

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

Ministry of Education and Science of Ukraine
Lviv Polytechnic National University

IX МІЖНАРОДНА НАУКОВО-ТЕХНІЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ
«Поступ
в нафтогазопереробній
та нафтохімічній промисловості»

МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ

Львів, 14–18 травня 2018 р.

IX INTERNATIONAL SCIENTIFIC-TECHNICAL CONFERENCE

«Advance
in Petroleum and Gas Industry
and Petrochemistry»

PROCEEDINGS

Lviv, May 14–18, 2018

Львів
Видавництво Львівської політехніки
2018

УДК 665+665.761/765 (043.2)

П 42

Редакційна колегія:

М. Братичак (відповідальний редактор), Д. Белінські, С. Бойченко, В. Бростов, Й. Гапонюк, О. Гринишин, Р. Єзьорська, О. Мукбаніані, С. Пиш'єв, В. Скорохода, Т. Стержинські, О. Суберляк, Л. Ясінська-Вальц.

Editorial Board:

M. Bratychak (editor), D. Bielinski, S. Boichenko, W. Brostow, O. Grynshyn, J. Haponiuk, R. Jeziorska, O. Mukbaniani, S. Pyshyev, V. Skorokhoda, T. Sterzynski, O. Suberlyak, L. Jasinska-Walc

IX Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазо-переробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2018. – 500 с.
ISBN 978-966-941-170-9

До збірника увійшли тези доповідей IX науково-технічної конференції “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості” (APGIP-9). В них відображено сучасний стан та перспективи розвитку в галузі перероблення нафти та газу, мастильних матеріалів, вугле- та нафтохімії України й інших країн світу. У матеріалах доповідей, опублікованих у цьому збірнику, збережено оригінальний авторський стиль подання матеріалу, написанні формул хімічних сполук, рівнянь реакцій та пояснень до них.

УДК 665+665.761/765 (043.2)

This collection deals with the proceedings presented at the IX International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-9). The present state and developing prospects in the sphere of oil and gas processing and petrochemistry, lubrication materials and coal chemistry of Ukraine as well as other countries are represented in the proceedings. Original authors’ style including interpretation, formulae of chemical compounds, reaction schemes and explanations are preserved.

Відповідальний за випуск О. Гринишин.

ISBN 978-966-941-170-9

© Національний університет
“Львівська політехніка”, 2018

ПРОГРАМНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Голова

Бобало Ю. проф., ректор, Національний університет “Львівська політехніка”,
Україна

Співголови:

Братичак М. проф., Національний університет “Львівська політехніка”, Україна

Скорохода В. проф., Національний університет “Львівська політехніка”, Україна

Члени комітету:

Абаді М. проф., Університет Монпельє 2, Франція

Белінські Д. проф., Політехніка Лодзька, Польща

Бжезинські К. проф., Університет Бялостоку, Польща

Бойченко С. проф., Національний авіаційний університет, Україна

Бростов В. проф., Північно-Техаський університет, США

Воронов С. проф., Національний університет “Львівська політехніка”, Україна

Гапонюк Й. проф., Гданський технічний університет, Польща

Джумадилов Т. проф., Інститут хімічних наук, Казахстан

Єзьорська Р. проф., Інститут промислової хімії, Польща

Ковальов Є. проф., Український науково-дослідний вуглехімічний інститут,
Україна

Кулажинські М. проф., Політехніка Вроцлавська, Польща

Куявські В. проф., Технологічний університет Торуня, Польща

Лукас Е. проф., Федеральний університет Ріо-де-Жанейро, Бразилія

Мукбаніані О. проф., Тбіліський Державний університет, Грузія

Намеснік Я. проф., Гданський технічний університет, Польща

Пінчук С. проф., Національна металургійна академія, Україна

Піх З. проф., Національний університет “Львівська політехніка”, Україна

Плонська-Бжезинська М. проф., Університет Бялостоку, Польща

Савченко І. проф., Національний університет ім. Т.Г. Шевченка, Україна

Сніжко Л. проф., Дніпропетровський хіміко-технологічний інститут, Україна

Старовойт А. проф., “Укркокс”, Україна

Стержинські Т. проф., Політехніка Познанська, Польща

Суберляк О. проф., Національний університет “Львівська політехніка”, Україна

Томашевська Й. проф., Університет технології і наук у Бидгощі, Польща

Фіговський О. проф., R&D of Asteros, Ізраїль

Ціхановська М. проф., Інститут нафти і газу, Польща

Янік Х. проф., Гданський технічний університет, Польща;

