності розроблених математичних моделей сумішей газового та пісного вугілля для ПВП 3
- Зеленська Н.М., Мартинова А.Ю.** Порівняльний аналіз результатів визначення зольності вугілля за автоматичного та ручного способів відбору проб 13
- Савченко В.В., Дорошенко К.О.** Порівняння механізмів міжфазної дестабілізації в емульсіях, оброблених деемульгаторами 18
- Шульга І.В., Губарева І.О., Котлярів Є.І.** Генезис металургії заліза: від криці до зеленої металургії 24
- Шевченко К.В., Григоров А.Б.** Отримання ароматичних вуглеводнів – компонентів автомобільних бензинів – із відходів поліетилентерефталату як альтернативи нафтовій та коксохімічній сировині 32

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-1-1-44

© ДП «УХІН», «Вуглехімічний журнал», 2026
ISSN 1681-309X



Journal of Coal Chemistry

1

Contents

page.

Bimonthly scientific and
technical journal
Founded in 1993

FOUNDERS:

Ukrainian Scientific-
Industrial
Association
«UKRKOKS»

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

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

Mention of the source when
reprinting papers is
obligatory.

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

The price is subject to agree-
ment.

- Koval V.V.** Statistical assessment of the adequacy of the developed mathematical models for gas and lean coal blends for pulverized coal injection (PCI) 3
- Zelenskaya N.M., Martynova A.Yu.** Comparative analysis of coal ash content determination results using automatic and manual sampling methods 13
- Savchenko V.V., Doroshenko K.O.** Comparative study of interfacial destabilization mechanisms in emulsions treated with demulsifiers 18
- Shulga I.V., Gubareva I.O., Kotlyarov E.I.** The genesis of iron smelting: from crystallisation to green smelting 24
- Shevchenko K.V., Grigorov A.B.** Processing of polyethylene terephthalate waste into aromatic compounds – components of automotive gasolines 32

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-1-1-44

© SE «UKHIN», Journal of Coal Chemistry, 2026
ISSN 1681-309X

СТАТИСТИЧНА ОЦІНКА АДЕКВАТНОСТІ РОЗРОБЛЕНИХ МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ СУМІШЕЙ ГАЗОВОГО ТА ПІСНОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ПВП© В.В. Коваль¹*ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна*¹ Коваль Валентин Валерійович, Ph.D. (техн. науки), старший дослідник, старший наук. півр. вугільного відділу, ORCID: 0000-0003-3771-3293, Scopus ID: 57208756691, e-mail: kovalen79@gmail.com

У роботі наведено результати статистичної оцінки адекватності розроблених математичних моделей прогнозування коефіцієнта розмолоздатності за Хардгровом (HGI), індексу вільного спучування (FSI) та температури займання (t_{36}) сумішей газового й пісного вугілля для пиловугільного палива (ПВП). На першому етапі досліджено адитивність зазначених показників на прикладі бінарних сумішей газового та коксівного вугілля за умов спільної підготовки шихти. Встановлено, що HGI суміші наближається до значення більш твердого компонента, FSI – до значення менш спіклого компонента, а температура займання – до значення легше займистого компонента, що свідчить про системне відхилення від простої адитивності. На основі отриманих залежностей розроблено регресійні моделі коригування розрахункових значень.

На другому етапі перевірено їх придатність для прогнозування властивостей 12-ти варіантів сумішей газового та пісного вугілля (30–50 і 50–70 % відповідно). Адекватність моделей перевірено шляхом порівняння розрахункових і фактичних значень із використанням коефіцієнта кореляції, коефіцієнта детермінації, стандартного відхилення залишків, середньої абсолютної та систематичної похибок. Встановлено, що моделі для HGI ($r = 0,958$; $D = 91,71$ %) та t_{36} ($r = 0,928$; $D = 86,21$ %) характеризуються високою точністю та можуть застосовуватися для технологічних розрахунків складу шихти ПВП. Модель для FSI демонструє середній рівень кореляції ($r = 0,577$), що зумовлено обмеженим діапазоном і дискретністю показника, однак її точність відповідає метрологічним можливостям методу визначення. Отримані результати підтверджують можливість використання розроблених моделей для прогнозування властивостей вугільних сумішей у промислових умовах.

Ключові слова: вугілля, вугільні суміші, статистична оцінка, пиловугільне паливо, адитивність, математичні моделі.

Автор для листування В.В. Коваль, e-mail: kovalen79@gmail.com

Рукопис надійшов до редакції 23.02.2026

Прийнято до публікації 30.03.2026

Опубліковано 17.04.2026

Ця стаття ліцензується відповідно до міжнародної ліцензії CC BY 4.0

Вступ

Пиловугільне паливо (ПВП) є одним із ключових напрямів підвищення ефективності доменного виробництва та зниження витрат коксу. Сучасні технології вдування пиловугільного палива дозволяють істотно скоротити питомі витрати коксу, оптимізувати тепловий режим та зменшити вуглецевий слід металургійного виробництва. Ефективність процесу ПВП значною мірою визначається фізико-хімічними властивостями вугілля та характером їх зміни у сумішах різного складу.

Визначення показників HGI (коефіцієнта розмолоздатності за Хардгровом), FSI (індексу вільного спучування) та t_{36} (температури займання) є принципово важливим при використанні вугілля як пиловугільного палива [1-3]. Значення HGI характеризує енерговитрати на подрібнення визначає гранулометричний склад пилу та впливає на ефективність приготування пиловугільної суміші; FSI характеризує поведінку частинок при нагріванні та відображає схильність вугілля до спучування, що може впливати на стабільність процесу горіння; а температура займання t_{36} визначає умови ініціювання та стійкість горіння пиловугільного палива в доменному процесі, а також повноту згоряння частинок у фурменній зоні. Сукупність цих параметрів дозволяє оцінити технологічну придатність вугілля для ПВП та прогнозувати його поведінку в умовах вдування [4-6].

Водночас у практиці металургійних підприємств широко застосовуються вугільні суміші різного походження, що обумовлено економічними, логістичними та технологічними чинниками. При цьому розрахунок властивостей сумішей часто здійснюється на основі принципу адитивності. Однак для ряду показників, особливо пов'язаних із термопластичною поведінкою та структурними змінами вугілля, можливі системні відхилення від простої адитивної моделі.

У науковій літературі питання адитивності показників *HGI*, *FSI* та температури займання для сумішей вугілля різних стадій метаморфізму висвітлено обмежено. Найвні публікації здебільшого зосереджені на дослідженні індивідуальних характеристик вугілля або на оптимізації процесу горіння без детального статистичного аналізу адекватності прогнозних моделей. Таким чином, залишається актуальним завдання розробки та статистичного обґрунтування математичних моделей, що дозволяють коректно прогнозувати властивості сумішей для ПВП з урахуванням можливих відхилень від адитивності.

Особливої актуальності це питання набуває в умовах необхідності гнучкого використання імпортного та вітчизняного вугілля різних марок, коли правильний прогноз технологічних параметрів суміші без проведення повного комплексу лабораторних випробувань дозволяє скоротити витрати часу та ресурсів.

У даній роботі з метою визначення можливості використання двох зразків вугілля газової групи – Г1 та Г2, а також двох зразків пісного вугілля – П1 та П2 у різних пропорціях у складі шихти для ПВП було сформовано 12 варіантів сумішей за участі зазначеного вугілля. У подальшому зазначені зразки вугілля позначено відповідно як Г1, Г2, П1 та П2. Як бачимо, вміст газового вугілля в сумішах коливається від 30 до 50 %, відповідно частка пісного – від 50 до 70 %. Реалізація цієї мети потребує отримання достовірних прогнозних оцінок основних технологічних показників сумішей, зокрема коефіцієнта розмолоздатності за Хардгровом (*HGI*), індексу вільного спучування (*FSI*) та температури займання ($t_{зв}$), які безпосередньо визначають ефективність подрібнення, стабільність процесу горіння й умов вдування пиловугільного палива. Коректність розрахунку зазначених показників є критично важливою для обґрунтування складу шихти та прогнозування її поведінки в умовах доменного процесу.

Тож метою роботи є експериментальне дослідження адитивності показників *HGI*, *FSI* та $t_{зв}$ для бінарних сумішей газового та пісного вугілля, розробка математичних моделей коригування розрахункових значень та

виконання їх статистичної оцінки на прикладі сумішей, рекомендованих для використання як ПВП.

1. Складання бінарних вугільних сумішей та дослідження їх розмолоздатності, спучуваності та температур займання.

Показник *HGI* тісно пов'язаний з енергетичними витратами на подрібнення вугілля та може використовуватись для оптимізації роботи дільниць дроблення відділень вуглепідготовки на коксохімічних виробництвах.

Раніше нами було виявлено [7 - 9], що показник розмолоздатності за Хардгровом задовільно описується показниками, які відображають ступінь метаморфізму вугілля: середній показник відбиття вітриніту R_0 , вихід легких речовин V^{daf} та вміст вітриніту Vt . Аналіз рівнянь та їхньої статистичної оцінки показав, що зазначені взаємозв'язки характеризуються високими коефіцієнтами кореляції ($r = 0,877-0,974$) та детермінації ($D = 77,0-94,9\%$). Натомість ані товщина пластичного шару вугілля Y ($r = 0,370$; $D = 13,7\%$), ані його зольність A^d ($r = 0,253$; $D = 6,4\%$), не дають можливості задовільного прогнозування показника розмолоздатності за Хардгровом. Окремо встановлено, що залежності $HGI=f(R_0)$ та $HGI=f(V^{daf})$ в діапазоні $R_0 = 0,5-1,7\%$ та $V^{daf} = 25-45\%$, тобто в діапазоні вугілля марок Д, ДГ, Г, ГЖ, Ж, К та ПС, носить лінійний характер, в той час як з подальшим зростанням стадії метаморфізму вугілля коефіцієнт його розмолоздатності *HGI* знижується.

З метою визначення, чи є коефіцієнт розмолоздатності Хардгрова адитивним показником для вугільних сумішей, скористалися методичним підходом, який базується на застосуванні правила сум (sum rule) для розрахунку очікуваних значень, подальшому експериментальному порівнянню цієї теоретичної оцінки з реальними значеннями, статистичному аналізу для оцінки значимості відхилень, виведенні математичної формули-прогнозу для бінарних сумішей.

В ході виконання досліджень визначали показники коефіцієнтів розмолоздатності за Хардгровом бінарних сумішей українського газового вугілля (I) та імпортного коксівного (II) у плаваючому процентному співвідношенні (від 0 до 100 %). Дане вугілля використовується деякими вітчизняними металургійними підприємствами в якості ПВП.

У табл. 1 і 2 наведено значення показників технологічного (W^a , A^d , S^d , V^{daf}), пластометричного (x , y) та петрографічного (R_0 , Vt , Sv , I , L , ΣFC , рефлектограма вітриніту) аналізів досліджених зразків вихідного вугілля, а в табл. 3.3 – його гранулометричний (>50; 25-50; 13-25; 6-13; 3-6; 1-3; 0,5-1; <0,5 мм) склад.

Таблиця 1

Технологічні властивості вугілля

Вугілля	Марка	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм		Коефіцієнт розмолотності за Хардрговим, од.	Індекс вільного спучування, од.	Показник окиснення, °С		
		A^d	S_t^d	V^{daf}	X	Y			HGI	FSI	$t_{\text{в}}$
I	ДГ	6,5	1,29	42,4	63	9	42	2 ½	356,7	357,6	0,9
II	К	9,6	0,46	25,9	37	13	69	4	382,6	392,9	10,3

Таблиця 2

Петрографічна характеристика вугільних концентратів

Вугілля	Марка	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %					Середній довільний показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %						
								0,50-0,79	0,80-0,89	0,90-1,19	1,20-1,49	1,50-1,69	1,70-2,59	>2,60
		V_t	S_v	I	L	ΣFC		R_0	Марки вугілля, умовно відповідні стадіям метаморфізму витриніту					
							ДГ+Г	ГЖП+ГЖ	Ж	К	ПС	П	А	
I	ДГ	72	0	21	7	21	0,60	100	0	0	0	0	0	0
II	К	51	3	45	1	47	1,15	7	4	39	50	0	0	0

Таблиця 3

Гранулометричний склад досліджених вугільних концентратів

Вугілля	Гранулометричний склад (мм), %												Середній діаметр частинок, мм
	>50	25-50	13-25	6-13	3-6	1-3	0,5-1	0,2-0,5	<0,2	<0,5	<3,0	d_s	
I	1,6	8,0	15,1	15,3	20,5	21,4	7,4	5,1	5,6	10,7	39,5	8,75	
II	0	6,5	10,3	10,1	13,5	19,8	11,1	12,5	16,2	28,7	59,6	6,50	

Як бачимо, показники технічного і петрографічного аналізів відрізняються характерними значеннями для зазначених марок вугілля. Також здебільшого характерним є те, що вугілля газової групи є найкрупнішим серед інших. Так вугілля II містить більше крупних класів >50, 25-50, 13-25, 6-13, 3-6 мм і в той час менше дрібних класів <3,0 і <0,5 мм, і значно (в 3 рази) менше найдрібнішого класу <0,2 мм, ніж вугілля I.

На даний час, при підготовці вугілля в якості ПВП вітчизняними підприємствами не застосовуються диференційовані схеми остаточного подрібнення вугілля, отже має місце традиційний спосіб – схема дроблення шихти (ДШ), при якому вся маса шихти подрібнюється в одному агрегаті. Для імітації даного методу підготовки вугільної шихти в якості ПВП ми використовували спільну підготовку при складанні бінарних сумішей: компоненти вугільної суміші відповідно з'єднували до їх дольової часті, після чого цю суміш подрібнювали

до 100 % вмісту класу 0,6-1,2 мм. Таким чином, відбувається моделювання застосування схеми дроблення шихти (ДШ).

Фактичні та розрахункові (за методом адитивності) значення коефіцієнтів розмолотності бінарних вугільних сумішей представлені в табл. 4, а також у вигляді графічних залежностей на рис. 1.

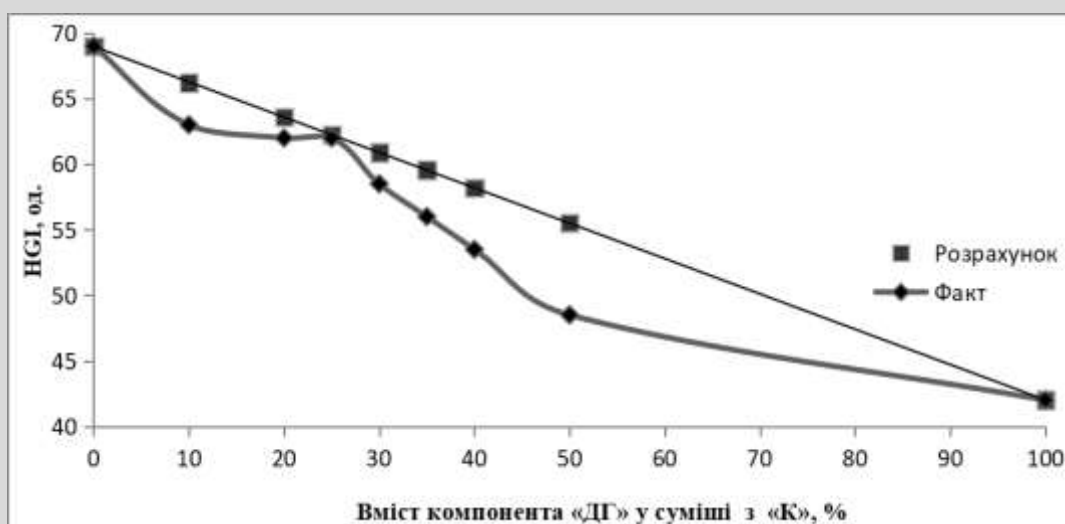
З форми даних графічних залежностей, можна стверджувати, що за спільної підготовки бінарної вугільної суміші, коефіцієнт її розмолотності прагне до значення HGI твердішого компонента.

Зважаючи на важливість таких параметрів якості ПВП, як Індекс вільного спучування FSI та температура займання $t_{\text{в}}$ нами досліджувалась і їх поведінка в бінарних вугільних сумішах. Методологію досліджень (застосування «sum rule», спільну підготовку при складанні бінарних сумішей, значення пропорцій і т.п.) залишили без змін.

Таблиця 4

Фактичні та розрахункові значення HGI бінарних вугільних сумішей

№ дослідю	Склад суміші вугілля I:II, %	Коефіцієнт розмолотості за Хардгровом, од.	
		$HGI_{факт.}$	$HGI_{розн.}$
1	0:100	69	69
2	10:90	63	66,2
3	20:80	62	63,6
4	25:75	62	62,25
5	30:70	58,5	60,9
6	35:65	56	59,55
7	40:60	53,5	58,2
8	50:50	48,5	55,5
9	100:0	42	42
Мінімум		42	42
Максимум		69	69

Рис. 1 Фактичні та розрахункові значення HGI суміші вугілля I (марка ДГ) та II (марка К) у змінних пропорціях

В табл. 5 і рис. 2 зазначені фактичні та розрахункові значення та графічний вигляд індексу вільного спучування FSI , а в табл. 6 і рис. 3 – температур займання $t_{зв.}$.

Загальна форма графічних залежностей, наведених на рис. 2–3, повторює системне відхилення фактичних показників від розрахункових в сторону менших значень. Отже, можна стверджувати, що при спільній підготовці вугільних компонентів індекс вільного спучу-

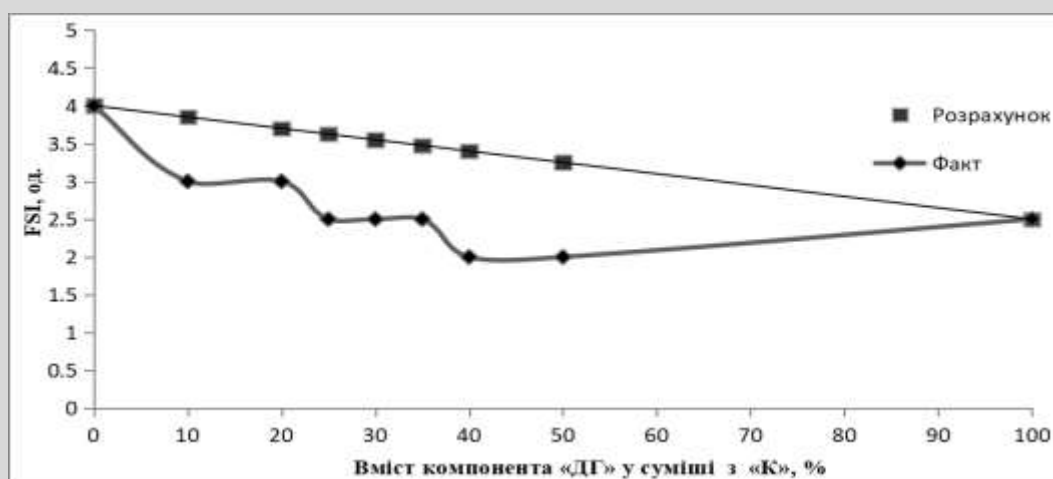
вання суміші прагне до значення FSI менш спіклого компонента, а температура займання – до значення легше займистого компонента.

Графічну залежність між зазначеними у табл. 4–6 фактичними та розрахунковими значеннями коефіцієнта розмолотості за Хардгровом, індексу вільного спучування та температури займання наведено відповідно на рис. 4–6, а їх математичний опис – у табл. 7.

Таблиця.5

Фактичні та розрахункові значення FSI бінарних вугільних сумішей

№ дослідю	Склад суміші вугілля I:II, %	Індекс вільного спучування, од.	
		$FSI_{факт.}$	$FSI_{розн.}$
1	0:100	4	4
2	10:90	3	3,85
3	20:80	3	3,7
4	25:75	2,5	3,625
5	30:70	2,5	3,55
6	35:65	2,5	3,475
7	40:60	2	3,4
8	50:50	2	3,25
9	100:0	2,5	2,5
Мінімум		2,5	2,5
Максимум		4	4

Рис. 2 Фактичні та розрахункові значення FSI суміші вугілля I (марка ДГ) та II (марка К) у змінних пропорціях

Таблиця 6

Фактичні та розрахункові значення $t_{зв}$ бінарних вугільних сумішей

№ дослідю	Склад суміші вугілля I:II, %	Температура займання, °С.	
		$t_{зв,факт.}$	$t_{зв,розн.}$
1	0:100	392,9	392,9
2	10:90	385,2	389,4
3	20:80	378,6	385,8
4	25:75	376,9	384,1
5	30:70	374	382,3
6	35:65	371,3	380,5
7	40:60	369,2	378,8
8	50:50	365,1	375,3
9	100:0	357,6	357,6
Мінімум		357,6	357,6
Максимум		392,9	392,9

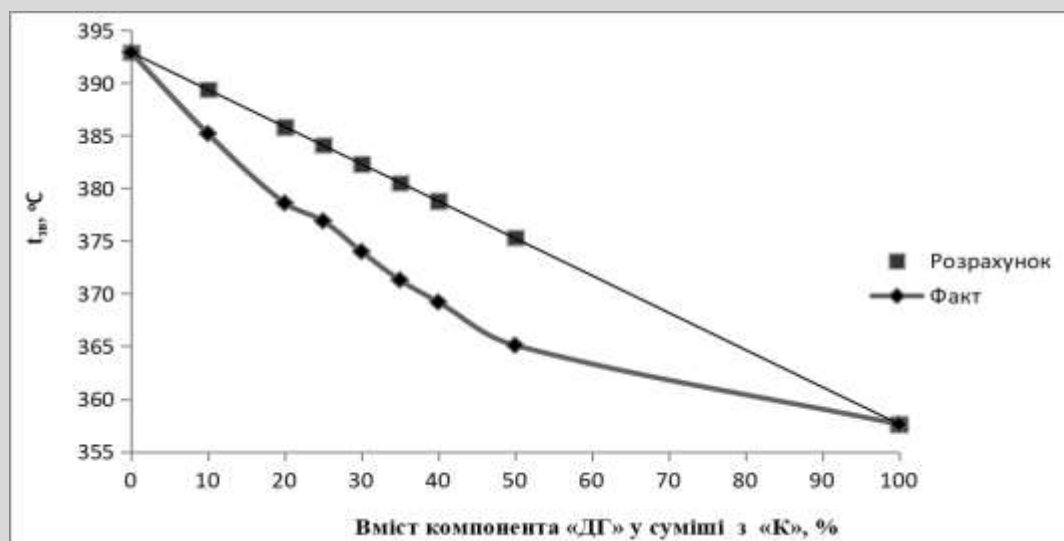


Рис. 3 – Фактичні та розрахункові значення $t_{зв}$ суміші вугілля I (марка ДГ) та II (марка К) у змінних пропорціях

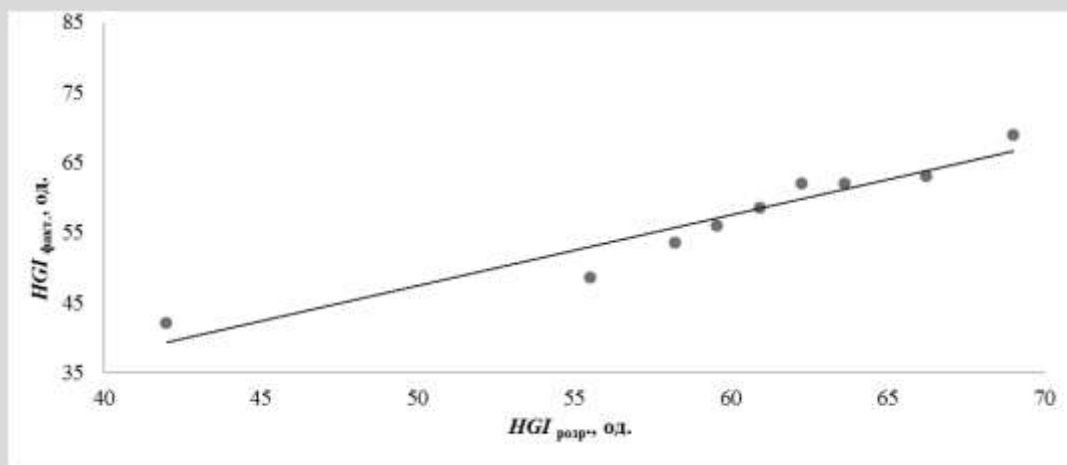


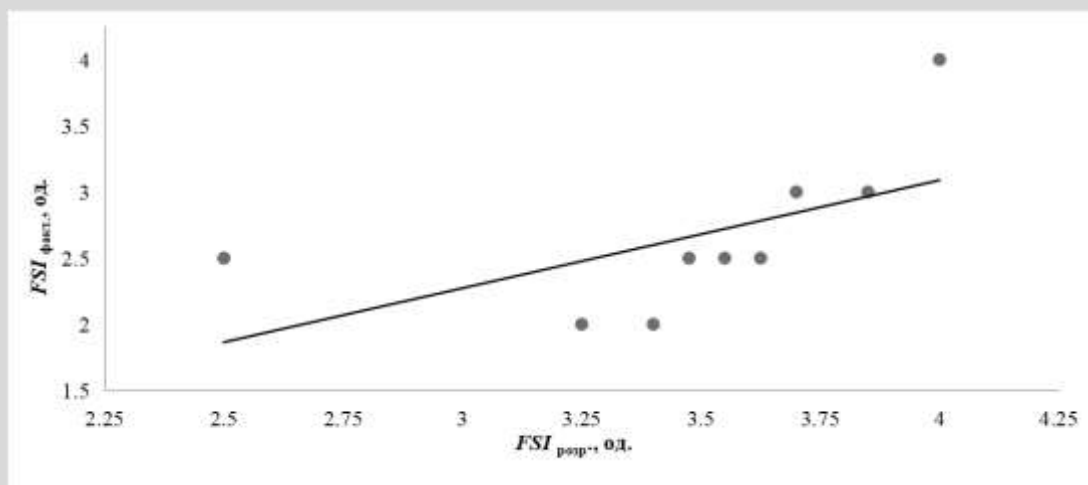
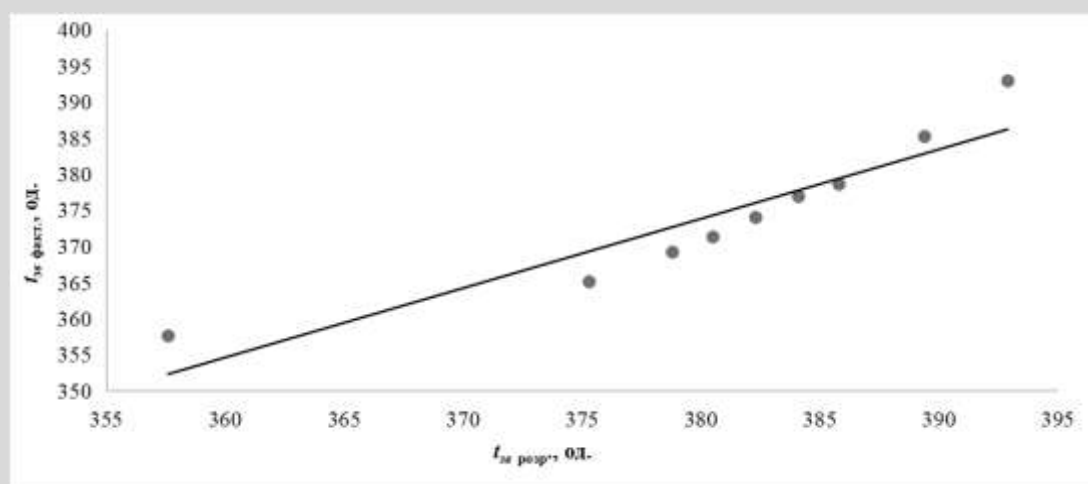
Рис. 4 Графічна залежність між $HGI_{розрах.}$ та $HGI_{факт.}$

Таблиця 7

Математичні залежності та їх статистична оцінка

№ залежності	Вид залежності	Статистична оцінка*		
		r	$D, \%$	$\sigma, од.$
(1)	$HGI_{факт.} = 1,0127 \cdot HGI_{розрах.} - 3,2818$	0,958	91,71	7,6602
(2)	$FSI_{факт.} = 0,816 \cdot FSI_{розрах.} - 0,1757$	0,577	33,32	0,6456
(3)	$t_{зв\ факт.} = 0,9598 \cdot t_{зв\ розр.} + 9,0796$	0,928	86,21	10,2546

* r – коефіцієнт множинної кореляції; D – коефіцієнт детермінації, %, σ – середнє квадратичне відхилення, од.

Рис. 5 Графічна залежність між $FSI_{розрах.}$ та $FSI_{факт.}$ Рис. 6 Графічна залежність між $T_{зв. розр.}$ та $T_{зв. факт.}$

Отримані залежності (1–3) являють собою емпіричні регресійні математичні моделі, що описують відхилення фактичних значень показників HGI , FSI та температури займання сумішей від їх адитивно розрахованих величин. Запропоновані моделі дозволяють коригувати адитивні оцінки та можуть використовуватися для прогнозування властивостей вугільних сумішей при розрахунку складу пилувугільного палива.

Аналіз залежностей та їх статистична оцінка вказує на те, що найвищими значеннями коефіцієнтів кореляції (0,928 – 0,958) і детермінації (86,21 – 91,71 %) серед отриманих досліджених взаємозв'язків характеризуються зв'язки $HGI_{факт.} = f(HGI_{розрах.})$ та $t_{зв.} = f(t_{зв.})$, що вказує на можливість задовільно прогнозувати коефіцієнт розмолотності та температуру займання бінарної суміші, спираючись на визначення коефіцієнтів розмо-

лотності та температур займання вугільних компонентів, що входять до неї. Залежність $FSI_{факт.} = f(FSI_{розрах.})$ має значно менш очевидний, втім, достатній для приблизного уявлення фактичного значення показника індексу спучуваності суміші вугілля зв'язок.

2. Прогнозування технологічних параметрів сумішей газового та пісного вугілля для ПВП і статистична оцінка адекватності математичних моделей

На запит промислових металургійних підприємств щодо визначення можливості практичного використання двох зразків вугілля газової групи – Г1 та Г2, а також двох зразків пісного вугілля – П1 та П2 у різних пропорціях у складі шихти для ПВП, нами були розроблені 12 варіантів сумішей за участі зазначеного вугілля.

В табл. 8 узагальнено дані фактичних значень коефіцієнтів розмолоздатності за Хардгровом, індексів вільного спучування та температур займання досліджених сумішей, їх адитивних та розрахованими за рівняннями 1 – 3. Як бачимо з даних таблиці, вміст газового вугілля в сумішах коливається від 30 до 50 %, відповідно частка пісного – від 50 до 70 %. Отримані експериментальні дані значень коефіцієнтів *HGI* розмолоздат-

ності за Хардгровом, індексів *FSI* вільного спучування та $t_{3\%}$ температур займання 12 варіантів сумішей, які наведено в таблиці, дають можливість перевірити адекватність розроблених раніше математичних моделей 1–3. Зазначені рівняння описують взаємозв'язок між розрахованими та фактичними величинами показників *HGI*, *FSI* і $t_{3\%}$ та ґрунтуються на значеннях *HGI*, *FSI* та $t_{3\%}$ за адитивністю.

Таблиця 8

Фактичні, адитивні та розраховані значення коефіцієнтів розмолоздатності за Хардгровом, індексів вільного спучування та температур займання досліджених сумішей

Компонент	Марка та її вміст	Коефіцієнт розмолоздатності за Хардгровим, од.			Індекс вільного спучування од.			Показник окиснення, °С		
		<i>HGI</i> факт.	<i>HGI</i> адитив.	<i>HGI</i> розн.	<i>FSI</i> факт.	<i>FSI</i> адитив.	<i>FSI</i> розн.	$t_{3\%}$ факт.	$t_{3\%}$ адитив.	$t_{3\%}$ розн.
Г1 + П1	ДГ-30 % + П-70 %	65	69	65,8	½	0,0	-0,2	371,4	382,0	375,7
Г1 + П1	ДГ-40 % + П-60 %	64	65	61,4	½	0,6	0,3	367,2	374,3	368,3
Г1 + П1	ДГ-50 % + П-50 %	55	61	57,3	1	0,8	0,4	365,5	367,1	361,4
Г2 + П2	Г-30 % + П-70 %	53	55	51,8	½	1,0	0,6	398,7	409,0	401,6
Г2 + П2	Г-40 % + П-60 %	52	54	50,6	½	1,0	0,6	393,7	403,9	396,8
Г2 + П2	Г-50 % + П-50 %	51	53	49,3	1 ½	1,3	0,8	391,6	398,7	391,7
Г1 + П2	ДГ-30 % + П-70 %	50,5	53	50,1	0	0,5	0,2	388,4	396,8	390,0
Г1 + П2	ДГ-40 % + П-60 %	48	51	48,2	1	0,6	0,3	381,1	387,4	380,9
Г1 + П2	ДГ-50 % + П-50 %	47	50	46,3	1	0,8	0,4	371,4	378,0	371,9
Г2 + П1	Г-30 % + П-70 %	68	71	67,3	1	0,8	0,4	386,0	393,9	387,1
Г2 + П1	Г-40 % + П-60 %	63	67	63,8	1	1,0	0,6	384,4	390,8	384,2
Г2 + П1	Г-50 % + П-50 %	63	64	60,3	1	1,3	0,8	376,4	387,7	381,2

Дані табл. 8 дозволяють виконати кількісну оцінку точності та придатності розроблених моделей 1–3.

Для оцінки адекватності математичних моделей (1–3) були визначені основні статистичні критерії точності: коефіцієнт кореляції r , коефіцієнт детермінації D , стандартне відхилення залишків σ , середня абсолютна

похибка (MAE) та середня систематична похибка (bias) (табл. 9). Зазначені показники дозволяють комплексно оцінити ступінь відповідності розрахованих значень показників *HGI*, *FSI* та $t_{3\%}$ фактичним даним, отриманим для досліджуваних сумішей вугілля.

Таблиця 9

Оцінка достовірності математичних моделей

Показник моделі	Коефіцієнт кореляції	Коефіцієнт детермінації, %	Середнє квадратичне відхилення (стандартне відхилення залишків, од.)	Середня абсолютна похибка, од.	Середня систематична похибка, од.
	r	D	σ	MAE	bias
<i>HGI</i> (модель 1)	0,958	91,71	7,66	1,29	+0,61
<i>FSI</i> (модель 2)	0,577	33,32	0,646	0,43	+0,36
$t_{3\%}$ (модель 3)	0,928	86,21	10,25	2,00	-1,25

Інтерпретація статистичних показників якості побудованих моделей базується на загальноприйнятих підходах прикладної статистики. Так, значення коефіцієнта кореляції $|r| \geq 0,9$ свідчить про дуже сильний ліній-

ний зв'язок між фактичними та розрахованими даними [10]. Показник коефіцієнта детермінації $D \geq 80$ % розглядається як ознака високої адекватності моделі до фактичних даних [11]. Середня похибка прогнозу (bias)

інтерпретується як міра систематичного зсуву: $\text{bias} > 0$ означає що модель занижує прогноз тенденцію до недооцінювання, $\text{bias} < 0$ – завищує, а bias , близький до нуля, вказує на відсутність систематичної помилки [12].

Таким чином, спираючись на дані табл. 9, можна дати наступну оцінку якості моделей (1–3):

Модель 1: $HGI_{\text{факт.}} = 1,0127 \cdot HGI_{\text{розрах.}} - 3,2818$

Для всіх 12-ти сумішей відмінність між $HGI_{\text{факт.}}$ і $HGI_{\text{розрах.}}$ не перевищує 3–5 од., що є прийнятним для промислових задач прогнозу. Коефіцієнти кореляції та детермінації свідчать про високу адекватність моделі ($r \geq 0,9$; $D \geq 80\%$). Середня абсолютна похибка MAE = 1,29 од. означає, що середня помилка прогнозу становить лише ~1,3 одиниці HGI , що вказує на високу точність, оскільки між марками вугілля різниця значень HGI часто сягає 20–40 од.; а значення +0,61 середньої систематичної похибки свідчить про слабку тенденцію моделі трохи завищувати HGI , але величина цього зсуву незначна і не впливає на практичне застосування. Таким чином, дана модель є статистично обґрунтованою, високонадійною та практично придатною для розрахунків шихт ПВП.

Модель 2: $FSI_{\text{факт.}} = 0,816 \cdot FSI_{\text{розрах.}} - 0,1757$

На перший погляд, отримані значення коефіцієнтів кореляції ($r = 0,577$), детермінації ($D = 33,32\%$) та суттєве стандартне відхилення $\sigma = 0,6456$ од. свідчать про її низьку точність та слабкий кореляційний зв'язок. Але варто звернути увагу на дві додаткові обставини, а саме:

- надзвичайно вузький ($0 - 1\frac{1}{2}$) діапазон значень FSI у всіх зразках сумішей;

- точність визначення показника FSI (за діючими стандартами його значення визначаються з точністю $\frac{1}{2}$ (0,5) одиниць, тобто це дискретний показник).

З огляду на це, низькі показники коефіцієнтів кореляції та детермінації виникають не через низьку точність моделі, а через специфіку самого показника FSI та відсутність адитивності. Це частково підтверджується значенням 0,43 середньої абсолютної похибки MAE, що фактично менше одного кроку точності методу, а отже, модель насправді працює на межі метрологічних можливостей Методики визначення індексу вільного спучення, що встановлена ISO 501–74. Показник $\text{bias} = +0,36$ вказує на те, що модель трохи завищує значення FSI (менш ніж на одну «піводиночку»), але це в межах похибки лабораторного визначення. Стандартне відхилення залишків $\sigma = 0,646$ од. відповідає приблизно 1,29 кроків вимірювання (0,5 од.), і означає, що модель дає орієнтовну (категоріальну) оцінку FSI сумішей, але не забезпечує високої точності для дрібних відхилень менше за крок вимірювання. Отже, модель 2 для FSI цілком відповідає метрології методу та може використовуватись для прогнозних оцінок значень спучуваності ПВП. Для точних інженерних розрахунків, де потрібний прогноз з точністю $\leq \frac{1}{2}$ од., необхідні інші методи.

Модель 3: $t_{36 \text{ факт.}} = 0,9598 \cdot t_{36 \text{ розр.}} + 9,0796$

Коефіцієнти кореляції ($r \geq 0,9$) та детермінації ($D \geq 80\%$) даної моделі вказують на її високу якість та дуже високий зв'язок між фактичними та розрахунковими значеннями t_{36} . Відмінності між $t_{36 \text{ факт.}}$ і $t_{36 \text{ розр.}}$ становлять 5–12 °С, що відповідає точності лабораторного визначення. Модель коректно відтворює вплив частки пісного вугілля, яке має високу температуру займання. Враховуючи, що температура займання змінюється у діапазоні 350–415 °С, а лабораторна похибка методу зазвичай становить ± 5 –10 °С, середня абсолютна похибка MAE = 2,0 °С свідчить про дуже високу точність. Значення $\text{bias} = -1,25$ °С означає, що модель незначно (у межах лабораторної нестабільності) занижує температуру займання. Тож модель 3 демонструє високу відповідність фактичним даним, є адекватною та може застосовуватись для технологічних розрахунків прогнозу температури займання ПВП у широкому діапазоні складів.

Висновки

1. Побудовано та досліджено серію бінарних сумішей газового та пісного вугілля, у тому числі у пропорціях, які наразі використовуються вітчизняними металургійними підприємствами в якості ПВП. Отримано фактичні значення HGI , FSI та температур займання, які порівняно з адитивними та розрахованими. Це дало змогу оцінити відповідність сумішей вимогам до ПВП, а також дозволило сформулювати математичні моделі прогнозу, що базуються на принципі адитивності властивостей вугілля у сумішах.

2. З форми графічних залежностей випливає, що за спільної підготовки бінарної вугільної суміші коефіцієнт її розмолоздатності прагне до значення HGI твердішого компонента, індекс вільного спучування суміші прагне до значення FSI менш спіклого компонента, а температура займання – до значення легше займистого компонента.

3. Виконано детальну статистичну оцінку адекватності рівнянь. За результатами аналізу встановлено:

- модель HGI є статистично обґрунтованою, високонадійною ($r = 0,958$; $D = 91,71\%$; MAE = 1,29 од.) та практично придатною для розрахунків шихт ПВП;

- модель t_{36} демонструє високу відповідність фактичним даним, є адекватною ($r = 0,928$; $D = 86,21\%$; MAE = 2,0 °С), що відповідає точності лабораторних визначень, та може застосовуватись для технологічних розрахунків прогнозу температури займання ПВП у широкому діапазоні складів;

- модель FSI демонструє середній рівень кореляції ($r = 0,577$), але її точність цілком відповідає метрології методу та може використовуватись для прогнозних оцінок значень спучуваності ПВП.

Бібліографічний список

1. Stefanović P. Review of the investigations of pulverized coal combustion processes in large power plants in laboratory for thermal engineering and energy. Part B / P. Stefanović, D. Cvetinović, Z. Marković, B. Repić et al. // *Thermal Science*. – 2019. – Vol. 23. – Suppl. 5. – P. S1611–S1626. <https://doi.org/10.2298/TSCI19S5611R>
2. Ishii K. Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation / K. Ishii (Ed.). – Amsterdam: Elsevier Science, 2000. – 550 p.
3. Tang C. Optimizing combustion efficiency in blast furnace injection: A sustainable approach using biomass char and coal mixtures / C. Tang, J. Pan, D. Zhu, Z. Guo, C. Yang, S. Li // *Sustainability*. – 2024. – Vol. 16. – P. 6140. <https://doi.org/10.3390/su16146140>
4. Xiong P. Synergistic optimization control of blast furnace coal injection based on raceway state feedback / P. Xiong, G. Cui, D. Lv, Y. Zhang // *Metallurgical Research & Technology*. – 2024. – Vol. 121. – P. 505. <https://doi.org/10.1051/metal/2024057>
5. Chai Y. Experiment research on pulverized coal combustion in the tuyere of oxygen blast furnace / Y. Chai, J. Zhang, Q. Shao, X. Ning, K. Wang // *High Temperature Materials and Processes*. – 2019. – Vol. 38. – Article http-2017-0141. <https://doi.org/10.1515/http-2017-0141>
6. Ступак Є. Дослідження спалювання пилоподібно-го твердого палива та впливу його індивідуальних властивостей на перебіг початкових стадій горіння / Є. Ступак, Т. Хохлова // *Сучасні Проблеми Металургії..* –

2024. – № 1. – С. 120-140. <https://doi.org/10.34185/1991-7848.2024.01.09>

7. Koval V. Determination of Mechanical Strength of Coal and Coal Charges / V. Koval, D. Miroshnichenko, O. Bogoyavlenska / *Advances in Chemistry Research*. Vol. 85. Chapter 5.– New York: Nova Science Publishers, 2024. – P. 193–287 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://novapublishers.com/shop/advances-in-chemistry-research-volume-85>.
8. Мірошниченко Д.В. Прогноз розрахунку коефіцієнту розмолотості вугільних шихт / Д.В. Мірошниченко, В.В. Коваль // *ВуглеХімічний журнал*. – 2022. – № 6. – С. 4–13. – ISSN 1681–309X. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2022-0-6-4-12>.
9. Miroshnichenko D. Effect of the quality indices of coal on its grindability / D. Miroshnichenko, V. Koval, O. Bogoyavlenska, S. Pyshyev, E. Malyi, M. Chemerinskiy // *Mining of Mineral Deposits*. – 2022. – Vol. 16. – No. 4. – P. 40–46. doi:10.33271/mining16.04.040.
10. Montgomery D.C. Introduction to linear regression analysis / D.C. Montgomery, E.A. Peck, G.G. Vining. – 5th ed. – Hoboken: Wiley, 2012. – 672 p.
11. Evans J.D. Straightforward statistics for the behavioral sciences / J.D. Evans. – Pacific Grove: Brooks/Cole Publishing Company, 1996. – 600 p.
12. Hyndman R.J. Another look at measures of forecast accuracy / R.J. Hyndman, A.B. Koehler // *International Journal of Forecasting*. – 2006. – Vol. 22. – P. 679–688. <https://doi.org/10.1016/j.ijforecast.2006.03.001>.

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-1-3-13

Specialty G1(161). U.D.C. 669:658

STATISTICAL ASSESSMENT OF THE ADEQUACY OF THE DEVELOPED MATHEMATICAL MODELS FOR GAS AND LEAN COAL BLENDS FOR PULVERIZED COAL INJECTION (PCI)

© V.V. Koval¹

STATE ENTERPRISE “UKRAINIAN STATE RESEARCH INSTITUTE FOR CARBOCHEMISTRY (UKHIN)”, 61023, Kharkiv, 7 Vesnina St., Ukraine

¹ Koval Valentyn Valeriyovych, Ph.D. in Technical Sciences, Senior Researcher, Senior Research Fellow of Coal Department, ORCID: 0000-0003-3771-3293, Scopus ID: 57208756691, e-mail: kovalen79@gmail.com

The paper presents the results of a statistical assessment of the adequacy of the developed mathematical models for predicting the Hardgrove Grindability Index (HGI), Free Swelling Index (FSI), and ignition temperature (t_{ign}) of gas and lean coal blends intended for pulverized coal injection (PCI).

At the first stage, the additivity of these parameters was investigated using binary blends of gas and coking coals prepared under joint charge preparation conditions. It was established that the HGI of a blend tends toward the value of the harder component, the FSI toward the value of the less caking component, and the ignition temperature toward the value of the more easily ignitable component, indicating a systematic deviation from simple additivity. Based on the identified relationships, regression models were developed to correct the calculated values.

At the second stage, the applicability of the models was verified for predicting the properties of 12 variants of gas and lean coal blends (30–50% and 50–70%, respectively). Model adequacy was evaluated by compar-

ing calculated and experimental values using the correlation coefficient, coefficient of determination, standard deviation of residuals, mean absolute error, and systematic bias. The models for HGI ($r = 0.958$; $D = 91.71\%$) and ignition temperature ($r = 0.928$; $D = 86.21\%$) demonstrated high accuracy and can be applied in technological calculations of PCI blend composition. The model for FSI showed a moderate level of correlation ($r = 0.577$), which is attributed to the limited range and discrete nature of the parameter; however, its accuracy corresponds to the metrological capabilities of the determination method. The obtained results confirm the feasibility of applying the developed models for predicting the properties of coal blends under industrial conditions.

Keywords: coal, coal blends, statistical assessment, pulverized coal injection (PCI), additivity, mathematical models.