Ясінська-Вальц Л. проф., Політехніка Гданська, Польща

SCIENTIFIC COMMITTEE

Chairman

Prof. Yu. Bobalo rector of Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Co-Chairmen:

Prof. M. Bratychak Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Prof. V. Skorokhoda Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Members:

Prof. M.J.M. Abadie University Montpellier 2, France

Prof. D. Bielinski Lodz University of Technology, Poland

Prof. S. Boichenko National Aviation University, Ukraine

Prof. W. Brostow University of North Texas, USA

Prof. K. Brzezinsky University of Bialystok, Poland

Prof. M. Ciechanowska Oil and Gas Institute, Poland

Prof. T. Dzumadilov Institute of Chemical Sciences, Kazakhstan

Prof. O. Figovsky Association of Israeli Inventors, Israel

Prof. J. Haponiuk Gdansk University of Technology, Poland

Prof. H. Janik Gdansk University of Technology, Poland

Prof. L. Jasinska-Walz Gdansk University of Technology, Poland

Prof. R. Jeziorska Institute of Industrial Chemistry, Poland

Prof. Ye. Kovalyov Ukrainian Scientific Institute of Coal, Ukraine

Prof. W. Kujawski Lodz University of Technology, Poland

Prof. M. Kulazynski Wroclaw University of Science and Technology, Poland

Prof. E. Lucas Federal University of Rio de Janeiro, Brazil

Prof. O. Mukbaniani Tbilisi State University, Georgia

Prof. Ja. Namiesnik Technical University of Gdansk, Poland

Prof. Z. Pikh Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Prof. S. Pinchuk National Academy of Metallurgy, Ukraine

Prof. M. Plonska-Brzezinska University of Bialystok, Poland

Prof. I. Savchenko Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine

Prof. L. Snizhko State Chemical-Technological University, Ukraine

Prof. A. Starovoit JSC "Ukrkoks", Ukraine

Prof. T. Sterzynski Poznan University of Technology, Poland

Prof. O. Suberlyak Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Prof. Jo. Tomaszewska Bydgoszcz University of Science and Technology, Poland

Prof. S. Voronov Lviv Polytechnic National University, Ukraine

СПОНСОРИ КОНФЕРЕНЦІЇ SPONSORS



НафтоГазМонтаж

Товариство з обмеженою відповідальністю

Р/р 26008286069001 в КРУ КБ "Приватбанк" м.Київ, МФО 321842, Код ЄДРПОУ 31462406
Інд.податковий Номер 314624010136, свідоцтво про реєстрацію платника ПДВ № 100054626

Україна, 08132, Київська область,
м. Вишневе, вул. Балукова, 23,
тел./факс: (044) 501-88-70
тел.сл.: (044) 239-13-08
тел.бухг.:(044) 502-90-90
e-mail: ngmp@ukr.net

Проектування та будівництво об'єктів нафтогазового комплексу





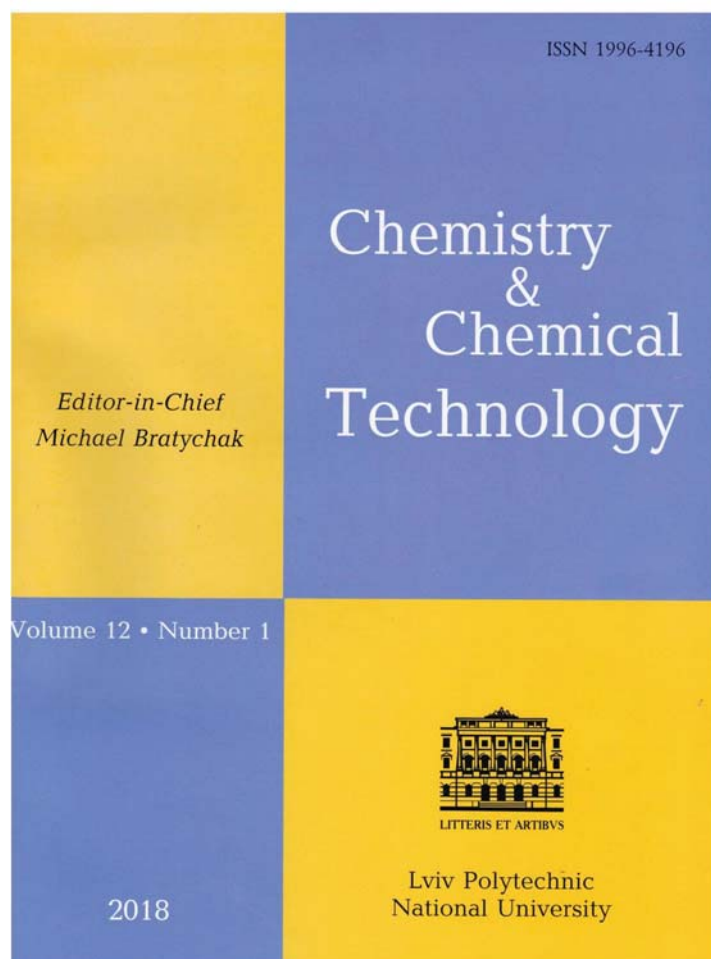
pa**chem**TECH paliwa
chemikalia
technologie



ІНФОРМАЦІЙНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ

INFORMATION SUPPORT

Науково-технічний журнал Chemistry & Chemical Technology





ПЛЕНАРНІ ДОПОВІДІ
PLENARY PRESENTATIONS

STRUCTURE - PROPERTIES RELATIONSHIP IN PHYSICALLY MODIFIED SEMI-CRYSTALLINE POLYMERS

Tomasz Sterzyński, Olga Mysiukiewicz

*Poznan University of Technology, Institute of Materials Technology, Polymer Division,
Piotrowo 3, PL 60-965 Poznan/ Poland.*

^{a)}Corresponding author: tomasz.sterzynski@put.poznan.pl

Keywords: semi-crystalline polymers, isotactic polypropylene, heterogeneous nucleation, crystallographic form, monoclinic, hexagonal, properties.

The creation of selective crystallographic forms in semi crystalline polymers, due to its polymorphic character, is known to be a procedure allowing to produce polymeric materials with desired properties [1-4]. Although, these way of polymers modification is already widely applied even in industrial application, the deep knowledge of the modification – structure – properties relationship presents nowadays a substantial topic of many research and investigation works. New procedures of physical modification of polymeric structure, i.e. without changing its chemical construction, are researched and its use in specific applications present an interesting subject of the experimental activities worldwide.

The influence of various physical fields, like magnetic, electrical and/or strong radiation, like gamma radiation, has shown that various structural effects, followed by an achievement of desired properties may be attained. The well-known use of strong gamma radiation of cable insulation and water pipe, leading to controlled cross linking of polyethylene, resulting in a significant improvement is industrially applied since at least twenty years [5].

Specific structure modification on the nano- and macroscale may be achieved by so called electro crystallization of crystalline polymers. As we have found [6] that crystallization of PEO in blends with PMMA from solution, in a strong electrical field leads to the creation of round-like spherulitical morphology, probably due to the Lorentz effect.

Several examples of electrical and/or magnetic field influenced structure creation may be found in the literature. In these cases the PET application of magnetic field during crystallization process results in alignment of the crystallites along the direction of the field, and a similar effect can be obtained for polypropylene modified with DCNDCA nucleating agent [7]. PTFE has been found to crystallize in γ form when subjected electric field during cooling [8].

The heterogeneous nucleation belongs to the most commonly suitable and application oriented methods of physical modification of semi crystalline. In this case the crystallization of polymers from melt is accompanied by the addition of a low content of additives, called nucleation agents (NA) [9]. An isotactic polypropylene (iPP), due to its very low crystallization rate of about 20 mm/min [10], belongs to the crystalline polymers with a huge potential of structural modification.

The heterogeneous nucleation is usually realized by the addition of a low content of low molecular weight substances, where the concentration of the NA's may be marked by so called saturation effect, i.e. by the highest experimentally determined NA - concentration above which no more changes of the given effect are observed. On Figure 1 the heterogeneous nucleation induced changes of crystallization temperature of block copolymers PE-b-iPP may be observed with a clear saturation effect by the NA content of about 2×10^{-3} to $2,5 \times 10^{-3}$ wt.%.