Corresponding author: V.V. Koval, e-mail: kovalen79@gmail.com

Manuscript received 2026/02/23

Accepted for publication 2026/03/30

Published 2026/04/17

This article is licensed under a CC BY 4.0 license

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-1-13-18

Спеціальність G1(161). УДК 662.74

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИЗНАЧЕННЯ ЗОЛЬНОСТІ ВУГІЛЛЯ ЗА АВТОМАТИЧНОГО ТА РУЧНОГО СПОСОБІВ ВІДБОРУ ПРОБ

© Н.М. Зеленська¹

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

А.Ю. Мартинова²

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

¹ Зеленська Наталія Михайлівна, аспірантка кафедри технології переробки нафти, газу і твердого палива, ORCID: 0009-0008-0327-5137, e-mail: aisim@ukhin.org.ua

² Мартинова Алла Юріївна, канд. техн. наук, зав. відділом аналітичних досліджень, стандартизації, метрології та екології, ORCID: 0009-0009-1288-7765, Scopus ID: 57203485255, e-mail: alla_martynova_aisim@ukr.net

На вітчизняних коксохімічних підприємствах використовують механічний маятниковий пробовідбірник моделі ПММ-16, який застосовується в системах автоматизованого контролю якості вугільних концентратів. Конструктивні параметри пробовідбірника мають гарантувати репрезентативність відбору за рахунок достатньої місткості ковша, що виключає його переповнення та втрату матеріалу під час руху. У статті розглянуто процес автоматизованого відбору проб вугільних концентратів та оцінка його репрезентативності в порівнянні з ручним методом. Метою роботи було встановлення точності функціонування маятникового пробовідбірника ПММ-16 у реальних експлуатаційних умовах та аналіз впливу фізико-механічних властивостей вугілля на результати контролю. У ході дослідження проведено статистичне порівняння показників зольності проб, відібраних двома методами. Результати продемонстрували відсутність систематичної похибки ($p = 0,724$), що підтверджує аналітичну еквівалентність автоматизованої процедури ручному методу за критеріями точності та прецизійності. Спостережувані відхилення знаходяться в межах випадкових експериментальних варіацій. Водночас науково обґрунтовано ризики, пов'язані з механічною фрагментацією вугілля під час відбору. Зазвичай зменшення крупності частинок призводить до систематичного зростання зольності. Дослідження механізмів сегрегації вугільних частинок є критично важливим не лише для вдосконалення систем пробовідбирання, а й для технологічної стабілізації процесів переробки. Додатковим дестабілізуючим фактором визначено сегрегацію частинок під час завантаження в печі, що може нівелювати репрезентативність попередньо відібраних проб. Зроблено висновок про

необхідність подальших гранулометричних досліджень для виключення впливу подрібнення сировини робочими частинами пробовідбірників на технологічні показники. Результати створюють підґрунтя для оптимізації завантажувальних пристроїв та підвищення якості підготовки багатокomпонентних шихт.

Ключові слова: вугільні концентрати, вугільна шихта, відбір проб, зольність, маятниковий пробовідбірник, сегрегація, репрезентативність, механічна фрагментація.

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

Рукопис надійшов до редакції 12.03.2026

Прийнято до публікації 30.03.2026

Опубліковано 17.04.2026

Ця стаття ліцензується відповідно до міжнародної ліцензії CC BY 4.0

Відбір проб вугілля з конвеєрної стрічки – важливий етап контролю якості, який є основою для визначення технологічної цінності та характеристик вугілля. Для більшості сучасних високопродуктивних операцій перевага надається механічним системам відбору проб [1, 2].

Репрезентативність автоматичного та ручного відбору проб була предметом прямого порівняння та дискусій протягом десятиліть. Дослідження та галузевий аналіз постійно показують, що, хоча еталонний метод «зупиненої стрічки» залишається теоретичним еталоном, сучасні автоматичні системи відбору проб на практиці зазвичай забезпечують більш репрезентативні та надійні результати, ніж ручні методи.

Сучасні дослідження підтверджують наявність суттєвих похибок під час використання різних типів пробовідбірників, зумовлених, передусім, сегрегацією матеріалу за крупністю. Оскільки розподіл зольності за фракціями не є рівномірним, зразки, що не відтворюють реальний гранулометричний склад партії, призводять до отримання некоректних результатів аналізу [3].

Деякі дослідження свідчать, що механізований відбір проб показує зміщення результатів: машина надмірно відбирає дрібні фракції, ігноруючи крупнозернисте вугілля. Зафіксована різниця в зольності складала лише 0,3 %, вона не є критичною, але є статистично значущою. Для вугілля з іншим гранулометричним складом або в разі зміни продуктивності конвеєра розбіжність між машинним та ручним відбором може стати набагато суттєвішою та призвести до неприпустимих помилок у розрахунках [4]. Як альтернатива традиційним методам, що залежать від сегрегації, сьогодні розвиваються інтелектуальні системи на основі машинного зору. Вони забезпечують безконтактний моніторинг розподілу частинок за розміром, що дозволяє оперативно корегувати технологічні параметри [5].

Для проведення прецизійних порівняльних випробувань та оцінки системної похибки автоматичних пробовідбірників використовують метод «зупиненої стрічки». Цей метод є еталонною точкою відліку (арбітражним), оскільки забезпечує відбір повної поперечної порції матеріалу без механічного відсівання певних фракцій. Згідно з міжнародними стандартами (наприклад, ISO 13909-8 або ASTM D2234 [6, 7]), саме порівняння результатів машинного відбору з результатами, отриманими зі зупиненої стрічки, дозволяє встановити наявність та величину систематичного зміщення.

Точний аналіз фізико-хімічних властивостей вугілля є базовою умовою для моделювання якості коксу. Навіть незначні похибки у визначенні складу вугільної суміші можуть призвести до отримання продукції, що не відповідає вимогам споживачів [8].

Проблема сегрегації (розшарування) вугілля є фундаментальною перешкодою для отримання репрезентативної проби, оскільки вона перетворює потік матеріалу з гомогенного на структурно неоднорідний [9]. Під час руху або вібрації дрібні частинки вугілля «проціджуються» крізь пустоти між великими шматками й опиняються «на дні» конвеєрної стрічки. При формуванні конуса на стрічці або в бункері великі шматки скочуються до країв, а дрібні зосереджуються в центрі. На вузлах пересипу важчі та більші шматки мають більший момент інерції й летять далі, ніж дрібні фракції. Однак проблема сегрегації не обмежується лише фізичним розподілом об'ємів; вона має глибоке геохімічне підґрунтя. Справа в тому, що різниця у складі фракцій вугілля різної крупності відображає суттєвий розрив у щільності між мінеральною частиною (особливо піритом) та органічною речовиною. Через це важкі фракції характеризуються підвищеним вмістом піриту та асоційованих із ним мікроелементів [10].

Навіть за умови ідеального відбору проб із конвеєрної стрічки, вугільний концентрат може знову стати неоднорідним на етапі підготовки вугільної шихти та подальшого завантаження в печі. Сегрегація частинок під час завантаження призводить до значних коливань зольності та гранулометричного складу за всім об'ємом коксової камери [11, 12]. Це означає, що «репрезентативна проба», відібрана раніше, може вже не відповідати характеристикам вугілля, яке фактично піддається термічній обробці (коксуванню) у різних частинах печі.

Задача дослідження полягає у встановленні впливу механізмів сегрегації на репрезентативність аналітичного контролю та на технологічну стабільність переробки вугілля. Розуміння природи сегрегації є визначальним чинником не лише для забезпечення репрезентативності відбирання проб, а й для стабілізації процесів переробки. Це створює наукове підґрунтя для оптимізації конструкцій завантажувальних пристроїв та підвищення якості підготовки багатокomпонентних шихт.

На вітчизняних коксохімічних підприємствах використовують механічний маятниковий пробовідбірник моделі ПММ-16, який застосовується в системах автоматизованого контролю якості на гірничодобувних та збагачувальних підприємствах. Дане обладнання інтегрується безпосередньо у конвеєрні лінії для дискретного відбору точкових проб вугільного концентрату з максимальним розміром фракції до 100 мм. Технічні характеристики пристрою, зокрема ширина розкриття відбірного елемента, що становить 400 мм, та кінематика привода ковша, забезпечують повний перетин потоку матеріалу під час функціонального циклу.

Конструктивні параметри пробовідбірника гарантують репрезентативність відбору за рахунок достатньої місткості ковша, що виключає його переповнення та

втрату матеріалу під час руху. Динамічні характеристики апарату дозволяють отримати точкову пробу середньою масою 26 кг за одне проходження, забезпечуючи при цьому повне вивантаження відібраної порції вугільного концентрату без залишку.

Технологічна схема підготовки проб передбачає подальше скидання відібраного матеріалу через бункер-накопичувач до спеціалізованої машини МПЛ-150М. Ця установка призначена для механічної обробки вхідного матеріалу крупністю до 150 мм з метою отримання підготовленої проби фракції 0–3 мм.

Для оцінки адекватності механізованого способу відбору проб порівняно з еталонним методом із зупиненої конвеєрної стрічки було реалізовано порівняльний аналіз двадцяти пар точкових проб, відібраних паралельно обома способами. Методологічну базу випробувань та подальшу статистичну обробку отриманих результатів було сформовано відповідно до вимог ДСТУ ISO 13909-2:2005 [13], що регламентують механізований відбір із рухомих потоків. Також у роботі враховано положення ISO 18283 [14] щодо процедур ручного відбору та підготовки проб до лабораторних випробувань.

Таблиця 1

Результати визначення зольності проб вугілля (A^d) автоматичним та ручним методами відбору, %

№№	A_i	R_i	$d_i = A_i - R_i$	d_i^2
1	6,42	6,45	-0,03	0,0009
2	6,13	6,22	-0,09	0,0081
3	6,48	6,45	0,03	0,0009
4	6,47	6,40	0,07	0,0049
5	6,35	6,30	0,05	0,0025
6	6,43	6,44	-0,01	0,0001
7	6,38	6,28	0,10	0,0100
8	6,27	6,35	-0,08	0,0064
9	6,41	6,48	-0,07	0,0049
10	6,46	6,32	0,14	0,0196
11	6,29	6,30	-0,01	0,0001
12	6,22	6,38	-0,16	0,0256
13	6,37	6,22	0,15	0,0225
14	6,41	6,42	-0,01	0,0001
15	6,36	6,24	0,12	0,0144
16	6,25	6,36	-0,11	0,0121
17	6,34	6,21	0,13	0,0169
18	6,44	6,50	-0,06	0,0036
19	6,19	6,36	-0,17	0,0289
20	6,43	6,25	0,18	0,0324

Для порівняльного аналізу використовували окремі точкові проби, відібрані з однієї частини вугільного потоку з мінімальним розривом у часі та просторі. З точкових проб, отриманих за допомогою механічного пробовідбірника та методом зупиненої стрічки, було підготовлено аналітичні проби (розмір частинок < 0,20 мм). Процес підготовки проб, що включав подрібнення, усереднення та скорочення, здійснювали на лабораторній машині МПЛ-150М. Основним показником контролю якості вугільного концентрату було обрано золь-

ність (A^d). Визначення зольності виконували згідно з вимогами ISO 1171 [15].

Результати визначення зольності проб, одержаних із застосуванням автоматизованого методу відбору (A_i) та контрольнього ручного методу (R_i), де i – номер відповідної пари ($i \in \{1, \dots, n\}$), наведено в табл. 1.

Статистичну обробку експериментальних даних проводили за допомогою програми Microsoft Excel з використанням надбудови Analysis ToolPak. Для порівняння методів застосовували описову статистику та парний t -критерій Стьюдента (табл. 2).

Таблиця 2

Статистичне порівняння автоматизованих та ручних вимірювань за допомогою парного t -критерію Стьюдента

Параметр	Змінна 1 (A_i)	Змінна 2 (R_i)
Середнє	6,3550	6,3465
Дисперсія	0,00991	0,00852
Спостереження	20	20
Кореляція Пірсона	0,3918	
Гіпотетична різниця середніх	0	
Ступінь свободи df	19	
t -статистика	0,3586	
$p(T \leq t)$ одностороннє	0,3619	
t критичне одностороннє	1,7291	
$p(T \leq t)$ двостороннє	0,7238	
t критичне двостороннє	2,093	

Коефіцієнт кореляції Пірсона становив $r = 0,392$, що вказує на помірний лінійний зв'язок між двома наборами даних. Однак слід підкреслити, що кореляція сама по собі не дає змоги оцінити узгодженість між аналітичними методами, особливо коли діапазон вимірюваних значень вузький. Тому додатково було застосовано перевірку гіпотез.

Абсолютна різниця між середніми значеннями становила 0,0085, що є незначною величиною порівняно з величиною вимірюваного параметра. Дисперсії становили 0,00991 та 0,00853 для автоматизованого та ручного методів відповідно, що свідчить про порівнювану дисперсію та подібну повторюваність обох методів.

Для оцінки нульової гіпотези було проведено парний двосторонній t -критерій Стьюдента. Так як:

$$|t| < t_{\text{крит}}, \quad (1)$$

$$p > 0,05, \quad (2)$$

нульова гіпотеза не може бути відхилена. Таким чином, статистично значущої різниці між автоматичними та ручними вимірюваннями не виявлено.

Надзвичайно мала середня різниця в поєднанні з високим p -значенням вказує на відсутність систематичної похибки між двома методами відбору. Спостережувані відмінності потрапляють в діапазон випадкових експе-

риментальних варіацій. Порівняльні дисперсії також свідчать про те, що точність автоматизованого методу не поступається точності ручного методу.

Статистичний аналіз демонструє, що автоматизований метод забезпечує результати, які статистично не відрізняються від результатів, отриманих за ручного відбору в досліджуваних умовах. Отже, в межах досліджуваного інтервалу вимірювань автоматизовану процедуру можна вважати аналітично еквівалентною ручному методу з точки зору точності та прецизійності.

Існуючі дослідження зміни властивостей вугілля залежно від крупності показують, що зі зменшенням розміру частинок спостерігається систематичне зростання зольності та одночасне зниження виходу легких речовин – відповідно в межах 2,0 та 8,9 % в інтервалі крупності від >6,0 до 0,5 мм [16]. Органічна маса вугілля дрібних класів характеризується меншим співвідношенням ароматичних до аліфатичних структур. Крім того, у дрібних фракціях переважно концентруються слабкоспіктиві та неспіктиві різновиди вугілля [16].

Хоча середня зольність зразків, отриманих автоматизованим пробовідбірником, була дещо вищою, різниця не була статистично значущою ($p = 0,724$). Таким чином, систематичної похибки, пов'язаної з методом

відбору проб, не було підтверджено. Але, потенційний вплив додаткової механічної фрагментації під час автоматизованого відбору проб не може бути виключений і потребує подальшого гранулометричного дослідження.

Висновки

1. Дослідження механізмів сегрегації вугільних частинок є критично важливим не лише для вдосконалення систем пробовідбирання, а й для технологічної стабілізації процесів переробки.

2. Проведена серія експериментів дозволила встановити ступінь репрезентативності функціонування маятникового пробовідбірника ПММ-16 у реальних експлуатаційних умовах та визначити відсутність систематичної похибки в роботі пристрою.

3. Водночас, враховуючи наявну залежність між зменшенням крупності частинок та зростанням зольності і зниженням виходу летких речовин, критично важливим залишається фактор механічної фрагментації. Подальші дослідження мають бути спрямовані на оцінку гранулометричного складу проб для виключення впливу подрібнення вугілля робочими органами пробовідбірника на його технологічні показники.

Бібліографічний список

1. Zhang J. Research status and development trend of belt coal sampling technology / J. Zhang, J. Yin, H. Wang, C. Li, B. Ma, P. Xiao // *Coal Science and Technology*. – 2022. – Vol. 50 (9). – P. 200–206.

2. Xu A. Design and practice of intelligent mining and production in Yingpanhao Coal Preparation Plant / A. Xu, W. Wang, F. Liu // *Clean Coal Technology*. – 2025. – Vol. 31 (S1). – P. 797–802. <https://doi.org/10.13226/j.issn.1006-6772.24081701>.

3. Sinha K. M. K. A Comparative Study of Manual Wagon-Top Sampling and Auto Mechanical Sampling of 200 mm Size Coal with Respect to Stopped-Belt Sampling of Thermal Coal at Indian Thermal Power Plants / K. M. K. Sinha, G. S. Jha, K. K. Sharma, K. M. P. Singh, T. Gouricharan // *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. – 2015. – Vol. 36. – P. 82–90. <https://doi.org/10.1080/19392699.2015.1051180>.

4. Blatter A. O. A Test on a Slotted Revolving Cylinder Coal Sampler / A. O. Blatter // *Symposium on Coal Sampling*. – 1955. – P. 57–71. <https://doi.org/10.1520/STP46264S>.

5. Aldrich C. Online Analysis of Coal on A Conveyor Belt by use of Machine Vision and Kernel Methods / C. Aldrich, G. T. Jemwa, J. C. van Dyk, M. J. Keyser, J. H. P. van Heerden // *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. – 2010. – Vol. 30 (6). – P. 331–348. <https://doi.org/10.1080/19392699.2010.517486>.

6. ISO 13909-8:2025 Coal and coke – Mechanical sampling Part 8: Methods testing for bias. International Organ-

ization for Standardization: Geneva, Switzerland; 2025 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.iso.org/ru/standard/87043.html>.

7. ASTM D 2234/D 2234 M–20 Standard Practice for Collection of a Gross Sample of Coal ASTM International, 2020 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.en-standard.eu/astm-d2234-d2234m-20-standard-practice-for-collection-of-a-gross-sample-of-coal/?srsltid=AfmBOooPyLwY1rT8MV123G-tnST15xr1I405jAvc4yY8KJRGIIWxmbd9>.

8. Zhao P. Application of graph neural networks in modeling volatile matter generation and internal gas pressure behavior during coking of coking coal blends / P. Zhao, Y. Hui, Y. Qiu, J. Dou, S. Bhattacharya, B. Dai, J. Yu // *Fuel*. – 2026. – Vol. 406 (A). – P. 136785. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136785>.

9. Wang Q. The segregation behaviors of fine coal particles in a coal beneficiation fluidized bed / Q. Wang, W. Yin, B. Zhao, H. Yang, J. Lu, L. Wei // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – Vol. 124. – P. 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.015>.

10. Senior C. L. Distribution of trace elements in selected pulverized coals as a function of particle size and density / C. L. Senior, T. Zeng, J. Che, M. R. Ames, A. F. Sarofim, I. Olmez, F. E. Huggins, N. Shah, G. P. Huffman, A. Kolker, S. Mroczkowski, C. Palmer, R. Finkelman // *Fuel Processing Technology*. – 2000. – Vol. 63 (2–3). – P. 215–241. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00098-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00098-3).

11. Koval V. Segregation of coal particles during charging into coking tower / V. Koval, D. Miroshnichenko, I. Avdeyuk, M. Miroshnychenko, S. Nedbailo // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2025. – Vol. 60 (6). – P. 1069–1082. <https://doi.org/10.59957/jctm.v60.i6.2025.19>.

12. Li H. Segregation of coal particles in air classifier: Effect of particle size and density / H. Li, Y. He, J. Yang, X. Zhu, Z. Peng, J. Yu // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2018. – Vol. 40 (11). – P. 1332–1341. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1475521>.

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

14 ISO 18283:2022 Coal and coke — Manual sampling. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland; 2025 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:77219:en>.

15 ISO 1171:2024 Coal and coke – Determination of ash. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland; 2024 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.iso.org/standard/86977.html>.

16. Гуляев В. М. Реакційна здатність і міцність коксу: фізико-хімічна природа, методи оптимізації та стабілізації / В. М. Гуляев, В. Д. Барський. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2012. – 498 с.

COMPARATIVE ANALYSIS OF COAL ASH CONTENT DETERMINATION RESULTS USING AUTOMATIC AND MANUAL SAMPLING METHODS© N.M. Zelenskaya¹

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, 61002, Kharkiv, 2 Kirpichova St., Ukraine

A.Yu. Martynova²¹ Zelenskaya Nataliia Mykhaylivna, Postgraduate Student of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, ORCID: 0009-0008-0327-5137, e-mail: aisim@ukhin.org.ua² Martynova Alla Yuriivna, Ph.D. in Technical Sciences, Head of Department of Analytical Research, Standardization, Metrology and Ecology, ORCID: 0009-0009-1288-7765, Scopus ID: 57203485255, e-mail: alla_martynova_aisim@ukr.net

Domestic coke chemical enterprises use the PMM-16 mechanical pendulum sampler, which is used in automated quality control systems. The design parameters of the sampler guarantee the representativeness of the sample due to the sufficient capacity of the bucket, which prevents it from overflowing and losing material during movement. The article discusses the process of automated sampling of coal charge and the assessment of its representativeness compared to the manual method. The aim of the work was to establish the accuracy of the PMM-16 pendulum sampler in real operating conditions and to analyze the influence of the physical and mechanical properties of coal on the control results. During the study, a statistical comparison of the ash content of samples collected by two methods was carried out. The results demonstrated the absence of systematic error ($p=0.724$), confirming the analytical equivalence of the instrumental procedure to the manual method in terms of accuracy and precision criteria. The observed deviations are within the limits of random experimental variations. At the same time, the risks associated with mechanical fragmentation of coal during sampling are scientifically substantiated. Usually, a decrease in particle size leads to a systematic increase in ash content. The study of the mechanisms of coal particle segregation is critically important not only for improving sampling systems, but also for the technological stabilization of processing. An additional destabilizing factor is the segregation of particles during loading into the furnace, which can negate the representativeness of pre-selected samples. It was concluded that further granulometric studies are necessary to exclude the influence of raw material grinding by the working bodies of samplers on technological indicators. The results provide a basis for optimizing loading devices and improving the quality of multi-component charge preparation.

Keywords: coal concentrates, coal charge, sampling, ash content, pendulum sampler, segregation, representativeness, mechanical fragmentation.

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

Manuscript received 2026/03/12

Accepted for publication 2026/03/30

Published 2026/04/17

This article is licensed under a CC BY 4.0 license

ПОРІВНЯННЯ МЕХАНІЗМІВ МІЖФАЗНОЇ ДЕСТАБІЛІЗАЦІЇ В ЕМУЛЬСІЯХ, ОБРОБЛЕНИХ ДЕЕМУЛЬГАТОРАМИ© В.В. Савченко¹

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

К.О. Дорошенко²

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

¹ Савченко Віталій Володимирович, аспірант кафедри технології переробки нафти, газу і твердого палива, ORCID: 0009-0006-0333-1253, e-mail: korbinity@gmail.com

² Дорошенко Кристина Олександрівна, мол. наук. співр. хімічного відділу, ORCID: 0009-0005-1683-4346, e-mail: xo@ukhin.org.ua

У статті проаналізовано цифрові зображення зразків емульсії, які отримували за допомогою пристрою TourTech та обробляли в програмному забезпеченні TourView. Виконано безпосереднє спостереження динаміки руйнування емульсії в реальному часі, що дозволило візуально відстежувати зміни структури, зокрема зменшення кількості та розміру крапель водної фази. У роботі проаналізовано особливості дії двох деемульгаторів («Е» та «ПМ-1441») на структуру та кінетику руйнування емульсії типу «вода у оліві». Показано, що реагенти реалізують принципово різні механізми впливу на міжфазну поверхню та агрегативну стійкість дисперсної системи. Деемульгатор «Е» функціонує як активний руйнівник міжфазної плівки, інтенсифікуючи коалесценцію крапель і забезпечуючи швидке укрупнення дисперсної фази з подальшим ефективним гравітаційним розділенням. Водночас надмірно швидка коалесценція може спричиняти утворення проміжних шарів і часткове захоплення органічної фази водною. На відміну від нього, «ПМ-1441» проявляє переважно флокулювальну дію, сприяючи агрегуванню крапель у кластери без повного злиття. У результаті формується метастабільна флокуляційна структура, для якої характерні обмежене укрупнення частинок і схильність до вторинної дисперсії за наявності зсувних навантажень. Такий механізм є більш м'яким і придатним для систем із підвищеним вмістом дисперсних твердих домішок, проте потребує довшого часу відстоювання. Ефективність кожного реагенту значною мірою визначається гідродинамічними умовами введення, тривалістю контакту та температурним режимом. Для «Е» оптимальними є помірне змішування, подальший підігрів і короткий контактний час, тоді як для «ПМ-1441» необхідні інтенсивне початкове змішування, попередній нагрів і тривале витримання для формування стійких флокул.

Ключові слова: деемульгатор; міжфазна плівка; емульсія; нафтові продукти; продукти коксування; мікроскопія.

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

Рукопис надійшов до редакції 26.02.2026

Прийнято до публікації 30.03.2026

Опубліковано 17.04.2026

Ця стаття ліцензується відповідно до міжнародної ліцензії CC BY 4.0

Процес руйнування водосомляних та водонафтових емульсій у коксохімічному та нафтопереробному виробництвах здійснюється шляхом введення реагентів-деемульгаторів. Вони працюють, змінюючи властивості міжфазної поверхні між диспергованими краплями, що сприяє сепарації фаз. Основні механізми дії деемульгаторів включають флокуляцію та коалесценцію, які часто відбуваються послідовно: флокуляція є першим етапом, а коалесценція – наступним, незворотним [1].

Флокуляція передбачає агрегацію диспергованих крапель в емульсії. Деемульгатор адсорбується на поверхні крапель, зменшуючи електростатичне відштовхування між ними та послаблюючи стабілізуючу плівку (наприклад, асфальтенів або нерозчинних у хіноліні речовин). В результаті краплі злипаються в пухкі агрегати (флокули), але не зливаються повністю. Цей процес є оборотним: якщо умови змінюються, агрегати можуть розпастися [2].

Флокуляції сприяють висока концентрація деемульгатора, низька в'язкість емульсії та наявність поверхнево-активних речовин. У важких середовищах флокуляція може бути посилена конкурентним витісненням стабілізаторів деемульгатором. Після флокуляції настає коалесценція – злиття крапель у більші за об'ємом. Деемульгатор руйнує тонку плівку між краплями, дозволяючи їм зливатися в одну велику краплю. Це відбувається через зіткнення та злиття, що призводить до утворення більших частинок, які легше видаляються за рахунок гравітації або центрифугування. На відміну від флокуляції, коалесценція є незворотною: великі краплі не розпадаються навпаки

на дрібні. Коалесценцію полегшують висока швидкість флокуляції, відсутність міцних плівок на міжфазній поверхні, високе міжфазне напруження та потік (наприклад, у трубопроводах). У комбінації з флокулянтами деемульгатори посилюють руйнування плівки, сприяючи ефективнішому злиттю [3].

Останнім часом активно розширюється асортимент деемульгаторів, синтезованих на основі місцевої сировини. Це робиться не лише з метою зниження собівартості реагентів, а й для зменшення логістичних витрат та імпортозалежності підприємств [4].

Як стратегічно важлива сировина для синтезу широкого спектра хімічних реагентів, зокрема гумінових препаратів та їхніх похідних завдяки високому вмісту активних функціональних груп, розглядається, зокрема, буре вугілля [5]. Модифікація природних гумінових кислот дозволяє отримати нові функціоналізовані матеріали з розширеним спектром застосування, зокрема ефективні деемульгатори для руйнування нафтових емульсій, а також емульсій на основі кам'яновугільної смоли [6]. Оцінка ефективності дії деемульгаторів здійснюється за допомогою різних лабораторних методів:

«пляшкової проби» (bottle test), вимірювання міжфазного натягу, електростатичних методів тощо [7].

Особливо цінним для візуалізації цих процесів у реальному часі є спостереження під мікроскопом. Зазвичай краплю емульсії розміщують на скляному тримачі під об'єктивом оптичного мікроскопу. Під час флокуляції видно, як дрібні краплі (розміром 1-10 мкм) злипаються в кластери, утворюючи пухкі структури без повного злиття. Потім, у фазі коалесценції, ці кластери зливаються: плівка між краплями розривається, і утворюються більші краплі (до 50-100 мкм), які часто витягуються або деформуються [8].

Для наших експериментів було взято деемульгатор «Е» на основі складних ефірів гумінових кислот бурого вугілля та поліетиленгліколю – продукт хімічної модифікації природних гумінових кислот шляхом етерифікації з поліетиленгліколем [6]. Ефективність нового деемульгатору перевіряли співставленням з дією деемульгатору нафтових емульсій – еталонного деемульгатору «ПМ-1441» («Деол», Україна), розробленого під керівництвом Топільницького П.І. (НУ «Львівська Політехніка») [9].

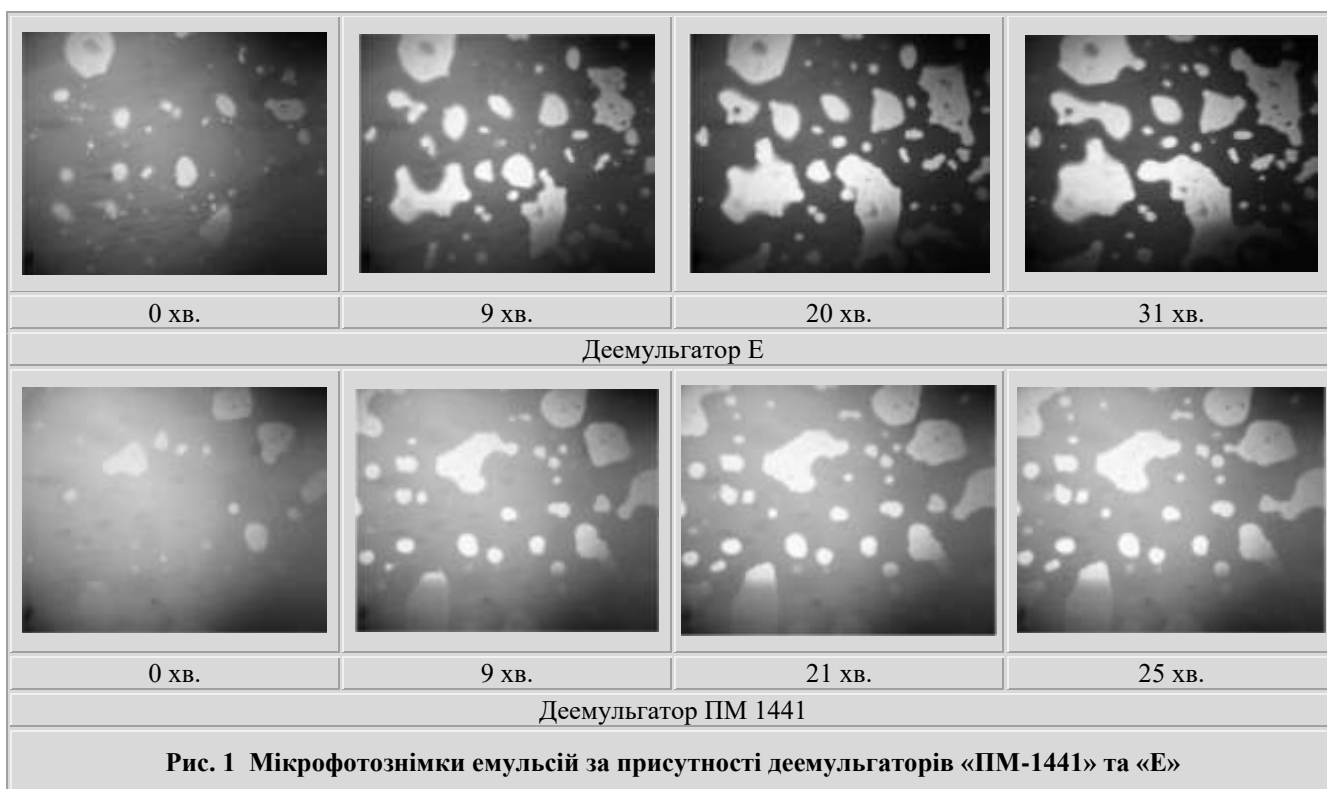


Рис. 1 Мікрофотознімки емульсій за присутності деемульгаторів «ПМ-1441» та «Е»

Для проведення досліджень з оцінки деемульгуючої активності синтезованого продукту готували модельні водо-оливні емульсії типу «вода в оливі». Як безперервну фазу використовували кам'яновугільну вбирну

оливу, як дисперсну фазу – дистильовану воду в співвідношенні 1:1 (об'ємне). Стабілізатором емульсії слугував порошкоподібний концентрат вугілля марки «Г» у концентрації 0,5 мас. %.

Емульсію отримували шляхом інтенсивного перемішування компонентів за допомогою високошвидкісного гомогенізатора протягом 10 хвилин до утворення однорідної стійкої емульсії з дрібнодисперсними краплями водної фази. Отримана емульсія характеризувалася високою агрегативною та седиментаційною стійкістю і зберігала стабільність протягом усього часу проведення порівняльних випробувань ефективності деемульгаторів.

Дозування реагентів «Е» і «ПМ-1441» у паралельних експериментах здійснювали шляхом додавання 5 % розчину деемульгаторів із розрахунку умовної витрати 400 г реагенту на тонну емульсії.

Для візуалізації процесу руйнування емульсії під дією синтезованого деемульгатора на основі складних ефірів гумінових кислот та поліетиленгліколю було проведено оптичну мікроскопію з використанням металографічного мікроскопа Neophot. Цифрові зображення зразків емульсії та дисперсної фази отримували за допомогою пристрою ToprTech та обробляли за допомогою програмного забезпечення ToprView. Такий підхід надає можливість безпосередньо спостерігати та документувати динаміку руйнування емульсії в реальному часі, дозволяючи візуально відстежувати зміни структури, зокрема зменшення кількості та розміру крапель водної фази, що підтверджує ефективність деемульгатора.

Результати спостережень за руйнуванням емульсій за допомогою двох порівнюваних деемульгаторів наведено на рис. 1.

Мікрофотографії демонструють суттєві відмінності у характері дії досліджених деемульгаторів на структуру водооливної емульсії в часі. В обох випадках спостерігається порушення початкової дисперсної структури, однак кінетика укрупнення крапель та морфологія сформованих агрегатів відрізняються. Для одного реагенту характерне інтенсивне злиття крапель із формуванням великих доменів дисперсної фази, тоді як для іншого переважає утворення агрегованих скупчень без повного зникнення міжкрапельних меж. Такі відмінності свідчать про різний механізм впливу реагентів на міжфазну плівку та агрегативну стійкість емульсії, що зумовлює відмінності в подальшій ефективності гравітаційного розділення фаз.

За отриманими зображеннями для кожної краплі було визначено площу $A_i(t)$ та еквівалентний діаметр за формулою:

$$d_{eqi} = \sqrt{\frac{4A_i(t)}{\pi}} \quad (1)$$

Сумарну площу дисперсної фази визначали за формулою:

$$S(t) = \sum_{i=1}^N A_i(t) \quad (2)$$

де N – число крапель узятих для аналізу.

Результати розрахунків наведено у табл. 1-2.

Таблиця 1

Результати визначення параметрів дисперсної фази за дії деемульгатора «Е» на емульсію

Параметри дисперсної фази	Тривалість, хв.					
	0,01	4	9	15	20	31
$S(t), px^2$	1181892	2151494	2918645	3454713	3485700	4262321
N	68	46	35	35	35	30
$A_i(t), px^2$	17381	46772	83390	98706	99591	142077
d_{eqi}, px	149	244	326	355	356	425
S/S_0	1,0	1,8	2,5	2,9	2,9	3,6
N/N_0	1,0	0,7	0,5	0,5	0,5	0,4

Таблиця 2

Результати визначення параметрів дисперсної фази за дії деемульгатора «ПМ-1441» на емульсію

Параметри дисперсної фази	Тривалість, хв.					
	0.01	5	9	16	21	25
$S(t), px^2$	1205227	2385264	2737987	3148386	3377478	3465295
N	30	36	37	45	47	48
$A_i(t), px^2$	40174	66257	74000	69964	71861	72194
d_{eqi}, px	226	291	307	299	303	303
S/S_0	1,0	2,0	2,3	2,6	2,8	2,9
N/N_0	1,0	1,2	1,2	1,5	1,6	1,6

Зміни загальної площі крапель $S(t)$ свідчать, що обидва деемульгатори сприяють зростанню сумарної площі дисперсної фази. Для деемульгатора «Е» кількість крапель N зменшується майже вдвічі вже через 4 хв і досягає близько 30 % від початкового значення на 31-й хвилині. Натомість у разі застосування деемульгатора «ПМ-1441» кількість крапель з часом зростає.

Середній еквівалентний діаметр крапель з часом змінюється по-різному залежно від типу деемульгатора. У випадку реагенту «Е» спостерігається різке зростання d_{eq} з 149 до 425 рх, що фактично відображає інтенсивне злиття дрібних крапель у великі агрегати. Для деемульгатора «ПМ-1441» діаметр збільшується лише помірно – приблизно до 303 рх – після чого його значення стабілізується.

Хоча обидва досліджувані реагенти сприяють зростанню сумарної площі дисперсної фази, механізми дестабілізації емульсії під їхнім впливом принципово різняться. Деемульгатор «Е» працює переважно за принципом коалесценції, ефективно витісняючи природні стабілізатори та руйнуючи міжфазну плівку. У цьому випадку спостерігається класична картина процесу: кількість крапель монотонно зменшується через їхнє злиття, а середня площа та еквівалентний діаметр стрімко зростають із формуванням великих доменів, що через 15–20 хвилин призводить систему до макроскопічного розшарування. Зростання сумарної площі дисперсної фази тут зумовлене не збільшенням об'єму фази, а деформацією крапель та утворенням лінзоподібних структур [10].

Деемульгатор «ПМ-1441», навпаки, ініціює переважно процеси флокуляції та вторинної дисперсії. Ключовою діагностичною ознакою тут є збільшення кількості крапель, що свідчить про збереження міжфазної плівки та відсутність злиття. Під впливом цього реагенту краплі агрегують у кластери, залишаючись розділеними міжфазною поверхнею, а перепакування флокул призводить до вивільнення та часткової вторинної дисперсії дрібних крапель, через що середній розмір частинок швидко виходить на плато. У результаті система переходить у метастабільний флокуляційний стан без вираженого розшарування [11].

Таким чином, деемульгатор «Е» є справжнім руйнівником емульсії та оптимальним для швидкого й повного відокремлення фаз. Проте його висока ефективність іноді призводить до утворення стійких проміжних шарів та захоплення органічної фази водною фазою. Деемульгатор «ПМ-1441» діє м'якше, знижуючи в'язкопружність міжфазної плівки без лавиноподібної коалесценції, що є особливо корисним при роботі з важкими кам'яновугільними смолами (нафтами), які містять частинки, нерозчинні в хіноліні (асфальтени).

Для досягнення максимальної ефективності деемульгатора «Е» необхідно дотримуватися суворі послі-

довності технологічних операцій, починаючи з введення реагенту перед зоною інтенсивного змішування. Оптимальним місцем подачі є лінія емульсії перед змішувачем, де забезпечується помірне перемішування без надлишкового зсувного впливу. Така стратегія дозволяє реагенту рівномірно розподілитися в об'ємі, уникаючи при цьому дроблення крапель, що укрупнюються, яке є неминучим при сильній турбулентності (наприклад, усередині насоса).

Критично важливим фактором є забезпечення достатнього часу контакту реагенту з емульсією до моменту потрапляння у відстійник. Процес деемульсації не відбувається миттєво і включає кілька послідовних стадій: адсорбцію молекул на міжфазній плівці, що займає секунди, витіснення природних стабілізаторів і розпушення міжфазної плівки протягом кількох хвилин, а також подальшу коалесценцію та ріст крапель, що потребують від кількох до десятків хвилин. Таким чином, мінімальний час контакту має становити від 5 до 15 хвилин, інакше реагент просто не встигне спрацювати до початку гравітаційного розділення фаз.

Ефективність процесу значно підвищується, якщо підігрів системи здійснюється вже після введення деемульгатора. Підвищення температури сприяє зниженню в'язкості смоли (нафти), прискорює дренаж плівки та суттєво полегшує злиття крапель води. У зв'язку з цим найбільш раціональною технологічною послідовністю є схема, що включає введення реагенту, подальше перемішування, нагрів та фінальний етап відстоювання.

Для деемульгатора «ПМ-1441» рекомендується інша технологічна схема, враховуючи його схильність до флокуляції та ризику редиспергування. Введення даного реагенту є найбільш ефективним безпосередньо в зоні інтенсивного перемішування, наприклад, одразу перед статичним змішувачем або у вузлах із високою турбулентністю. На відміну від реагенту «Е», молекулам «ПМ-1441» потрібна значна енергія для рівномірного розподілу та ефективного зіткнення з краплями, щоб ініціювати процес їхньої агрегації в кластери.

Після етапу інтенсивного змішування системі необхідно забезпечити тривалий період спокою для формування стійких флокул. Оскільки деемульгатор «ПМ-1441» у даному випадку майже не руйнує міжфазну плівку повністю, процес потребує більшого часу контакту до входу в основний відстійник – зазвичай від 20 до 40 хвилин. На цій стадії вкрай важливо уникати будь-яких різких перепадів тиску або звужень трубопроводу, оскільки сформовані флокули мають низьку механічну міцність і можуть легко руйнуватися, призводячи до утворення вторинної дрібнодисперсної емульсії, яку вкрай складно відокремити надалі.

Температурний режим для «ПМ-1441» також має свої особливості: нагрів краще проводити до введення реагенту або одночасно з ним. Це знижує структурну

в'язкість емульсії, полегшуючи переміщення крапель та їхнє збирання в агрегати. Оптимальна послідовність дій для цього типу деемульгатора виглядає як нагрів, введення реагенту в турбулентний потік, подальший повільний ламінарний рух для дозрівання флокул і завершальне гравітаційне осадження.

Висновки

1. Деемульгатори «Е» та «ПМ-1441» мають різний механізм дії. Реагент «Е» руйнує міжфазну плівку та інтенсифікує коалесценцію, тоді як «ПМ-1441» переважно спричиняє флокуляцію без повного злиття крапель, формуючи метастабільну структуру емульсії. Деемульгатор «Е» забезпечує швидке та глибоке розділення фаз, однак потребує контрольованих гідродинамічних умов, щоб уникнути повторного дроблення укрупнених крапель і утворення проміжних шарів. «ПМ-1441» діє м'якше та ефективніший для систем із високим вмістом смол і асфальтенів, але характеризується повільнішим розділенням і ризиком вторинної дисперсії при надмірних зсувних навантаженнях.

2. Оптимальні умови застосування реагентів відрізняються. Для «Е» доцільні помірне змішування, подальший підігрів і контакт протягом 5–15 хв до відстоювання. Для «ПМ-1441» необхідні інтенсивне змішування під час введення, попередній або супутній нагрів і тривале статичне витримування (20–40 хв) для дозрівання флокул.

3. Ефективність деемульсації визначається узгодженням типу реагенту з реологічними властивостями емульсії та технологічною схемою процесу.

Бібліографічний список

1. Saraiva S. V. Effect of Flow Conditions on the Dynamics of Chemical Demulsification in Highly Viscous Emulsion Flow / S. V. Saraiva, D. O. L. Fontes, D. Bonetti, A. M. F. Fileti, F. V. da Silva // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2025. – Vol. 64. – P. 12323–12336. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5c01009>.

2. Sun T. Influence of Demulsifiers of Different Structures on Interfacial Dilational Properties of an Oil–Water Interface Containing Surface-Active Fractions from Crude Oil / T. Sun, L. Zhang, Y. Wang, S. Zhao, B. Peng, M. Li, J. Yu // *Journal*

of Colloid and Interface Science. – 2002. – Vol. 255. – № 2. – P. 241–247. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8661>.

3. Meng M. Investigation of the Microscopic Process of the Media Coalescence Treatment of Water-in-Oil Emulsion / M. Meng, Q. Yang // *ACS Omega*. – 2023. – Vol. 8. – P. 11908–11915. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07274>.

4. Савченко В. В. Аналіз тенденцій розвитку деемульгування нафтових і кам'яновугільних систем / В. В. Савченко, І. О. Лаврова // *ВуглеХімічний журнал*. – 2016. – № 2. – С. 13–18. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2025-0-2-13-19>.

5. Miroshnichenko D. Study of Hybrid Modification with Humic Acids of Environmentally Safe Biodegradable Hydrogel Films Based on Hydroxypropyl Methylcellulose / D. Miroshnichenko, K. Lebedeva, A. Cherkashina, V. Lebedev, O. Tsereniuk, N. Krygina // *MDPI C*. – 2022. – Vol. 8. – P. 71. <https://doi.org/10.3390/c8040071>.

6. Савченко В. В. Деемульгатори з бурого вугілля: синтез, властивості, застосування / В. В. Савченко, Л. П. Банніков // Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доп. 8-ї Міжнар. наук.-техн. конф., 16–17 квіт. 2025 р. / уклад. Д. В. Мірошниченко ; прогр. ком.: І. М. Рищенко, О. Л. Борисенко, Д. В. Мірошниченко [та ін.] ; Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». – Харків : НТУ «ХПІ», 2025. – С. 67–70.

7. Мчедлов–Петросян М. О. Колоїдна хімія / М. О. Мчедлов–Петросян, В. І. Лебідь, В. М. Глазкова. О. В. Лебідь. – Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – 500 с.

8. Huang B. Study on Demulsification-Flocculation Mechanism of Oil-Water Emulsion in Produced Water from Alkali/Surfactant/Polymer Flooding / B. Huang, X. Li, W. Zhang, C. Fu, Y. Wang, S. Fu // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11(3). – P. 395. <https://doi.org/10.3390/polym11030395>.

9. Матицин В. М., Лейтар С. П., Журба В. А., Денисюк А. М., Галюк Б. В., Середюк Б. В., Литвин Б. Л., Николишин М. М., Іваночко Б. Н., Братичак М. М., Топильницький П. І., Максимик В. Я., Фаст О. О. Спосіб зневоднення та знесолення нафтових емульсій : пат. UA 35503 А Україна. МПК C10G 33/04; заявл. 21.10.1999. опубл. 15.03.2001, Бюл. № 2.

10. Tang L. Research Progress of Surfactant Demulsifier / L. Tang, T. Wang, Y. Hu, Y. Li, X. He, A. Yan, P. Tao, G. Chen // *Processes*. – 2025. – Vol. 13. – P. 2087. <https://doi.org/10.3390/pr13072087>.

11. Ahmadi S. Petroleum Emulsion Stability and Separation Strategies: A Comprehensive Review / S. Ahmadi, A. Khormali // *ChemEngineering*. – 2025. – Vol. 9. – P. 113. <https://doi.org/10.3390/chemengineering9050113>.

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-1-18-24

Specialty G1(161). U.D.C.: 662.7

COMPARATIVE STUDY OF INTERFACIAL DESTABILIZATION MECHANISMS IN EMULSIONS TREATED WITH DEMULSIFIERS

© V.V. Savchenko¹

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute” (NTU KhPI), 61002, Kharkiv, Kyrpychova St., 2, Ukraine



K.O. Doroshenko²

STATE ENTERPRISE 'UKRAINIAN STATE RESEARCH INSTITUTE FOR CARBOCHEMISTRY (UKHIN)', 61023, Kharkiv, 7 Vesnina St., Ukraine

¹ Savchenko Vitalii Volodymyrovich, Postgraduate Student of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, ORCID: 0009-0006-0333-1253, e-mail: korbinity@gmail.com³ Doroshenko Kristina Olexandrivna, junior researcher of the Chemical Department, ORCID: 0009-0005-1683-4346, e-mail: xo@ukhin.org.ua

The article describes the results of digital image analysis of emulsion samples obtained using a ToupTech device and processed with ToupView software. Direct observation and documentation of emulsion breakdown dynamics in real time were carried out, making it possible to visually track structural changes, in particular the reduction in the number and size of droplets of the aqueous phase. The study analyzes the features of the action of two demulsifiers ("E" and "PM-1441") on the structure and kinetics of the breakdown of water-in-oil emulsions. It is shown that the reagents exhibit fundamentally different mechanisms of influence on the interfacial surface and the aggregative stability of the dispersed system. Demulsifier "E" acts as an active interfacial film breaker, intensifying droplet coalescence and promoting rapid growth of the dispersed phase, followed by efficient gravitational phase separation. However, excessively rapid coalescence may lead to the formation of intermediate layers and partial entrainment of the organic phase into the aqueous phase. In contrast, "PM-1441" predominantly exhibits a flocculating effect, promoting the aggregation of droplets into clusters without complete coalescence. As a result, a metastable flocculated structure is formed, characterized by limited particle growth and a tendency toward secondary dispersion under shear stress. This mechanism is milder and more suitable for systems with a high content of dispersed solid impurities, but it requires a longer settling time. It was established that the efficiency of each reagent is largely determined by hydrodynamic conditions of injection, contact time, and temperature regime. For "E," moderate mixing, subsequent heating, and a shorter contact time are optimal, whereas for "PM-1441," intensive initial mixing, preheating, and prolonged conditioning are required to form stable flocs.