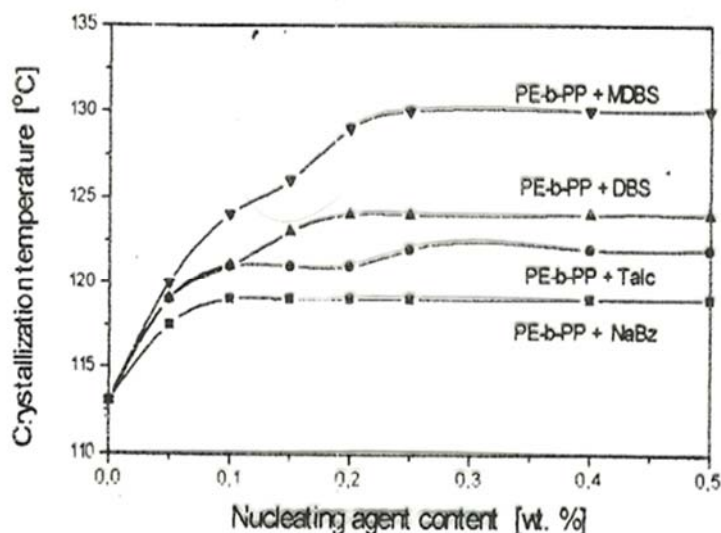


Fig. 1. Crystallization temperature of block copolymer PE-b-PP nucleated with various NA's (1- sodium benzoate, 2-talc, 3-sorbitol derivate) [11]

As nucleating agents various substances are used nowadays, most of them being adopted by the food industry, regarding a huge application of heterogeneous nucleated food packaging products. The most important NAs are derivatives of sorbitol, sodium benzoate, and other substances including talc incorporated into the polymeric matrix in a low quantity. Among the specific NAs leading to the creation of another crystallographic forms in iPP the PACS (mixture of pimelic acid with calcium stearate) and NJ Star NU-100 may be cited.

The nucleating agents addition influenced modification of iPP may be considered in two features, i.e. industrially interesting effect like an increase of the crystallization temperature (T_{cr}), and creation of specific crystalline forms, what is the case of polymers with polymorphic structure [2].

Modification of crystallization temperature T_{cr}

As mentioned above (comp. Fig. 1) the addition of NAs leads to an increase of the T_{cr} , resulting in shortening of the total injection molding cycle up to 30%, presenting a significant economic benefits. As we have found [4] the saturation effect of the T_{cr} may be achieved by a rather low NA content, of about 2×10^{-3} wt.%. The most relevant methods of T_{cr} determination both belong to thermal investigations, like differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC). The DSC measurements curves registered by cooling of iPP with two different NAs, and its various content, may be seen on Figure 2. Determined as maximum of the DSC curves, a significant increase of the T_{cr} , depending on the NA's concentration, is well visible in both cases.

Various crystallographic structures may be observed in polymers characterized by polymorphic structure, depending on its crystallization rate by cooling. In this case the wide angle X-ray diffraction (WAXS), small angle X-ray diffraction (SAXS), DSC, optical microscopy and

other non-direct measurement methods are usually applied to detect the existence (or coexistence) of various crystallographic phases.

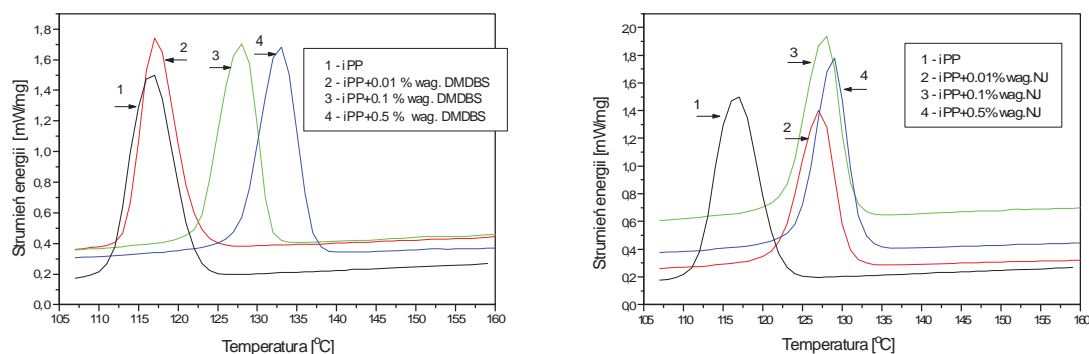


Figure 2. DSC cooling curves for iPP with DMDBS (a) and PACS (b) with various NAs content.

Creation of specific crystalline forms

Three crystalline forms, namely monoclinic α , hexagonal β and triclinic γ may be found in iPP, [12]; only the former two, due to its structural stability, have found industrial applications. The α and β phases in iPP differ by major properties like elastic modulus, transparency, elongation and impact resistance (see Table 1). As it may be seen the monoclinic α structure is characterized by high E value and significant transparency, on the contrary higher deformability accompanied by higher impact resistance, lower rigidity and limited transparency are characteristic for the hexagonal β structure of polypropylene.

Table 1

Characteristic values of α and β form of an isotactic polypropylene

Property	α monoclinic iPP	β hexagonal iPP
E modulus	High	Low
Impact resistance	Low	High
Elongation	Low	High
Transparency	High	Low
Melting point	167°C	156°C

This is why the specific creation of both crystalline phases is very important by various iPP applications. The growing interest in use of this polymer in packing application, due to its relatively low price, simple processing and high ability to reprocessing, demand the combination of two important properties like high impact resistance with high transparency, an effect which may partly be realized by so called multinucleation [4].

The wide angle X-ray diffraction (WAXS) [2] and differential scanning calorimetry (DSC) [13, 14] are the methods mostly used to detect the existence of both crystalline forms. In the case of WAXS a single maximum (300), corresponding to the Bragg's angle $2\theta = 16^\circ$, confirms the existence of the hexagonal crystalline form. By the DSC measurements an endothermic peak by 156°C reveals the melting of β – phase, and the 167°C melting temperature corresponds to the transformation of the crystallographic α phase into the molten state.

The DSC melting curves (Figure 3) were recorded for iPP with various contain of α and β phases. As it follows from the form of the curves and maxima position of melting temperature, the DSC experiments may indicate the existence and/or coexistence of both crystalline phases, but don't deliver any quantitative information like relative concentration of both phases.

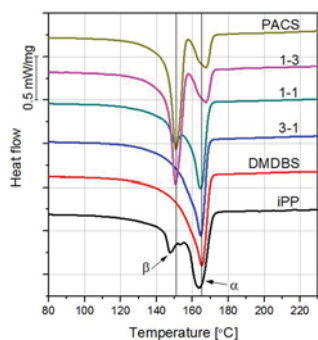


Fig. 3 DSC melting curves of α/β iPP

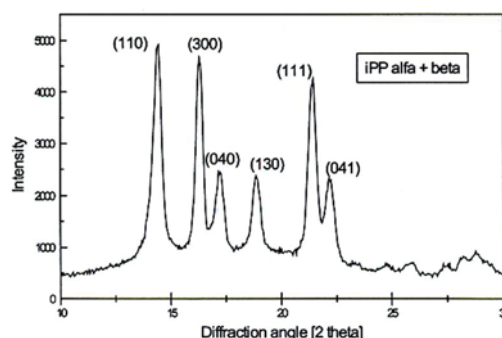


Fig. 4 WAXS diffractogram for α/β iPP

In Figure 4 the WAXS diffractogram, representing the coexistence of both, α and β crystalline forms of iPP is presented. As mentioned above, the maximum (300) by $2\theta = 16^\circ$ is representative for the β phase, the maxima (110), (040) and (130) correspond to the diffraction on planes signifying the monoclinic elementary unit [15]. By means of the well-known Turner formula [15] based on the diffractogram, the relative concentration of hexagonal phase may be evaluated, as a ratio between the height of the (300) maximum to the sum of all maxima. This value may be compared with defined properties giving the application interesting correlation between structure of a semi crystalline polymers and its properties.