Keywords: demulsifier; interfacial film; emulsion; petroleum products; coking products; microscopy.

Corresponding author: K.O. Doroshenko, e-mail: xo@ukhin.org.ua

Manuscript received 2026/02/26

Accepted for publication 2026/03/30

Published 2026/04/17

This article is licensed under a CC BY 4.0 license

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-1-24-31 Спеціальності G1(161), C1(51) УДК 669+662.73+338.28 JEL: L60, L70

ГЕНЕЗИС МЕТАЛУРГІЇ ЗАЛІЗА: ВІД КРИЦІ ДО ЗЕЛЕНОЇ МЕТАЛУРГІЇ*© І.В. Шульга¹

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

І.О. Губарєва², Є.І. Котляров³

Науково-дослідний центр індустріальних проблем розвитку НАН України (НДЦ ІПР), 61166, м. Харків, пров. Інженерний, 1а, 2 пов., Україна

* Стаття підготовлена в рамках проведення «Комплексного наукового дослідження з обґрунтування напрямів розвитку низьковуглецевої металургії заліза в контексті циркулярної економіки», яке виконується за рахунок бюджетних коштів, спрямованих на забезпечення проведення державними науковими установами наукових досліджень і науково-технічних (експериментальних) розробок за результатами державної атестації.

¹ Шульга Ігор Володимирович, канд. техн. наук, доц., с.н.с., зав. коксового відділу, ORCID: 0009-0007-8677-9180, Scopus ID: 59473856500, e-mail: ko@ukhin.org.ua

² Губарева Ірина Олегівна, докт. економ. наук, проф., заступник директора з наукової роботи, ORCID: 0000-0002-9002-5564, Scopus ID: 57190439486, gubarievairyna@gmail.com

³ Котлярів Євген Іванович, канд. економ. наук, доц., зав. сектору енергетичної безпеки та енергозбереження, ORCID: 0000-0002-6366-6729, Scopus ID: 6701345149, e-mail: ekotlarov@i.ua

Повосне відновлення металургійної галузі має відбуватись на новій технічній основі з урахуванням сучасних технологічних, екологічних та економічних викликів. Тому доменне виробництво, отримання коксу для його потреб та виплавка сталі в конверторах і особливо мартенах є морально застарілими, що вимагає впровадження більш сучасних технологій. З огляду на це велику увагу привертають способи прямого відновлення заліза генераторним газом і отримання металопродукції із заданими властивостями шляхом переробки заліза прямого відновлення, переважно за допомогою електрометалургійних технологій. Коксохімічне виробництво збереже своє значення як джерело отримання твердофазного відновника для виробництва феросплавів, необхідних для отримання легованих сталей. В той же час існує проблема промислового отримання водню як найбільш ефективного відновника металів із руд, використання якого дозволить значно (в кілька десятків разів) зменшити вуглецевий слід металургійного виробництва та кількість викидів в атмосферу парникового вуглекислого газу. Наразі основним промисловим джерелом отримання водню є парова конверсія метану природного газу, що є неприйнятним для України, промисловість якої практично повністю забезпечує свої потреби за рахунок дорогого імпортного природного газу. Коковий газ, що містить близько 60 % водню за об'ємом, також не може розглядатись як реальне джерело через спад виробництва коксу та відсутність значний вільних ресурсів коксового газу, до того ж розосереджених на різних підприємствах. Це зумовлює необхідність розробки нових технологій одержання водню, Ефективність такого підходу була продемонстрована нами в попередніх дослідженнях щодо отримання з вугілля синтетичних рідких моторних палив.

Ключові слова: вугілля, газифікація, водень, доменне виробництво, непряме відновлення заліза, пряме відновлення заліза, коксохімічне виробництво.

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

Рукопис надійшов до редакції 18.02.2026

Прийнято до публікації 30.03.2026

Опубліковано 17.04.2026

Ця стаття ліцензується відповідно до міжнародної ліцензії CC BY 4.0

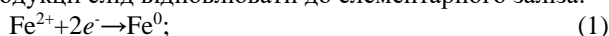
Традиційна технологія отримання заліза шляхом відновлення залізозмісної сировини у доменному виробництві супроводжується значними викидами парникових газів. Стехіометричні розрахунки за відповідними хімічними реакціями показують, що відновлення вуглецем заліза з його оксидів супроводжується утворенням парникового газу (діоксиду вуглецю) на рівні 2 т/т заліза. Такий вплив традиційної технології на оточуюче середовище інтенсифікує пошук альтернативних напрямків отримання заліза – речовини, яка має вирішальне значення для подальшого розвитку цивілізації. Стратегічним напрямом в цьому сенсі є заміна традиційного відновника (вуглецю) іншим, екологічно нейтральним. У якості такого відновника може розглядатися водень, за використанням якого в процесі виробництва заліза утворюється водяна пара – екологічно нейтральна речовина.

Метою розробки є обґрунтування технології отримання заліза з залізозмісних руд шляхом відновлення прямим способом без використання коксу.

Завдання, що вирішується в межах даної статті – обґрунтування концептуальних положень створення безкоксівого металургійного виробництва шляхом прямого відновлення заліза з руд генераторним газом, отримуваним за газифікації вітчизняного вугілля.

Розвиток т. зв. «чорної металургії» (металургії сплавів на основі заліза) пов'язаний з тим, що, по-перше, залізо є одним з найбільш розповсюджених на планеті хімічних елементів і, по-друге, – з тим, що поєднання заліза з іншими хімічними елементами (вуглець, нікель, хром, марганець тощо) дозволяє отримати сплави, які мають властивості, критично важливі в певних сферах використання.

Вміст заліза у земній корі планети складає 4 % (мас.) [1]. Воно зустрічається у вигляді різних сполук (руд): найчастіше оксидів, а також сульфідів та силікатів. У складі руд існують два оксиди заліза: FeO та Fe₂O₃ (часто залізну руду, як суміш двох оксидів заліза у різних співвідношеннях, умовно позначають як сполуку змінного складу FeO_x), які для отримання металопродукції слід відновлювати до елементарного заліза:



В давні часи залізо отримували в розм'якшеному пластичному стані (т.зв. «губчасте залізо») в кричному процесі в горнах, використовуючи як паливо та відновник деревинне вугілля [2]:



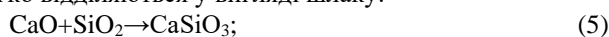
Шлак (розплавлені оксиди інших елементів – кремнію, алюмінію тощо) відділяли, вичавлюючи його з губчастого заліза ударами молоту. З розвитком техніки виробництва заліза поступово підвищувалась температура, за якої здійснювався процес. Так отримували чавун – крихкий та нековкий сплав заліза із 2,14-6,67 % вуглецю.

Згодом чавун почали переробляти на сталь, зменшуючи вміст вуглецю в сплаві («розкислюючи» його) до рівня нижче 2,14 %. Так з'явився двох-стадійний спосіб виробництва заліза з руди. Принципово він зберігся до даного часу: сучасна схема отримання сталі складається з доменного процесу, за якого з руди отримують чавун, та сталеплавильного переділу, в якому в металі зменшують вміст вуглецю та інших домішок.

Сутність виплавки чавуну полягає у відновленні заліза з його оксидів, що містяться в рудних матеріалах. Процес здійснюється в доменній печі – вертикальній печі шахтного типу, викладеній зсередини вогнетривкою цеглою [3].

Доменну піч завантажують спочатку коксом, а потім пошарово у визначеній послідовності – агломератом (огрудкованою внаслідок спікання рудою) або окатишами (рудою, огрудкованою за дії відцентрових сил), коксом та флюсами (легкоплавкою домішкою). Необхідна для виплавки чавуну температура підтримується вдуванням в горн підігрітого повітря (можливо, збагаченого киснем), в якому горить кокс.

Пуста порода в руді утворена головним чином діоксидом кремнію SiO₂ (кварцом) та оксидом алюмінію Al₂O₃ (корундом). Це – тугоплавкі речовини. Для зниження температури плавлення шлаку до руди додають флюси – карбонати кальцію та магнію (вапняк CaCO₃ та доломіт CaCO₃·MgCO₃). За взаємодії продуктів розкладу карбонатів із речовинами породи утворюються легкоплавкі сполуки (силікати, алюмінати тощо), які легко відділяються у вигляді шлаку:



Найдорожчим компонентом, що використовується в доменному процесі, є кокс. В доменній печі він виконує три головні функції:

– джерело тепла для здійснення хімічних реакцій та фазових перетворень матеріалів доменної шихти;

– відновник в хімічних реакціях;

– розпушувач стовпа шихтових матеріалів – єдиний компонент доменної шихти, який залишається в твердій фазі на нижніх горизонтах печі в зоні найвищих температур і забезпечує потрібну газопроникність засипу та дренаж рідких продуктів плавлення.

В верхніх горизонтах доменної печі відбуваються:

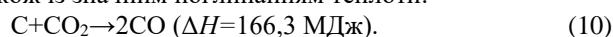
– випаровування вологи з компонентів доменної шихти;

– виділення летких речовин з коксу;

– розклад карбонатів, що містяться в руді та флюсах:

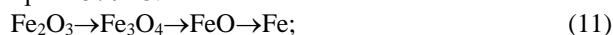


Ці процеси потребують значних витрат тепла (2,5 МДж/кг випареної вологи, 2,0-4,1 МДж/кг утвореного діоксиду вуглецю). Діоксид вуглецю, який виділився, при температурах вище 1000 °С реагує з вуглецем коксу також із значним поглинанням теплоти:



По мірі опускання засипки шихтових матеріалів в шахті доменної печі розвиваються процеси відновлення оксидів заліза за схемами:

при $t > 570$ °С:

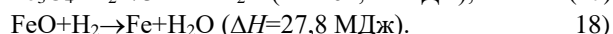
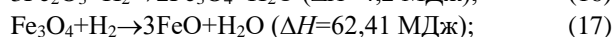
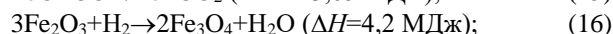
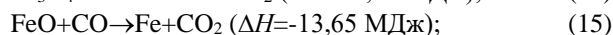
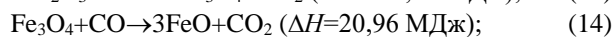
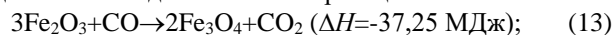


при $t < 570$ °С:



Відновлення оксидів заліза оксидом вуглецю CO або воднем з утворенням діоксиду вуглецю або водяної пари є непрямим відновленням, а відновлення за допомогою вуглецю з утворенням CO – прямим.

Непряме відновлення оксидів заліза газоподібними відновниками здійснюється за реакціями:



Переважний напрямок протікання реакції визначається максимальним зменшенням енергії Гіббса в Дж:

$$G = H - TS, \quad (19)$$

де H – ентальпія, Дж; T – абсолютна температура, К; S – ентропія, Дж/К.

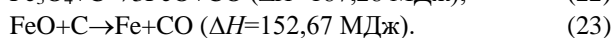
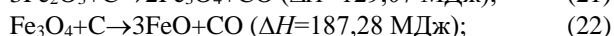
Ця зміна в реакції в Дж/моль становить:

$$\Delta G = \sum \nu_n G_n - \sum \nu_p G_p, \quad (20)$$

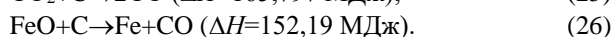
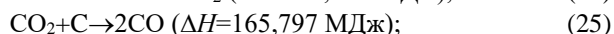
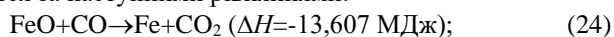
Де ν_n – стехіометричний коефіцієнт кожного з отримуваних продуктів в рівнянні реакції; G_n – енергія Гіббса утворення кожного з отримуваних в реакції продуктів згідно з довідковими даними [4], Дж/моль; ν_r – стехіометричний коефіцієнт кожного з реагентів в рівнянні реакції; G_r – енергія Гіббса утворення кожного з реагентів згідно з довідковими даними [4], Дж/моль.

Згідно з термодинамічними розрахунками за температур нижче 810 °С активність водню як відновника менша активності оксиду вуглецю, а вище 810 °С – значно більша.

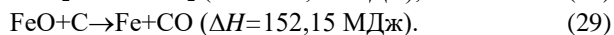
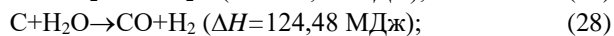
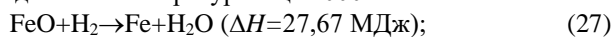
Пряме відновлення оксидів заліза твердим вуглицем можливе за реакціями:



За наявності твердого вуглецю при аналізі відновлення оксидів заліза слід враховувати також реакцію Белла-Будуара (газифікацію вуглецю). З урахуванням цього відновлення вуглицем фактично здійснюється в дві стадії: відновлення оксидом вуглецю з утворенням діоксиду вуглецю та розклад останнього на вуглиць. Наприклад, відновлення оксиду заліза (II) FeO здійснюється за наступними рівняннями:

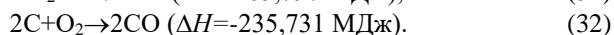
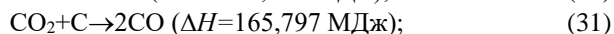
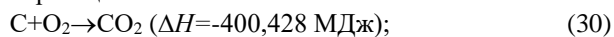


Також прямим відновленням є реакція оксидів заліза з воднем за температур вище 1000 °С:



В нормально працюючій доменній печі прямим шляхом відбувається відновлення лише деякої частини FeO. Відновлення решти FeO та всього оксиду заліза (III) Fe₂O₃ здійснюється непрямим шляхом у протиточі під час руху доменної шихти згори донизу від колошника до зон з температурами ~1000 °С, де розвивається пряме відновлення.

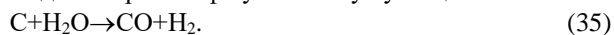
Найважливішим процесом, що здійснюється в горні доменної печі, є горіння вуглецю при його взаємодії з киснем дуття, яке подається крізь фурми. Процеси горіння вуглецю в горні записуються наступними рівняннями реакцій:



Одночасно з цим горить атомарний або молекулярний водень, який входить до складу різних видів доменного палива:



Водяна пара газифікує частину вуглецю палива:



Утворені продукти (оксид вуглецю та водень) рухаються догори, де вступають в реакції непрямого відновлення.

За відновлення руди залізо отримується в твердому стані. Поступово воно опускається до більш гарячої частини печі – розпару – та розчиняє в собі вуглиць, утворюючи чавун:



Як супутній продукт в доменній печі утворюється доменний газ, що містить горючі компоненти (об. %) – CO: 26-30; H₂: 2-9; решта – CO₂: 10-14; N₂: 54-58. Цей газ використовується головним чином як технологічне паливо – в кауперах для попереднього підігріву повітря перед вдуванням в доменну піч. Є досвід його використання для обігріву коксових печей [5]. В кінцевому підсумку весь вуглиць коксу, використаний для відновлення (вміст якого в органічній (сухий неззолений) масі коксу становить 97-98 % [6]) переходить в доменний газ, а за його спалювання утворює парниковий діоксид вуглецю – вуглекислий газ CO₂, що зумовлює т. зв. «вуглецевий слід» виплавки чавуну.

Кокс є найдорожчим компонентом доменної шихти, тому в сучасному доменному виробництві у великих масштабах використовують інші види палива, які надходять в доменну піч разом з нагрітим дуттям або коксом. Протягом ХХ ст. питома витрата коксу на виплавку чавуну знизилась з 800-1000 до 250-300 кг/т чавуну на провідних підприємствах. Головним видом заміни коксу в світі є пиловугільне паливо.

Вперше в Європі можливість та ефективність промислового використання пиловугільного палива в доменному процесі доведена роботами українського вченого С.Л. Ярошевського (ДВНЗ «ДонНТУ»), виконаними в 60-х р.р. ХХ ст. на Донецькому металургійному заводі [7]. В Україні пиловугільне паливо (пісне вугілля, подрібнене до 0,08-0,1 мм) використовували в доменній печі № 2 ВАТ «ДМЗ» у кількості 100-200 кг/т чавуну [8]. Це дозволило знизити витрату коксу до найнижчого в Україні рівня – 390 кг/т чавуну без використання природного газу. Згодом були створені установки для використання пиловугільного палива на ПрАТ «Алчевський МК», «Запоріжсталь», «Азовсталь», «ЄМЗ», ММК ім. Ілліча, ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг».

В цілому використання заміників коксу дозволяє знизити його витрату на 200-250 кг/т чавуну – до 300-350 кг/т. Мінімальна витрата коксу в світовій практиці досягнута на двох доменних печах заводу Bao Steel в Китаї – 250 кг/т чавуну [9]. Для плавки там використовують кокс класу крупності 40-80 мм. Така витрата коксу досить близька до мінімально можливої, оскільки всі його заміники можуть виконувати функції лише відновника та джерела тепла, але неспроможні замінити кокс як розпушувач.

Однак використання як заміника коксу пісного вугілля, що містить в своїй органічній масі лише кілька відсотків водню [10], у порівнянні з коксом, де цей показник знаходиться на рівні 0,5 %, все одно призводить до використання як відновника переважно вуглецю, тобто вуглецевий слід за часткової заміни коксу пісним вугіллям знижується також лише на кілька відсотків, що практично не сприяє наближенню до кліматичної нейтральності. Для цього необхідне використання відновників, що містять значно більші кількості водню.

Тому зараз у світі значну увагу приділяють розвитку безкоксової технології прямого відновлення заліза відновними газами не в доменній печі, а в спеціальних шахтних реакторах прямого відновлення. Зокрема, сутність технології COREX [11] (провідний розробник – австрійський концерн Voest-Alpine) полягає у прямому відновленні заліза вугіллям в дві стадії в об'єднаному апараті, що складається з двох частин, розташованих одна над одною. Верхня частина апарату – відновлювальний реактор, до якого завантажують залізорудну сировину (окатиші) та флюс. Ці матеріали рухаються донизу в протитечії з відновлювальними газами, які надходять з нижньої частини апарату та рухаються догори. При цьому відбувається розклад флюсів з утворенням оксидів кальцію і, можливо, магнію та вуглекислого газу і відновлення заліза з рудних матеріалів з отриманням губчастого заліза, яке передається до нижньої частини апарату – плавильника-газифікатора.

До нижньої частини апарату завантажуються сортове вугілля великого розміру – крупністю до 50 мм, і крізь фурми подається кисневе дуття в кількості, стехіометрично недостатній для спалювання вугілля. За таких умов відбувається газифікація з отриманням відновлювальних газів – водню та монооксиду вуглецю, а також вуглекислого газу, отримання якого зі спалюванням частини вуглецю зумовлене необхідністю підтримання теплового балансу процесу. Цей газ надходить до верхньої частини апарату (відновлювального реактору) для здійснення хімічних реакцій відновлення заліза.

Губчасте залізо, що надходить з верхньої частини реактору, в його нижній частині під впливом виділеного тепла змінює свій агрегатний стан та плавиться. При цьому воно розділяється за щільністю на два шари – верхній (шлак) та нижній (залізо прямого відновлення). Ці шари по чергово випускаються знизу апарату крізь льотку. Шлак охолоджується та утилізується або спрямовується у відвал, а залізо прямого відновлення, що містить ≈ 1 % вуглецю, надходить до електрометалургійної печі, де переплавляється на кінцеву металопродукцію з потрібними властивостями.

Установки, побудовані за цією технологією, працюють в багатьох провідних промислово розвинених країнах світу – Китаї, Індії, Кореї, ПАР. Перші установ-

ки мали одиничну виробничу потужність на рівні 0,5 млн т заліза прямого відновлення на рік, згодом цей показник зріс до 1,3 млн т/рік.

Як одне з удосконалень технології відомий розроблений фірмою Voest-Alpine процес виробництва заліза з оптимізацією енергії та викидів, а також установка для здійснення цього процесу [12]. Однак дане технічне рішення, повторно використовуючи газ, отриманий безпосередньо в процесі прямого відновлення, принципово не може повністю забезпечити відновником технологічний процес в цілому.

На аналогічних принципах побудована і технологія MIDREX (розробник – фірма Midland-Ross Corporation, США), де як відновник використовується природний газ. Зокрема, фірмою Midrex Technologies (США) запатентований в Україні спосіб відновлення оксидів заліза до металевого заліза [13], при якому зовнішні джерела відновників є коксовим газом та/або газом, що відходить з кисневої конвертерної печі.

Як головні недоліки цього способу вбачаємо наступні:

- пряме відновлення заліза є альтернативою традиційному доменному процесу, що використовує кокс, а коксовий газ отримують одночасно з коксом. Отже, цей спосіб прямого відновлення може лише частково замінити доменний процес;

- використання газу від кисневих конвертерів також не дозволяє забезпечити сировиною пряме відновлення, оскільки відновний газ – монооксид вуглецю – утворюється за виплавлення сталі в конверторі за реакцією:



Співставлення цього рівняння з реакціями відновлення заліза оксидом вуглецю (13)–(15) свідчить, що кількість утворюваного відновника значно (в 3–4,5 рази) менша за потребу в цьому відновнику для отримання заліза.

Загалом у світі за технологією прямого відновлення отримують ≈ 125 млн т/рік заліза прямого відновлення, що забезпечує ≈ 7 % світового виробництва металопродукції. Особливістю цієї технології є необхідність використання (принаймні у верхній частині апарату) лише грубо-кускових матеріалів для забезпечення стабільного гідравлічного режиму руху газів. Через це як залізорудну сировину використовують лише окатки, що, на відміну від агломерату, мають правильну геометричну форму, а також в процесі COREX лише дефіцитне сортове вугілля великої крупності – до 50 мм. Цим же зумовлене і використання в цьому процесі запуску установки та виводу її на стабільний технологічний режим коксу, витрата якого становить ≈ 15 % від загальної кількості відновника. Крім цього, недоліком процесу MIDREX є використання як відновника природного газу, якого в Україні не вистачає.

Сучасні промислові технології отримання водню проаналізовані нами в роботі [14]. Показано, що най-

більш поширеною є технологія парової конверсії метану природного газу:



Вважаємо цей шлях неприйнятним для нашої країни, промисловість якої практично повністю залежить від постачань дорогого природного газу за імпортом [15]. Також неможливо забезпечити потребу у водні внаслідок використання коксового газу. Хоча цей вид альтернативного палива і містить близько 60 об. % водню, однак сучасний стан вітчизняної коксохімічної промисловості, обсяг виробництва якої в останні роки знаходиться на рівні $\approx 3,7$ млн т на рік валового коксу 6 %-вої вологості, не дозволяє очкувати отримання достатньої кількості вільних ресурсів коксового газу, до того ж розосередженого на кількох підприємствах.

Задачу побудови низьковуглецевої технологічної схеми виробництва заліза прямого відновлення ми пропонуємо вирішити шляхом прямого відновлення заліза синтез-газом, отримуваним за кисневої газифікації вугілля.

Узагальнені рівняння отримання генераторних газів [16]:



Тут λ та γ – числові коефіцієнти, що характеризують співвідношення кількостей CO та CO₂ в продуктах реакції. Їх значення залежать від умов проведення процесу та знаходяться в межах:

$$1 \leq \lambda \leq 2, 0,5 \leq \gamma \leq 1 \quad (41)$$

Тобто, отримуваний за газифікації вугілля генераторний газ містить два компоненти, що мають відновні властивості – монооксид вуглецю CO та водень H₂. За умов відновлення заліза, де температура значно перевищує 1000 °C, згідно із наведеними вище результатами термодинамічного аналізу за енергією Гіббса, в першу чергу реагуюватиме водень, а надлишковий газ міститиме монооксид вуглецю. Надлишковий газ, що не прореагував, допалюють:



Це призводить до суттєвих викидів у доквілля парникового вуглекислого газу, хоча і у менших кількостях, аніж у доменному процесі. Слід зазначити, що ця негативна особливість є невід'ємною частиною отримання водню з будь-яких видів викопного палива, які обов'язково містять вуглець, тобто отримується т.зв. «чорний» або принаймні «сірий» водень [17].

Згідно із запропонованим нами технічним рішенням* [18] тепло продуктів спалювання разом з теплом одержаного з вугілля газу використовується для отримання електроенергії, за допомогою якої здійснюється електроліз води:



Отриманий водень додається до відновного газу та бере участь в процесах відновлення.

Отримання відновного газу шляхом газифікації вугілля дозволяє відмовитись від використання з цією метою імпортного та дороговартісного природного газу і застосовувати викопне вугілля, сумарні геологічні запаси якого у світі становлять 1,16 трлн т [18].

Дійсні геологічні запаси викопного вугілля (сумарно за категоріями A+B+C₁) становлять в нашій країні майже 45 млрд т, або 3,9 % від загальних світових запасів. При цьому близько 2/3 запасів складає малометаморфоване вугілля – буре, довгополум'яне та газове [19], особливістю складу якого є наявність великої кількості кисневмісних функціональних груп – гідроксильних –OH, карбонільних >C=O та карбоксильних –COOH, що зумовлюють підвищену реакційну здатність вугілля, бажану для його термохімічної переробки, зокрема, шляхом газифікації [10].

Також Україна в цілому забезпечена достатніми покладами і залізної руди, запаси якої є п'ятими в світі та найкрупнішими серед європейських країн. Згідно з даними ДНВП «Геоінформ України», балансові запаси руд заліза становили 18 065,04 млн т станом на 01.01.2021 р. [20], зокрема на балансі діючих гірничо-видобувних підприємств знаходилось близько 5 млрд т руди. Кількість родовищ руд заліза у 2020 році становила 60. Найбільший обсяг балансових запасів руд заліза знаходиться у Дніпропетровській (48,61%), Полтавській (27,89%), Запорізькій (15,25%) областях.

Висновки

Запропоновано концепцію створення безкоксowego металургійного виробництва на основі прямого відновлення заліза отриманим з вугілля відновним генераторним газом. Обґрунтовані наступні технологічні засади низьковуглецевого відновлення заліза з його руд:

1. Для відновлення слід використовувати не технологію доменного виробництва з відновленням заліза коксом, а пряме відновлення залізородних окатишів генераторним відновним газом, отримуваним за газифікації вугілля.

2. Технологія прямого відновлення надійно забезпечена основними видами вітчизняної сировини (залізною рудою та малометаморфованим вугіллям).

3. З метою зменшення витрати відновного газу та утворюваного вуглецевого сліду доцільно збагачувати відновний газ воднем.

4. Джерело отримання водню – електроліз води з використанням електроенергії, отримуваної за утилізації тепла генераторного газу, одержуваного у високоенергетичних процесах газифікації (Техасо, Konoko-Philippс тощо) та допалювання надлишкового відновного газу, який не прореагував у реакціях відновлення.

* Спосіб прямого відновлення заліза / І.В. Шульга, М.О. Кизим, В.Є. Хаустова, Є.І. Котляров / Заявка Україна № u2025 05316 від 31.10.2025.

Бібліографічний список

1. Корогодська А.М. Загальна хімія / А.М. Корогодська, І.В. Асєєва, В.І. Булавін [та ін.]. – Харків: НТУ «ХП», 2025. – 407 с. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/91083>
2. Шульга І.В. Отримання відновників для виплавки заліза з руди (до середини XIX ст.) / І.В. Шульга // *Історія науки і техніки. Вісник НТУ ХП*. – 2011. – № 1. – С. 177-189.
3. Ярошевський С.Л. Ресурсозберігаючі технології металургійного виробництва на основі використання українського вугілля / С.Л. Ярошевський, А.В. Ємченко, І.В. Шульга [та ін.]. – Харків: Контраст, 2012. – 204 с.
4. Гороновський І.Т. Короткий довідник з хімії / І.Т. Гороновський, Ю.П. Назаренко, Є.Ф. Некряча. – Київ: Наукова думка, 1987. – 833 с.
5. Шульга І.В. Розрахунок і проєктування обладнання вуглепідготовчих і коксових цехів коксохімічних виробництв / І.В. Шульга, Д.В. Мірошніченко. – Харків: Планета-Прінт, 2020. – 319 с. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/52863>
6. Шульга І.В. Основи технології коксування вугілля / І.В. Шульга, Д.В. Мірошніченко, О.В. Богоявленська. – Харків – Тернопіль: Крок, 2022. – 128 с. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/57769>
7. Філатов Ю.В. Досвід виробництва доменного коксу покращеної якості з українського вугілля та випробування його в доменній плавці з використанням ПУТ / Філатов Ю.В., Крикунов Б.П., Гордієнко О.І. [та ін.]. // *Вуглехімічний журнал*. – 2007. – № 5. – С. 11 - 18.
8. Ярошевський С.Л. Ефективність пиловугільної технології за рахунок повної та комплексної компенсації порушень технологічного процесу виплавки чавуну в доменній печі / Ярошевський С.Л., Голухін Н.В., Івлєв В.П. [та ін.] // *Металургійні процеси та обладнання*. – 2010. – № 2. – С. 9-17.
9. Філатов Ю.В. Теорія та практика виробництва та застосування доменного коксу покращеної якості: монографія / Ю.В. Філатов, Є.Т. Ковальов, І.В. Шульга. – Київ: Наукова думка, 2011. – 128 с.
10. Шульга І.В. Фізика та хімія твердих горючих копалин / І.В. Шульга, Д.В. Мірошніченко. – Харків – Тернопіль : Крок, 2022. – 212 с. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/57770>
11. The Unique COREX® Process. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.primetals.com/portfolio/ironmaking/corex>
12. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Roheisen und flüssigen Stahlvorprodukten. Johannes Schenk (Erfinder), Christian Böhm (Erfinder), Paul Jan-Friedemann (Erfinder). Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie (220). Publikation: Patent › Patentschrift / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://pure.unileoben.ac.at/de/publications/verfahren-und-vorrichtung-zur-herstellung-von-roheisen-und-fl%C3%BCssi/>
13. Патент 117374 Україна, МПК C21B13/02, C21B11/02. Відновлення оксиду заліза до металевого заліза із застосуванням коксового газу та газу від сталеплавильної печі з подачею кисню / Метіус Г.Е., Мак-Клілланд Д.М.Джр., Мейснер Д.К., Монтегю С.С. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://sis.nipo.gov.ua/uk/search/detail/251754/>
14. Шульга І.В. Напрямки удосконалення технологій конверсії вугілля в синтетичні рідкі палива / І.В. Шульга, М.О. Кизим, Є.І. Котляров // *Вуглехімічний журнал*. – 2023. – № 6. – С. 37-44. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-6-37-44>
15. Кизим М.О. Техніко-економічні засади створення підгалузі з виробництва синтетичного рідкого палива в Україні / М.О. Кизим, В.Є. Хаустова, В.В. Шпілевський, Т.І. Салашенко, Є.І. Котляров, І.В. Шульга, Д.М. Костенко, О.В. Шпілевський. – Харків: ФОП Лібуркіна Л.М., 2022. – 212 с.
16. Шульга І.В. Устаткування підприємств з переробки твердих паливних копалин / І.В. Шульга, Д.В. Мірошніченко. – Харків – Тернопіль: НТУ «ХП» - Видавництво «Крок», 2022. – 134 с. / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/57768>
17. Чорний водень – вчені пояснили, у чому проблема виробництва такої енергії / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://share.google/obdwoYtJvMRlrZ71h>
18. Яка країна світу має найбільші запаси вугілля / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://novyny.live/industriyi/obignala-usikh-iaka-krayina-svitu-maie-naibilshi-zapasi-vugillia-280954.html>
19. Шульга І.В. Перспективна сировинна база процесів виробництва синтетичного рідкого палива з українського вугілля / І.В. Шульга, Є.І. Котляров, М.О. Кизим, В.Є. Хаустова // *Вуглехімічний журнал*. – 2023. – № 5. – С. 3-11. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2023-0-5-3-11>
20. Портал даних видобувної галузі України. Руди заліза / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://eiti.gov.ua/resursi-rozvidka-ta-vidobuvannya/rudizaliza_2022/

THE GENESIS OF IRON SMELTING: FROM CRYSTALLISATION TO GREEN SMELTING *© I.V. Shulga¹*STATE ENTERPRISE 'UKRAINIAN STATE RESEARCH INSTITUTE FOR CARBOCHEMISTRY (UKHIN)', 61023, Kharkiv, 7 Vesnina St., Ukraine*I.O. Gubareva², E.I. Kotlyarov³*Research Centre for Industrial Problems of Development of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1a Inzhenernyi lane, Kharkiv, 61166, Ukraine*¹ Shulga Igor Volodymyrovych, Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher, Head of the Coke Department, ORCID: 0009-0007-8677-9180, Scopus ID: 59473856500, e-mail: ko@ukhin.org.ua² Gubareva Iryna Olegivna, Doctor of Economics, Professor, Deputy Director for Research, ORCID: 0000-0002-9002-5564, Scopus ID: 57190439486, gubarievairyna@gmail.com³ Kotlyarov Yevgen Ivanovich, Ph.D. in Economic Sciences, Associate Professor, Head of the Economic Security and Energy Conservation Sector, ORCID: 0000-0002-6366-6729, Scopus ID: 6701345149, e-mail: ekotlarov@i.ua

The post-war reconstruction of the metallurgical industry must be based on new technical foundations, taking into account contemporary technological, environmental and economic challenges. Consequently, blast furnace production, the production of coke for its needs, and the smelting of steel in converters and, in particular, open-hearth furnaces are now obsolete, necessitating the introduction of more modern technologies. In view of this, considerable attention is being paid to methods of direct iron reduction using generator gas and the production of metal products with specified properties through the processing of directly reduced iron, primarily using electrometallurgical technologies. Coke-chemical production will retain its importance as a source of solid-phase reducing agents for the production of ferroalloys, which are necessary for the production of alloy steels. At the same time, there is the challenge of producing hydrogen on an industrial scale as the most efficient reducing agent for metals from ores; its use would significantly (by a factor of several dozen) reduce the carbon footprint of metallurgical production and the amount of greenhouse gas emissions released into the atmosphere. Currently, the main industrial source of hydrogen is the steam reforming of natural gas methane, which is unacceptable for Ukraine, whose industry meets its needs almost entirely through expensive imported natural gas. Coke oven gas, which contains about 60% hydrogen by volume, cannot be considered a viable source either, due to the decline in coke production and the lack of significant spare coke oven gas resources, which are, moreover, scattered across various enterprises. This necessitates the development of new technologies for hydrogen production. The effectiveness of this approach has been demonstrated by us in previous studies on the production of synthetic liquid motor fuels from coal.

Keywords: coal; gasification; hydrogen; blast furnace production; indirect iron reduction; direct iron reduction; coke-chemical production.

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

Manuscript received 2026/01/18

Accepted for publication 2026/03/30

Published 2026/04/17

This article is licensed under a CC BY 4.0 license

* This article was prepared as part of the 'Comprehensive scientific study to substantiate the directions for the development of low-carbon iron metallurgy in the context of the circular economy', which is being carried out using public funds allocated to enable state research institutions to conduct scientific research and scientific and technical (experimental) development in accordance with the results of state certification.

ОТРИМАННЯ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ – КОМПОНЕНТІВ АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ – ІЗ ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ ЯК АЛЬТЕРНАТИВИ НАФТОВІЙ ТА КОКСОХІМІЧНІЙ СИРОВИНІ

© К.В. Шевченко¹, А.Б. Григоров²

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

¹ Шевченко Кирило Володимирович, Ph.D. (техн. науки), докторант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива (ТПНГ та ТП), ORCID: 0000-0002-4819-4663, Scopus ID: 57221911422, e-mail: drekstar2007@gmail.com

² Григоров Андрій Борисович, докт. техн. наук, проф., проф. кафедри ТПНГ та ТП, ORCID: 0000-0001-5370-7016, Scopus ID: 55894206900, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

Дослідження присвячено вирішенню проблеми розширення виробництва ароматичних вуглеводнів (бензол, толуол, ксилоли тощо), котрі мають стратегічне значення для вітчизняної економіки. Це має особливе значення з огляду на часткові втрати потужностей основних українських виробників зазначених речовин – нафтохімічної та коксохімічної галузей – в наслідок збройної агресії. В статті розглянуто перспективи переробки відходів поліетилентерефталату (ПЕТ-відходів) у компоненти автомобільних бензинів – ароматичні вуглеводні. На сьогоднішній день ПЕТ-відходи відносяться до числа наймасовіших полімерних відходів. ПЕТ-відходи утворюються на всіх стадіях життєвого циклу продуктів – від їх виробництва до споживання та утилізації. Такі відходи характеризуються високою стійкістю до біорозкладання, отже здатні спричинювати значний негативний вплив на навколишнє середовище. Разом з тим, ПЕТ-відходи, виступають джерелом цінної сировини для процесів хімічного рециклінгу, що, у свою чергу, дозволяє отримувати важливі для економіки продукти та одночасно вирішувати проблему накопичення небезпечних відходів. Запропонована в статті переробка ПЕТ-відходів передбачає їх гідроліз з отриманням в якості цільового продукту переробки – терефталевої кислоти, яку в подальшому за рахунок каталітичних декарбоксилювання та гідрогенлізу доцільно переробляти або на бензол, або на толуол та ксилоли. Для практичної реалізації зазначеної технології запропоновано технологічні схеми, що поєднують в собі підготовку сировини, безпосередню її переробку, регенерацію каталізатору та розділення продуктів. Проаналізовано важелі підвищення практичного виходу цільових продуктів та ефективність їх застосування в реаліях діючих нафтопереробних заводів. Наведено ключові точки інтеграції виробництва ароматичних вуглеводнів з терефталевої кислоти до виробництва автомобільних бензинів, які, у свою чергу, дозволяють підвищити гнучкість роботи нафтопереробних заводів (можливість балансувати нафтові й вторинні джерела ароматичних вуглеводнів), зменшити витрати на закупівлю нафтової сировини (часткова заміна на вторинну сировину), отримати додатковий прибуток від утилізації ПЕТ-відходів, підвищити якість товарного бензину за рахунок високої стійкості до детонації, зменшити вуглецевий слід виробництва бензину, тобто знизити частку викопної сировини, яка використовується у виробництві товарної продукції.

Ключові слова: автомобільний бензин; ПЕТ-відходи; переробка; ароматичні вуглеводні; компоненти бензину; присадки; антидетонаційні властивості; точки інтеграції

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

Рукопис надійшов до редакції 18.02.2026

Прийнято до публікації 30.03.2026

Опубліковано 17.04.2026

Ця стаття ліцензується відповідно до міжнародної ліцензії CC BY 4.0

Стрімкий розвиток науки та промисловості сприяє виробництву дешевих матеріалів з поліпшеними експлуатаційними властивостями, які стрімко замінюють класичні дерев'яні та металеві вироби. Основним

матеріалом сучасності по праву можна вважати полімерні вироби, зокрема поліетилентерефталат (ПЕТ), який досить широко використовується у виробництві пакувальних матеріалів, текстилю тощо. При цьому низький розвиток та недостатнє промислове впровадження технологій утилізації виробів з ПЕТ, які втратили свої споживчі властивості, призвели до того, що вони стали значною екологічною проблемою. В основі зазначеної проблеми лежить стійкість ПЕТ – відходів до біорозкладання, оскільки ПЕТ – це полімер із щільною кристалічною структурою, дуже стійкий до дії мікроорганізмів та ферментів. Період повного природного розкладання ПЕТ складає від 100 до 1000 років у відкритому середовищі (грунт, вода, морська вода). Отже розвиток технологій переробки ПЕТ-відходів можна вважати першочерговою екологічною задачею людства у довгостроковій перспективі.

Разом з значною небезпекою для навколишнього середовища [1-3] ПЕТ-відходи слід розглядати як перспективне джерело сировини для нафтопереробної та нафтохімічної промисловості України. На сьогоднішній день глобальне виробництво ПЕТ приблизно оцінюється у 25–30 млн. тон/рік. З них приблизно 10–13 млн. тон накопичуються на полігонах та сміттєзвалищах [4, 5]. Саме цей обсяг ПЕТ-відходів можна вважати перспективним сировинним потенціалом при проектуванні виробництв по їх технологічній переробці, наприклад, в ароматичні вуглеводні – речовини з широким спектром сфер застосування (див. рис. 1).



Рис. 1 Сфери застосування ароматичних вуглеводнів

Виробництво пластмас, каучуків та смол. В даному напрямку слід розглянути виробництво полістиролу – пластику із широким застосуванням: пакування, посуд, ізоляція. Полістирол отримують радикальною полімеризацією при температурі 80–150 °С стиrolу, який, в свою чергу, отримують з бензолу через стадії алкілювання та дегідрування [6]. Іншим прикладом виступає технологія отримання поліефірних пластмас (напри-

клад, ПЕТ) з ксилолів, шляхом окиснення пара-ксилолу в терефталеву кислоту з подальшою її полімеризацією з етиленгліколем [7]. Представниками синтетичних каучуків, які виробляються з ароматичних вуглеводнів (наприклад, бензолу) виступають стирол-бутадієновий каучук (СБК) та полібутадієновий каучук (ПБК) [8, 9]. З бензолу також виробляють фенолформальдегідні смоли (резорциноліти), які використовуються у виготовленні деревних плит, електротехнічних матеріалів [10, 11]; з пара-ксилолу виробляють поліефірні смоли, які знайшли застосування у виробництві композитів, лаків, клеїв [12, 13].

Виробництво барвників, пігментів. Ароматичні вуглеводні дають можливість синтезувати велику різноманітність барвників із потрібними властивостями: кольоровістю, стійкістю, розчинністю. Барвники застосовуються у текстильній, паперовій, пластмасовій, харчовій і косметичній промисловості [12]. До числа основних барвників, отриманих на базі ароматичних вуглеводнів відносяться: азобарвники на основі бензолу, які широко застосовуються у текстильній промисловості [13] та виробництві палив (Solvent Green 3, Solvent Blue 35) [14]; фарбники на основі ксилолу – для фарбування паперу, пластмас [15]; пігменти на основі ароматичних кислот (терефталевої кислоти, бензойної кислоти), які використовуються у фарбах [16].

Виробництво лікарських засобів. Ароматичні вуглеводні є незамінними у фармацевтичній хімії завдяки своїй структурній стабільності і хімічній активності. Вони забезпечують основу для отримання широкого спектру активних фармацевтичних інгредієнтів. На базі ароматичних сполук виробляються парацетамол (ацетамінофен), аспірин (ацетилсаліцилова кислота), антибіотики та протизапальні препарати [17].

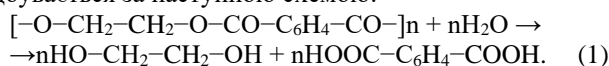
Виробництво вибухових речовин. Найпоширенішими вибуховими матеріалами, які виробляються на базі ароматичних сполук, є тринітролуол (ТНТ) та тринітробензол (ТНБ) [18, 19]. В умовах ведення бойових дій військово-промисловий комплекс (ВПК) України потребує надійних джерел вибухових речовин для виготовлення різних видів боєприпасів. Використання для цієї мети ароматичних сполук, отриманих з ПЕТ-відходів дозволить налагодити власне виробництво вибухових речовин (зокрема ТНТ та аналогів), що забезпечить зниження залежності від імпорту критично важливих матеріалів.

Виробництво промислових розчинників. Зазвичай ароматичні вуглеводні, внаслідок відмінної розчинності для багатьох органічних сполук, відносно високої леткості і помірної токсичності (окрім бензолу, що дуже токсичний), стабільності і сумісності з полімерними матеріалами, використовують у промисловості в якості ефективних розчинників. При цьому толуол – один із найпоширеніших розчинників у хімічній, фармацевти-

чний, лакофарбовій промисловості [20]; ксилоли (о-, м-, п-ізомери) – застосовуються як розчинники для фарб, лаків, клеїв, полімерів [21]; бензол внаслідок високої токсичності в якості розчинника не використовується.

Виробництво компонентів або присадок до бензинів. Ароматичні вуглеводні часто використовуються як основні компоненти або вихідна сировина для синтезу різних типів присадок, що покращують експлуатаційні властивості бензину. Використання ароматичних вуглеводнів, незважаючи на їх високі антидетонаційні властивості, у складі автомобільних бензинів, обмежено вимогами сучасних стандартів. Високий вміст ароматичних сполук підвищує токсичність вихлопних газів (збільшення викидів бензолу, толуолу, ксилолів) [22]. При цьому, значно зростає ризик утворення канцерогенних і мутагенних речовин, які негативно впливають на довкілля та здоров'я населення. Відповідність нормам забезпечує контроль якості палива та екологічну безпеку. Так, для зменшення шкідливих викидів і поліпшення екологічних характеристик максимальний вміст ароматичних вуглеводнів у бензинах стандарту не повинен перевищувати 35 % об. Згідно вимог стандарту ДСТУ EN 228:2022 для бензинів з низьким вмістом ароматичних речовин встановлюється рівень до 20 %. Вимоги стандарту ASTM D4814 обмежують граничний вміст ароматичних сполук у бензині, на рівні не більше 25–35 % об. залежно від класу палива і регіону. Також, слід зазначити, що ароматичні вуглеводні досить часто використовуються в якості сировини для синтезу присадок до автомобільних бензинів [23, 24]. Отже, ароматичні сполуки, отримані з дешевого та масового джерела – ПЕТ-відходів мають стратегічне значення не тільки для сталого функціонування та розвитку промисловості України, але і для забезпечення її обороноздатності. З огляду на це, метою даної роботи є системний аналіз можливості впровадження в промисловість України технології переробки ПЕТ-відходів, спрямованої на виробництва ароматичних вуглеводнів – компонентів або сировини для синтезу присадок до товарних автомобільних бензинів.

Аналізуючи роботи, присвячені проблемі переробки відпрацьованих виробів з ПЕТ [25, 26], можна дійти висновку, що одним з найбільш перспективних методів хімічної переробки можна вважати гідроліз. Суть методу полягає у розщепленні полімерного ланцюга ПЕТ на терефталеву кислоту (ТФК) та етиленгліколь (ЕГ) під дією води або водних розчинів реагентів (H_2SO_4 , HCl або NaOH , KOH) при температурах 180–250 °С, тисках 1,0–2,0 МПа, тривалості 1–6 годин. Зазначена реакція відбувається за наступною схемою:



Основними перевагами гідролізу ПЕТ при його реалізації в Україні слід вважати можливість отримання продуктів високої чистоти (барвники, стабілізатори,

наповнювачі переходять у побічні фази), можливість переробки забрудненого та змішаного ПЕТ, зменшення залежності від нафтової та коксохімічної сировини для виробництва компонентів та присадок для автомобільного бензину; зменшення кількості полімерних відходів; формування замкнутих циклів виробництва. При цьому, гідроліз 1 тони ПЕТ-відходів дозволяє отримати до 690-820 кг ТФК та до 230-290 кг ЕГ. Саме ТФК є тією сировиною, з якої безпосередньо будуть вироблятися ароматичні вуглеводні.

Шляхом поверхневого адсорбційного декарбоксілювання з ТФК утворюється бензол за схемою наступного вигляду:



Механізм зазначеного перетворення складається із де-кількох основних стадій: активації карбоксильних груп (карбоксильні групи адсорбуються на кислотно-основних або металевих центрах каталізатора, метал активує зв'язок С–С біля –COOH, полегшуючи його розрив); перше декарбоксілювання (відщеплюється перша молекула CO_2 з утворенням бензойної кислоти); друге декарбоксілювання (бензойна кислота далі декарбоксілюється на активних центрах, утворюючи бензол); каталітична гідрогенізація, якщо є H_2 . Використання H_2 сприяє гідруванню проміжних ароматичних радикалів, що зменшує побічні реакції (поліконденсації, коксування); відбувається стабілізація бензольного кільця після розриву С–С зв'язків з карбоксильною групою. Під час проведення процесу можуть утворюватися газоподібні (CO , CH_4 , непрореагований H_2), рідкі (бензойна кислота, фенол, толуол, ксилоли, поліциклічні ароматичні вуглеводні (нафталін, антрацен) та H_2O) та тверді (кокс – продукт полімеризації ароматичних радикалів на каталізаторі) побічні продукти.

Отримати толуол з ТФК можна шляхом її каталітичного гідрогенізу, який реалізується за наступною схемою:



Перетворення ТФК на толуол відбувається не прямим «разовим» відщепленням обох карбоксильних груп, а через послідовність кількох реакцій – спочатку декарбоксілювання до бензойної кислоти, а потім гідродекарбоксілювання/гідрогенізу з утворенням метильної групи. Якщо процес зупинити на проміжній стадії, можна отримати бензиловий спирт або толуїлову кислоту. Побічними продуктами реакції виступають продукти декарбоксілювання (бензол, толуол, ксилоли), CO , CH_4 , $\text{C}_2\text{--C}_4$ вуглеводні, тверді олігомери (кокс). Також, під час реакції значна частина кисню виходить у вигляді CO_2 , що зумовлює необхідність розробки систем його утилізації або використання в інших виробництвах (синтез-газ тощо).

Отримати ксилоли з ТФК можна також шляхом її каталітичного гідрогенізу, який реалізується за наступною схемою:



Перетворення ТФК на ксилоли також відбувається у кілька стадій, і тут важливу роль відіграють декарбоксілювання та алкілювання ароматичного кільця на кислотних каталізаторах. Першою стадією виступає декарбоксілювання – відщеплення CO_2 на кислотних вузлах каталізатору з утворенням карбоксилатного комплексу. Друга стадія – формування метильних груп через протонування на кислотному центрі та утворення карбенієвого йону – CH_3^+ . Третя стадія – електрофільне ароматичне заміщення (EAS) – CH_3^+ атакує ароматичне кільце бензолу/толуолу з утворенням σ -комплексу та подальшим відновленням ароматичності з утворенням кси-

лолу. При проведенні реакції можливе закоксування каталізатора – утворення важких олігомерів/сажі на каталізаторі при високих температурах, що впливає на втрату активності каталізатора та зумовлює необхідність проведення його регенерації. Також, завдяки реакціям ізомеризації ароматичних вуглеводнів можливе утворення суміші о-/m-/p-ксилолів, але переважно буде утворюватися p-ксилол. Під час реакції утворюються побічні гази (CO , CO_2 , CH_4 , легкі $\text{C}_2\text{--C}_4$), які потребують своєї утилізації. Вихід ароматичних вуглеводнів, отриманих з ТФК за рівняннями (2-4), буде суттєво залежати від селективності каталізатору (див. табл. 1) та умов проведення реакції.

Таблиця 1

Вихід ароматичних вуглеводнів в залежності від селективності каталізатору

Селективність процесу (S), %	Вихід для ароматичних вуглеводнів, кг/т ТФК		
	Бензол	Толуол	Ксилоли
30	141,06	166,50	191,80
50	235,10	277,50	319,70
60	317,89	333,00	383,60
75	397,36	416,25	479,50
90	476,83	499,50	575,40
100	529,81	555,00	639,30



Рис. 2 Схема отримання бензолу з ТФК

Отже, на підставі інформації, що викладена вище, пропонуємо схеми (див. рис. 2-3) виробництва ароматичних вуглеводнів з ТФК, отриманої при гідролізі РЕТ-відходів, які можуть бути реалізовані в умовах нафтопереробних та нафтохімічних підприємств.

Запропоновані схеми виробництва ароматичних вуглеводнів (див. рис. 2-3) повинні враховувати, що при

проведенні процесу виробництва бензолу та толуолу (див. реакції 2-3) утворюється значна кількість CO_2 . Так, при селективності на рівні 100 % за реакцією (2), утворюється 529.8 кг CO_2 / тону ТФК; за реакцією (3), утворюється 264.9 кг CO_2 / тону ТФК. Отже, при практичній реалізації запропонованих схем потрібно планувати системи збору/утилізації CO_2 .



Рис. 3 Схема отримання толуолу та ксилолів з ТФК

Закоксування каталізатора і утворення канцерогенних ароматичних вуглеводнів потребують використання фільтраційного обладнання та здійснення безперервного моніторингу викидів, що утворюються. Підвищені температури і газові суміші (CO, H₂) також потребують дотримання жорстких вимог з пожежної безпеки. На собівартість ароматичних вуглеводнів, отриманих за схемами (див. рис. 2-3), буде впливати не тільки вартість сировини та витрата енергоносіїв, а й

вартість H₂, регенерації каталізатора, очищення продуктів та утилізації побічних газів/коксу.

Основні заходи з підвищення практичного виходу ароматичних вуглеводнів, отриманих при переробці ТФК, які можна реалізувати в умовах діючих підприємств нафтопереробної та нафтохімічної галузей промисловості України, представлено у вигляді структурної блок-схеми (див. рис. 4).

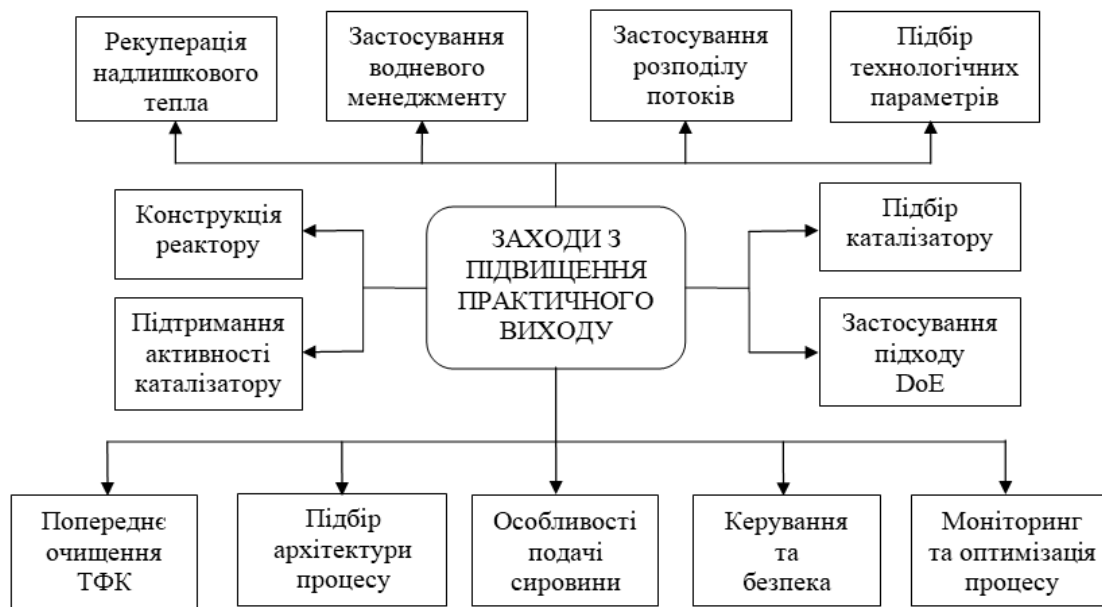


Рис. 4 Основні заходи з підвищення практичного виходу ароматичних вуглеводнів

Підбір каталізатора. У випадку отримання бензолу необхідно підбирати каталізатор з високою активністю декарбоксілювання і малою здатністю до утворення побічних продуктів. Зазначимо, що каталізатор Ni_2P (на SiO_2 або Al_2O_3) вважається одним з найперспективніших для цього процесу, оскільки характеризується високою активністю у деоксигенації та кращою термостабільністю [27]. Для отримання ксилолів найбільш ефективними вважаються каталізатори MoP , CoMoS (сульфідні), але вони потребують сірчистого середовища та можуть сприяти утворенню коксу [28, 29]. Каталізатори Pd/C , Ru/C вважаються досить активними [30], будуть сприяти високому виходу толуолу, але вартісними у порівнянні з іншими каталізаторами. Також, при їх застосуванні виникає ризик гідрування ароматичного кільця при жорстких умовах процесу. Для отримання р-ксилолу / регулювання ізомерів доцільно використовувати кислотні цеоліти (ZSM-5 , Beta) або shape-selective збалансовані каталізатори (metal + zeolite). Застосування біфункціональних каталізаторів, які поєднують у собі металеву (для HDO, декарбоксілювання) та кислотну функції (цеоліт для алкілювання / ізомеризації) дає можливість направити реакцію в напрямку утворення ксилолів. Найбільш ефективною каталізаторною системою в цьому випадку може вважатися бікаталітична композиція ($\text{Ni}_2\text{P} + \text{ZSM-5}$).

Конструкція реактору. Реактор для отримання ароматичних вуглеводнів із ТФК має специфічні конструктивні особливості, бо процеси йдуть за високих температур, з виділенням газоподібних продуктів та CO_2 . Найчастіше для декарбоксілювання та парофазного крекінгу використовують трубчастий реактор з нерухомим каталізатором. Реактор з псевдозрідженим шаром використовується при каталітичному риформінгу або піролізі, коли потрібне інтенсивне перемішування. Також, для невеликих виробництв можна використовувати автоклав періодичної дії. Корпус реактору виготовляють з жаростійкої сталі (наприклад, 12X18H10T, Inconel) та футерують вогнетривами. Каталізатор завантажують у спеціальні трубки або корзини. Сировина подається у реактор у пари або парогазову суміш. При подачі сировини у реактор необхідно забезпечувати рівномірне розподілення по перерізу реактора, щоб уникнути перегріву.

Підбір технологічних параметрів. Процес декарбоксілювання ТФК, спрямований на утворення бензолу, протікає в температурних межах 350–550 °C при атмосферному тиску або при невеликому надлишковому тиску. Так, при використанні ZnO процес ефективно протікає при температурі близько 550 °C. Отримання толуолу з ТФК при використанні каталізатору Ni_2P протікає при помірних температурах 300–450 °C та тисках 3–10 МПа в присутності H_2 . Утворення ксилолів проходить при температурах 240–330 °C, та тисках 3–7

МПа. Декарбоксілювання ТФК часто проводять у газовій/піролітичній фазі при погодинній об'ємній швидкості газової фази на рівні $1 \times 10^3 - 1 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ і більше. Погодинна об'ємна швидкість рідини в процесі гідрогенлізу знаходиться в межах $0,1-2,0 \text{ h}^{-1}$ в залежності від активності каталізатора. Ізомеризація / трансалкілювання для ксилолів протікає при температурах 250–450 °C й атмосферному або помірному тиску. Алкілювання з метанолом / DME часто здійснюється при температурах 350–450 °C.

Підбір архітектури процесу. Для отримання бензолу або толуолу та ксилолу використовують одноступінчастий процес – декарбоксілювання або гідрогенізація. Основною перевагою процесу одноступінчастого процесу вважається прямий шлях утворення цільових продуктів та їх вищий вихід. До суттєвих недоліків можна віднести потребу у H_2 . Отримання ксилолів може проходити за двоступеневою схемою, яка дозволяє здійснювати кращий контроль виробництва. На першій ступені, як вже відзначалося раніше, відбувається декарбоксілювання/гідроліз ТФК при каталізі $\text{ZnO/Ni}_2\text{P}$, а отримана суміш ароматичних вуглеводнів (бензол/толуол) фракціонується. Далі толуол піддається алкілюванню/ізомеризації на кислотному каталізаторі (ZSM-5) з метанолом чи DME як метильним донором. Основною перевагою двоступінчастого процесу виступає можливість регулювання ізомерного складу ксилолів завдяки підбору певного типу цеолітного каталізатору.

Підтримання активності каталізатору. Під час здійснення процесу для розкладання деяких важких речовин та зниження імовірності утворення важких смол необхідно в систему, в невеликих кількостях, додавати пар (steam co-feed). Також, для підвищення активності каталізатору, необхідно забезпечувати його регенерацію шляхом періодичного спалювання коксу на поверхні при контрольованих умовах з подальшим відновленням (завдяки H_2). За можливістю необхідно проводити процес при нижчих температурах та підвищеному тиску – це, у свою чергу, дозволяє зменшити полімеризаційні процеси на поверхні каталізатору.

Попереднє очищення ТФК перед переробкою в ароматичні вуглеводні є критично важливим, бо навіть незначні домішки можуть: погіршувати вихід цільового продукту. Домішки, як-от ізофталева кислота, 4-карбоксібензальдегід (4-CBA), барвники та залишки каталізаторів зменшують селективність декарбоксілювання; каталітичні системи (Pd , Pt , Ni) особливо чутливі до сірки, хлорорганічних та азотовмісних домішок; залишки металів (Co , Mn , V) з етапу окиснення ксилолу осаджуються на поверхні каталізатора і знижують його активність; органічні барвники або важкі полімерні фракції сприяють закоксуванню пор цеолітів чи оксидних носіїв; нерозчинні домішки та механіч-

ні частки здатні забивати трубопроводи і теплообмінники, викликати ерозію насосів; солі та зола викликають відкладення у реакторі. Рекомендовані методи

очищення ТФК, які доцільно застосовувати при її переробці в ароматичні вуглеводні, представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Рекомендовані методи очищення ТФК

Етап очищення	Мета очищення	Метод очищення
Видалення нерозчинних часток	Усунення механічних домішок	Фільтрація через тканинні або мембранні фільтри
Деколонізація	Зменшення вмісту хромофорних сполук	Адсорбція на активованому вугіллі або Al_2O_3
Видалення 4-СВА та ізомерів	Підвищення хімічної чистоти	Кристалізація з гарячої води або метанолу
Видалення залишків металів	Захист каталізатора	Іонообмінні смоли або хелатні реагенти
Сушіння	Запобігання гідролітичним реакціям	Вакуумне сушіння при 110–130 °С

Особливості подачі сировини. У тих випадках, коли для виробництва надходить ТФК у твердому стані, виникає проблема переводу її у рідкий стан. В цих випадках необхідно використовувати розчинники – інертні вуглеводні (n-decane, dodecane) або висококиплячі ароматичні розчинники. Використання розчинників полегшує контакт сировини з каталізатором. Слід відзначити, що біфазні режими (розчинник + тверда ТФК) або попереднє розплавлення/розчинення (під тиском) поліпшують масообмін.

Водневий менеджмент полягає в економії H_2 , який використовується у процесі. Для цього використовується рециклінг H_2 – компресія і повернення непрореагованого H_2 у реактор. Для економії H_2 в якості тимчасового H -донору при гідруванні можна використовувати ізопропанол. Слід враховувати і той факт, що занадто багато H_2 може викликати надмірне гідрування ароматичних вуглеводнів до нафтоених вуглеводнів.

Застосування розподілу потоків. Для підвищення ефективності виробництва необхідно застосовувати рециклінг важчих фракцій шляхом їх повернення до реактору для повторної обробки. Забезпеченню рециклінгу важчих фракцій сприяє мультиступенева дистиляція/адсорбційна сепарація, яка відокремлює толуол/ксилоли від важчих/легших фракцій. Швидке охолодження і десорбція потоків після реактора зменшує подальші побічні реакції в гарячих потоках.

Рекуперация надлишкового тепла базується на поверненні та повторному використанні теплової енергії в процесі виробництва ароматичних вуглеводнів для забезпечення технологічних чи енергетичних потреб. Основні джерела надлишкового тепла та напрями його використання на установках виробництва ароматичних вуглеводнів із ТФК представлено на рис. 5-6.

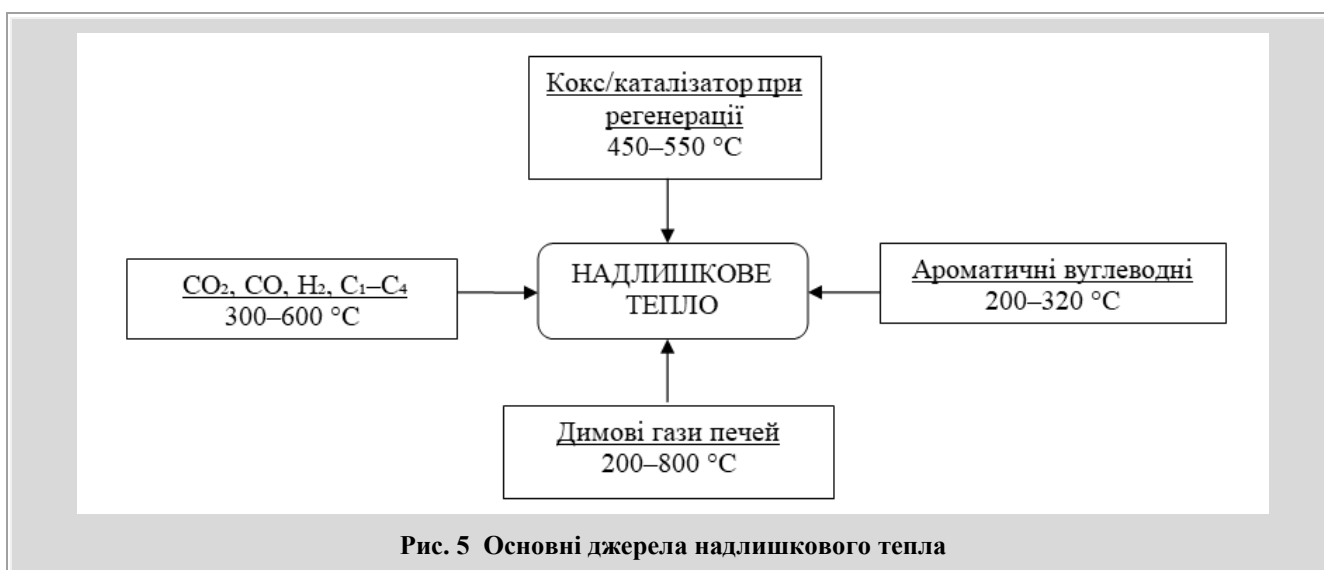


Рис. 5 Основні джерела надлишкового тепла



Рис. 6 Напрями використання надлишкового тепла

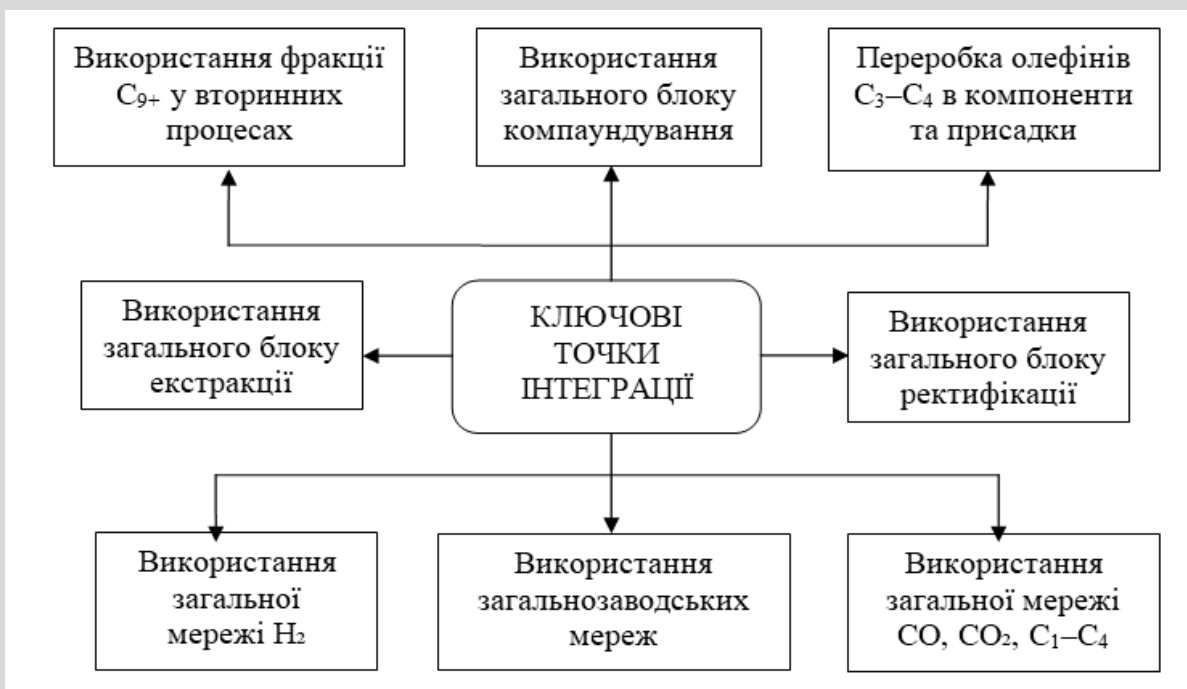


Рис. 7 Ключові точки інтеграції виробництва ароматичних вуглеводнів з ТФК до виробництва автомобільних бензинів на НПЗ

Застосування підходу DoE (Design of Experiments). У контексті переробки терефталевої кислоти в ароматичні вуглеводні DoE, як системний підхід до планування та проведення експериментальних досліджень, використовується для оптимального підбору каталізаторів, умов реакції та забезпечення відповідної якості

продуктів. Підхід DoE дозволяє визначити вплив окремого параметра, оцінити взаємодію між факторами, знайти оптимальні умови процесу [31]. До числа основних переваг можна віднести економію часу та ресурсів, можливість виявити взаємодії факторів, які неочевидні при однофакторних дослідженнях, створити кіль-

кісні моделі процесу, що дозволяють прогнозувати результати при нових умовах, підвищити відтворюваність та точність даних, отриманих під час проведення експериментальних досліджень.

Керування та безпека. Необхідно здійснювати постійний контроль кислотної точки роси димових/CO₂-багатих газів для уникнення конденсації H₂SO₄/HNO₃. Для цього треба підтримувати задані температурні режими, використовувати дренажні системи та корозійностійкі матеріали. Враховуючи можливість виникнення водневої корозії необхідно здійснювати вибір відповідних сталей, перевірку водневої крихкості, детектування витоків. Також, необхідно використовувати компенсатори термодформацій, автоматизовані системи контролю (АСУ ТП) для підтримки безпечного режиму, локальну витяжну вентиляцію у зонах завантаження ТФК та роботи з ароматичними вуглеводнями, повітряні фільтри для зменшення концентрації пилу та випарів, контури охолодження для запобігання перегріву і термічному розкладу, системи автоматичного пожежогасіння, вибухозахищеного обладнання в зонах з пилом та легкозаймистими випарами. *Керування та безпека.* Необхідно здійснювати постійний контроль кислотної точки роси димових/CO₂-багатих газів для уникнення конденсації H₂SO₄/HNO₃. Для цього треба підтримувати задані температурні режими, використовувати дренажні системи та корозійностійкі матеріали. Враховуючи можливість виникнення водневої корозії необхідно здійснювати вибір відповідних сталей, перевірку водневої крихкості, детектування витоків. Також, необхідно використовувати компенсатори термодформацій, автоматизовані системи контролю (АСУ ТП) для підтримки безпечного режиму, локальну витяжну вентиляцію у зонах завантаження ТФК та роботи з ароматичними вуглеводнями, повітряні фільтри для зменшення концентрації пилу та випарів, контури охолодження для запобігання перегріву і термічному розкладу, системи автоматичного пожежогасіння, вибухозахищеного обладнання в зонах з пилом та легкозаймистими випарами.

Ключові точки інтеграції виробництва ароматичних вуглеводнів з ТФК до виробництва автомобільних бензинів на НПЗ представимо у вигляді структурної блок-схеми, наведеної на рис. 7.

Використання загальної мережі H₂ полягає в під'єднанні реакторного блоку установки до PSA/SMR/риформінгової мережі водню, застосування системи рекуператії H₂ з реакторного газу через PSA та рецикл у реактор.

Використання загальної мережі CO, CO₂, C₁–C₄ для збору після сепарації продуктів з подальшим спрямуванням на установки амінової очистки (видалення CO₂/H₂S). Далі очищені гази використовуються у якості паливного газу для забезпечення загального процесу

виробництва автомобільного бензину на НПЗ тепловою енергією.

Використання загального блоку екстракції, в якому відбувається розділення ароматичних вуглеводнів полярним розчинником (сульфолановий метод) [32]. При цьому, сировина – фракція C₆–C₉ – проходить стадію деаерації та контактує з розчинником. Процес протікає за наступних умов: температура – 40–110 °C (екстракція/десорбція); тиск 0,1–0,5 МПа; витрата розчинника – 1,5–3,0 мас. частки на 1 мас. частку сировини (залежно від вмісту ароматичних вуглеводнів). Під час екстракції утворюються два матеріальних потоки: рафінат (деароматизований продукт), який надходить безпосередньо до блоку компаундування або на установку ізомеризацію, а далі до блоку компаундування; екстракт (суміш ароматичних вуглеводнів і розчинника), який надходить на ступінь випаровування розчинника з суміші та подальшої його регенерації. Використовуючи блок екстракції, можна досягти вилучення бензолу/толуолу/ксилолів на рівні 97–99 %. Чистота продуктів після відгонки розчинника складає для бензолу – 99,9 %, для толуолу – 99,8 %, для ксилолів – 99,5 %.

Перевагами процесу слід вважати високу селективність, низькі енерговитрати у порівнянні з повною дистиляцією, гнучкість щодо складу сировини. Недоліками процесу є керування циркуляцією розчинника, деградація/втрати (ppm рівень у продуктах), вимоги до матеріалів (корозія, герметичність). Даний процес розділення є ефективним при середньому/високому вмісті ароматичних вуглеводнів у сировині, коли потрібна хімічна чистота отриманих продуктів при мінімальних витратах енергії.

Використання загального блоку ректифікації передбачає розділення ароматичних вуглеводнів за рахунок їх нагрівання до температур кипіння, розділення в колонному обладнанні без використання розчинника. Метод характеризується більшими витратами енергії, ніж екстрактивне розділення, а чистота отриманих продуктів доходить до 99,5 %. Перевагами методу можна вважати простоту реалізації (без використання розчинників), менші ризики пожежо- та вибухонебезпеки, легше інтегрування у наявне заводське обладнання. Недоліками є високе теплове навантаження (парі/рефлюкс), великі апарати, чутливість до коливань складу сировини. Даний процес розділення є ефективним при низькому вмісті ароматичних вуглеводнів у сировині (економічність екстракції падає), або коли вже є резерв по парі/конденсаторам і є досвід експлуатації великих колон.

Переробка олефінів C₃–C₄ в компоненти та присадки. Одним із напрямків такої переробки є отримання алкілату, яке відбувається з використанням каталізаторів (HF або H₂SO₄) та протікає у присутності ізобутану у реакторі [33]. Алкілат – це антидетонаційний компонент бензинів (RON ~92–98). Взаємодія з іншими бло-

ками НПЗ полягає у сумісному використанні в якості сировини олефінів C_3 – C_4 , які утворюються як при переробці ТФК, так і при переробці нафтових залишків на установках каталітичного крекінгу (FCC) та піролізу/термічного крекінгу.

Іншим напрямком переробки виступає отримання метил-третбутилового (МТБЕ) та етил-третбутилового (ЕТБЕ) ефірів – оксигенатних присадок до високооктанових автомобільних бензинів, шляхом алькохолізу з метанолом (CH_3OH) та етанолом (C_2H_5OH). Каталізаторами процесу виступають кислотні іонообмінні смоли або рідкі кислоти (наприклад, H_2SO_4 , якщо промисловий старий варіант). Сучасні установки зазвичай використовують тверді катіонні смоли.

Використання загального блоку компаундування. Потіки толуолу та частини ксилолів, отриманих при переробці ТФК, разом з потоками гідроочищених алканових фракцій, алкілату, ізомерізату, каталізату, риформату та присадок надходять до системи автоматичного компаундування товарного бензину.

Використання фракції C_{9+} у вторинних процесах. Важку фракцію C_{9+} , яка представляє собою суміш ку-

менів (ізопропілбензол), метилксиліолів (C_9 – C_{10}) та інших важких ароматичних сполук (етилбензоли, пропілбензоли та діароматичні вуглеводні) [34] слід використовувати в якості сировини для гідрокрекінгу або каталітичного крекінгу, спрямованого на отримання високооктанового компоненту автомобільного бензину. Важливість C_{9+} у переробці ТФК полягає в збільшенні виходу цінних продуктів – важчі ароматичні фракції йдуть у нафтохімічні блоки як сировина для розчинників, полімерів або спеціальних бензинових компонентів.

Використання загальнозаводських мереж дозволяє перенаправляти надлишок матеріальних потоків на ділянки виробництва, де вони потрібні. Такий підхід забезпечує оперативність у забезпеченні технологічного процесу виробництва автомобільного бензину. При цьому, також знижуються виробничі витрати, пов'язані з закупівлею та логістикою поставок енергоносіїв та витратних матеріалів, обладнання тощо. Найменування загальнозаводських мереж, їх призначення та типові точки підключення, наведені у табл. 3.

Таблиця 3

Найменування загальнозаводських мереж для підключення

Мережа підключення	Призначення	Типові точки підключення
Пара (HP/MP/LP)	Нагрівники, ребойлери колон, парострипери	Колони стабілізації/дистиляції, стріпер розчинника
Конденсат	Повернення тепла/води	Конденсатозбірники, повернення на ЦТП
Охолоджуюча вода	Конденсатори, теплообмінники	Усі конденсатори після колон, охолодження газу
Холодна вода/чилери	Глибоке охолодження розчинника/екстракту	Холодильники екстрактора/десорбера
Електроенергія (6–35 кВ / 0.4 кВ)	Насоси, контрольно-вимірювальні прилади і автоматика, компресори	Головний розподільний пункт /мотокомандні станції, UPS для контрольно-вимірювальні прилади і автоматика
Паливний газ	Печі підігріву, факел-пілот	Пальники печей, резерв
Азот (N_2)	Інертизація, опресування, вибірка	Реактор, ємності розчинника, факельна система
Стиснене повітря (IA/PA)	Пневмоприводи, інструмент	Клапани, контрольно-вимірювальні прилади і автоматика, продувки
Вакуум (за наявності)	Вакуум-дистиляція/сушіння ТФК	Вакуум-насоси, ежектори

Інтегрування технології переробки ПЕТ-відходів в ароматичні вуглеводні дозволяє підвищувати стійкість до детонації автомобільних бензинів, які виробляються в умовах НПЗ, здійснити ефективне використання відходів та побічних потоків, оптимізувати собівартість продукції, знизити енергетичні та матеріальні витрати, підвищити гнучкість виробництва.

Висновки

1. Обґрунтовано актуальність та перспективність переробки ПЕТ-відходів у напрямку отримання ароматичних вуглеводнів, які сьогодні виступають як основними антидетонаційними компонентами автомобільних бензинів, так і сировиною для виробництва широкого спектру присадок. Зазначена переробка поєднує в собі первинний гідроліз ПЕТ-відходів з утворенням тереф-

талевої кислоти і етиленгліколю та її подальше каталітичне декарбоксілювання (для отримання бензолу) або каталітичний гідрогеноліз (для отримання толуолу та ксилолів).

2. Запропоновано принципові схеми виробництва ароматичних вуглеводнів з терефталевої кислоти, які можуть бути реалізовані в умовах нафтопереробних та нафтохімічних підприємств і поєднують у собі наступні технологічні стадії: підготовка терефталевої кислоти (сушка та видалення домішок); безпосередня її переробка; регенерація каталізатору (спалювання коксу); розділення отриманих продуктів (гази – H_2 і CO_2 та рідини – бензол, толуол, ксилоли тощо).

3. Проаналізовані основні заходи з підвищення практичного виходу ароматичних вуглеводнів, отриманих при переробці терефталевої кислоти, які можна реалізувати в умовах діючих підприємств нафтопереробної та нафтохімічної галузей промисловості України та до яких відносяться: підбір каталізатора; конструкція реактору; підбір технологічних параметрів; підбір архітектури процесу; підтримання активності каталізатору; попереднє очищення сировини; особливості подачі сировини; водневий менеджмент; застосування розподілу потоків; рекуперація надлишкового тепла; моніторинг та оптимізація процесу; застосування підходу DoE (Design of Experiments); керування та безпека.

4. Визначено ключові точки інтеграції процесу переробки ПЕТ-відходів в ароматичні вуглеводні у існуюче виробництво бензинів в рамках нафтопереробних заводів (НПЗ): використання загальної мережі для збору та транспортування газів (H_2 , CO , CO_2 , C_1 – C_4); використання загального блоку екстракції і ректифікації продуктів, а також блоку компаундування товарних бензинів; використання фракції C_{9+} у вторинних термокаталітичних процесах (гідрокрекінг та каталітичний крекінг); використання загальнозаводських мереж.

5. Переробка ПЕТ-відходів в ароматичні вуглеводні – компоненти автомобільних бензинів до деякої міри компенсує втрати вітчизняних нафтохімічних та коксохімічних промислових потужностей в наслідок збройної агресії; сприяє зменшенню залежності від імпортованої вуглеводневої сировини; формує основи для розвитку циркулярної економіки; створює умови для функціонування «зелених» НПЗ (інтеграція переробки полімерних відходів у паливні потоки може стати аргументом для екологічних інвестицій); диверсифікує виробництво продуктів для органічного синтезу (наприклад, бензол/р-ксилол можна використовувати для виробництва нових полімерів); поліпшує екологічну ситуацію.

Бібліографічний список

1. Elehinafe, F. B. (2021). Waste polyethylene terephthalate packaging materials in developing countries – Sources, adverse effects, and management. *Journal of Eco-*

logical Engineering, 22(1), 135–142. <https://doi.org/10.12912/27197050/132222>

2. Alaraby, M., Abass, D., Velázquez, A., et al. (2025). Occurrence, analysis, and toxicity of polyethylene terephthalate microplastics: A review. *Environmental Chemistry Letters*, 23, 1025–1059. <https://doi.org/10.1007/s10311-025-01841-8>

3. Andreasi Bassi, S., Tonini, D., Saveyn, H., & Astrup, T. F. (2022). Environmental and socioeconomic impacts of poly(ethylene terephthalate) (PET) packaging management strategies in the EU. *Environmental Science & Technology*, 56(1), 501–511. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c00761>

4. Jovanovic, A., Бугарчић, М., Petrović, M., & Pejić, J. (2025). The global market of PET production: From origins to recycling. *Metallurgical and Materials Data*, 2(4), 113–118. <https://doi.org/10.30544/MMD46>

5. Duan, C., Wang, Z., Zhou, B., & Yao, X. (2024). Global polyethylene terephthalate (PET) plastic supply chain resource metabolism efficiency and carbon emissions co-reduction strategies. *Sustainability*, 16(10), 3926. <https://doi.org/10.3390/su16103926>

6. Avasthi, K., Bohre, A., Teržan, J., Jerman, I., Kovač, J., & Likozar, B. (2021). Single step production of styrene from benzene by alkenylation over palladium-anchored thermal defect rich graphitic carbon nitride catalyst. *Molecular Catalysis*, 514, 111844. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111844>

7. Fadzil, N. A. M., Rahim, M. H. A., & Maniam, G. P. (2014). A brief review of para-xylene oxidation to terephthalic acid as a model of primary C–H bond activation. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(10), 1641–1652. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60193-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60193-5)

8. Lashkar, V. T., Minhas, G., Fisher, G., et al. (2023). Production of greener styrene-butadiene rubber (SBR) composites through partial substitution of carbon black with bi-modal cellulose fibers. *Cellulose*, 30, 9485–9499. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05463-7>

9. Mohanty, S., & Gupta, V. K. (2023). Polybutadiene rubber. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (pp. 1–20). <https://doi.org/10.1002/0471238961.1615122508011201.a01.pub2>

10. Berdnikova, P., Zhizhina, E. G., & Pai, Z. P. (2021). Phenol-formaldehyde resins: Properties, fields of application, and methods of synthesis. *Catalysis in Industry*, 13(2), 119–124. <https://doi.org/10.1134/S2070050421020033>

11. Demirpolat, A. B., & Aydoğmuş, E. (2023). Development of composite materials from phenol formaldehyde resins and evaluation of their uses. *International Journal of Advanced Natural Sciences and Engineering Researches*, 7, 158–162. <https://doi.org/10.59287/ijanser.2023.7.4.643>

12. Alegbe, E. O., & Uthman, T. (2024). A review of history, properties, classification, applications and chal-

- lenges of natural and synthetic dyes. *Heliyon*, 10(13), e33646. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e33646>
13. Wang, F., Wang, L., Cai, X., & Sun, Y. (2012). Synthesis of branched azo dyes based on benzene sulphonamide intermediates and their spectral properties. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 128(6), 425–433. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2012.00395.x>
14. Trotsenko, O., Grigorov, A., Nazarov, V., & Nahliuk, M. (2022). Modern trends in the use of additives in fuel and oil materials (overview). *Petroleum and Coal*, 64(3), 714–724. https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2022/10/PC-X_Trotsenko_206.pdf
15. Kabatc, J., Jurek, K., Czech, Z., & Kowalczyk, A. (2015). Xylene-1,4-bis(4-(p-pyrrolidinostyryl) benzothiazolium borate salt as new functional dye. *Dyes and Pigments*, 114, 144–145. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.10.023>
16. Turaev, K. K., & Nabiev, D. A. (2023). New pigments based on terephthalic acid: Synthesis and properties. *Multidisciplinary Journal of Science and Technology*, 3(1), 134–238. <https://mjstjournal.com/index.php/mjst/article/view/81>
17. Doğan, M. S., & Celik, H. (2023). Organic compounds containing aromatic structure used in pharmaceutical production. *Journal of Biochemical Technology*, 14(2), 102–111. <https://doi.org/10.51847/lwvtXbfdou>
18. Matys, Z., Powała, D., & Orzechowski, A. (2016). Badania nad zastąpieniem toluenu onitrotoluenem w przemysłowej metodzie otrzymywania trotylu. *CHEMIK*, 70(3), 158–160. <https://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element/baztech-1ce31a5a-2246-4357-9110-2d092c4655f4>
19. Kobrakov, K. I., Kuznetsov, D., Ruchkina, A. G., & Sharpar, N. M. (2019). Synthesis and properties of azo compounds based on nitroanilines - 2,4,6-trinitrotoluene derivatives and 1,3,5-trinitrobenzene. *Chemical Engineering*, 20(10), 440–444. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2019-20-10-440-444>
20. Cruz, S. L., Rivera-García, M. T., & Woodward, J. J. (2014). Review of toluene action: Clinical evidence, animal studies and molecular targets. *Journal of Drug and Alcohol Research*, 3, 235840. <https://doi.org/10.4303/jdar/235840>
21. Kandiyala, R., Raghavendra, S. P. C., & Rajasekharan, S. T. (2010). Xylene: An overview of its health hazards and preventive measures. *Journal of Oral and Maxillofacial Pathology*, 14(1), 1–5. <https://doi.org/10.4103/0973-029X.64299>
22. Yang, J., Roth, P., Durbin, T., & Karavalakis, G. (2019). Impacts of gasoline aromatic and ethanol levels on the emissions from GDI vehicles: Part 1. Influence on regulated and gaseous toxic pollutants. *Fuel*, 252, 799–811. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.143>
23. Jin, H., Yuan, W., Li, W., Yang, J., Zhou, Z., Zhao, L., Li, Y., & Qi, F. (2023). Combustion chemistry of aromatic hydrocarbons. *Progress in Energy and Combustion Science*, 96, 101076. <https://doi.org/10.1016/j.pecc.2023.101076>
24. Mamytov, K. Z., Beisenbayev, O. K., Shvets, V. F., & Syrmanova, K. K. (2012). The multifunctional automobile gasoline additive on the basis of amino-aromatic hydrocarbons and oxygen-containing compounds. *Eurasian ChemTech Journal*, 14, 249–252. <https://doi.org/10.18321/ectj121>
25. Slear, W., Testa, A., Reasons, K., Guirguis, P., Savage, P. E., & Pester, C. W. (2024). Fast hydrolysis for chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET). *RSC Sustainability*, 2, 1508–1514. <https://doi.org/10.1039/D4SU00034J>
26. Ma, S. M., Pereira, P., Pester, C. W., Savage, P. E., Bakshi, B. R., & Lin, L.-C. (2025). Understanding PET hydrolysis via reactive molecular dynamics simulation and experimental investigation. *Journal of Physical Chemistry B*, 129(26), 6594–6603. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c03080>
27. Zhou, W., Xin, H., Yang, H., Du, X., Yang, R., Li, D., & Hu, C. (2018). The deoxygenation pathways of palmitic acid into hydrocarbons on silica-supported Ni12P5 and Ni2P catalysts. *Catalysts*, 8(4), 153. <https://doi.org/10.3390/catal8040153>
28. Valle, E., Duyar, M. S., Snider, J. L., Regli, S. K., Ronning, M., Gallo, A., & Jaramillo, T. F. (2022). In situ studies of the formation of MoP catalysts and their structure under reaction conditions for higher alcohol synthesis: The role of promoters and mesoporous supports. *Physical Chemistry C*, 126(12), 5575–5583. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00837>
29. Garcia de Castro, R., Devers, E., Digne, M., Lamic-Humblot, A.-F., Pirngruber, G. D., & Carrier, X. (2021). Surface-dependent activity of model CoMoS hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, 403, 16–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.01.026>
30. Solanki, B. S., & Rode, C. V. (2019). Selective hydrogenolysis of 5-(hydroxymethyl)furfural over Pd/C catalyst to 2,5-dimethylfuran. *Journal of Saudi Chemical Society*, 23(4), 439–451. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.08.009>
31. Tanco, M., Viles, E., Ilzarbe, L., & Alvarez, M. J. (2009). Implementation of design of experiments projects in industry. *Applied Stochastic Models in Business and Industry*, 25(4), 478–505. <https://doi.org/10.1002/asmb.779>
32. Yao, C., Hou, Y., Ren, S., Wu, W., & Liu, H. (2019). Selective extraction of aromatics from aliphatics using dicationic ionic liquid-solvent composite extractants. *Journal of Molecular Liquids*, 291, 111267. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111267>
33. Albright, L. F. (2003). Alkylation of isobutane with C3–C5 olefins to produce high-quality gasolines: Physicochemical sequence of events. *Industrial & Engineering*

Chemistry Research, 42(19), 4283–4289.
<https://doi.org/10.1021/ie0303294>

34. Subtelnyy, R. O., Zhuravskiy, Y. V., & Dzinyak, B. O. (2023). Suspension oligomerization of C9 hydrocarbon

fraction initiated by aliphatic n-substituted aminoperoxides. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 4, 105–112.
<https://doi.org/10.32434/0321-4095-2023-149-4-105-112>

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-1-32-44

Specialty G1(161). U.D.C.: 678.06:662.754

PROCESSING OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE WASTE INTO AROMATIC COMPOUNDS – COMPONENTS OF AUTOMOTIVE GASOLINES

© K.V. Shevchenko¹, A.B. Grigorov²

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, 61002, Kharkiv, 2 Kirpichova St., Ukraine

¹ Shevchenko Kyrylo Volodymyrovych, Ph.D. in Technical Sciences, Doctoral Student of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies (TPNG and TP), ORCID: 0000-0002-4819-4663, Scopus ID: 57221911422, e-mail: drekstar2007@gmail.com

² Andriy Borisovich Grigorov, Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of TPNG and TP, ORCID: 0000-0001-5370-7016, Scopus ID: 55894206900, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

The study is devoted to solving the problem of expanding production of aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylenes, etc.), which are of strategic importance for the domestic economy. This is of particular importance given that the main Ukrainian producers of these substances – the petrochemical and coke industries – suffered significant losses as a result of armed aggression. The article examines the prospects for processing PET waste into components of automotive gasoline – namely aromatic hydrocarbons. At present, PET waste is among the most abundant polymer wastes. PET waste is generated at all stages of the product life cycle, from production to consumption and disposal. Such waste is characterized by high resistance to biodegradation and therefore can cause significant negative environmental impacts. At the same time, PET waste serves as a source of valuable feedstock for chemical recycling processes, which, in turn, makes it possible to obtain products of economic importance while simultaneously addressing the problem of hazardous waste accumulation.

The PET waste processing approach proposed in the article involves hydrolysis to obtain terephthalic acid as the target intermediate product, which can subsequently be converted – via catalytic decarboxylation and hydrogenolysis – into either benzene or toluene and xylenes. For the practical implementation of this technology, process flow schemes are proposed that integrate feedstock preparation, direct processing, catalyst regeneration, and product separation. The key factors for increasing the practical yield of target products and the effectiveness of their application under the conditions of operating oil refineries are analyzed.

Key integration points for the production of aromatic hydrocarbons from terephthalic acid into automotive gasoline production at refineries are identified. These integration points make it possible to increase refinery operational flexibility (by balancing petroleum and secondary sources of aromatics), reduce costs associated with crude oil procurement (through partial substitution with secondary feedstocks), generate additional revenue from PET waste utilization, improve the quality of commercial gasoline due to high knock resistance, and reduce the carbon footprint of gasoline production by decreasing the share of fossil feedstocks used in producing marketable products.

Keywords: automotive gasoline; PET waste; processing; aromatic hydrocarbons; gasoline components; additives; anti-knock properties; integration points.

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

Manuscript received 2026/02/18

Accepted for publication 2026/03/30

Published 2026/04/17

This article is licensed under a CC BY 4.0 license



Вуглехімічний журнал видається з 1993 р.

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

Друкується згідно з рекомендацією вченої ради ДП «УХІН»,
протокол № 1 від 30.03.2026 р.

Відповідальний за випуск Чешко Ф.Ф.

Набір тексту та макет Званчук-Малік В.Г.

Ціна договірна

Підписано до друку 17.04.2026 р. Формат 60×84/8.

Папір офсетний. Гарнітура Таймс. Друк офсетний.

Облік.-видавн. арк. 5,42. Умовн. друк. арк. 5,11. Наклад 150 прим. Зам. № 26-56

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