REFERENCES

1. F.L. Binsbergen, *Progress in Solid State Chemistry*, **8**, 189-238 (1973).
2. J. Garbarczyk, D. Paukszta, *Colloid Polymer Sci.*, **263**, 985-990 (1985).
3. A.Romankiewicz, T.Sterzynski, W.Brostow, *Polymer Int.*, **53**, 2086-2091 (2004).
4. T.Sterzynski, H.Oysaed, *Polymer Eng. Sci.*, **44**, 352-361 (2004)
5. A. Singh, *Radiat. Phys. Chem.*, **56**, 375-380 (1999)
6. Sterzyński, J. Garbarczyk, *J Mat Sci.*, **26**, 6357-6361 (1991).
7. T. Kimura, *Polym. J.*, **35**, 823-843 (2003)
8. F. J. Lu, S. L. Hau, *Macromolecules*, **19**, 326-329 (1986)
9. M. Gahleitner, C. Grein, S. Kheirandish, J. Wolfshwenger, *Intern. Polymer Processing*, **26**, 2-20 (2011)
10. G. Eder, H. Janeschitz-Kriegl, S. Liedauer, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 629-714 (1990)
11. T. Sterzyński, *Polimery-W*, **45**, 786-791 (2000).
12. B.Lotz, J.-C.Wittmann, A.J.Lovinger, *Polymer*, **37**, 4979-4992 (1996).
13. J.Varga, *J. Macromol. Sci. Part B, Physics*, **41**, 1121-1171 (2002).
14. M.Barczewski, M.Dobrzynska-Mizera, B.Dudziec, T.Sterzynski, *J.Appl.Polymer Sci.*, **131**, 40131 (2014).
15. A. Turner Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, *Macromol. Chem.*, **75**, 134-158 (1964).

PJSC "UKRTATNAFTA" – STAGES OF DEVELOPMENT AND TRANSITION TO THE GAS AND DIESEL FUELS EXTRACT IN ACCORDANCE WITH EURO 5 REQUIREMENT

Sergei Koshelyuk, Yuri Golych

*PJSC "Ukratnafta", Poltava region, Kremenchuk, Svistovskaya str/ 3,
golic@ukratnafta.com*

The transnational financial and industrial oil company Ukratnafta was established in 1994 in accordance with the decrees of the Presidents of Ukraine and the Republic of Tatarstan. PJSC "Ukratnafta" is the leader of the oil refining industry of Ukraine and the largest producer of high-quality petroleum products. Design capacity - 18.6 million tons of raw materials per year. The Company's capacities are designed to work with all types of oil and gas condensate.

Commissioning of the first phase of the Refinery commenced in 1966, and on July 19, first lots of finished products were produced. During that period, the following units were commissioned: AVT-12/5, L-35-11/300, Bitumen Plant 16/6 and Gas Plant. From 1970 to 1978, facilities of the second and third phases were commissioned, as well as the Lube Plant. The Refinery's total capacity reached 18.6 million tons of crude oil per annum, and the product slate manufactured by Kremenchug Refinery constituted more than 60 types. Within the period from 1997 to 2005, a complex of environment protection facilities was constructed, which made it possible for the Refinery to operate a closed-loop water supply system without dumping waste water into natural reservoirs. In 2006, the first phase of modernization of the Refinery was launched to ensure that product quality and safety comply with the Ukrainian regulations.

Today, the Refinery's process portfolio enables production of Euro-5 gasoline and diesel fuel. The Refinery's process flow diagram includes the full process cycle starting with crude oil pretreatment and fractionation, treatment of fractions and their chemical conversion using technologies and catalytic systems by leading world licensors, and ending with finished products.

PJSC "Ukratnafta" has a comprehensive quality management system implemented and functioning successfully, which guarantees safety of production and quality of finished products.

Management efficiency largely depends on a possibility to integrate information about each technological, production and business process, which allows managing and controlling both single processes and the company as a whole. Prompt and timely retrieval of reliable and complete information facilitates accurate tactical and strategic decisions. The Refinery's informational system is a complex of several systems, which are interconnected and supplement each other.

The achieved product quality largely depends not only on technological processes, but also on feedstock quality. Processing of crude oils with relatively low sulfur content guarantees production of products of Euro-5 environmental class.

It took 10 years for the Refinery to switch from Euro-2 to Euro-5 quality.

As in 2007, the Refinery's process portfolio prevented the Refinery from production of motor gasoline and diesel fuel that would satisfy the requirements of the new national standards for premium fuels (DSTU 4839:2007 and DSTU 4840:2007), equivalent to Euro-4 requirements. Sulfur content of fuels and benzene and aromatics content of gasoline were excessive. So, the challenge was to obtain products of required quality employing proper technologies.

Technological improvements started in 2008 with replacement of catalytic systems of Catalytic Reformers with UOP A Honeywell Company catalysts, which enabled to increase the octane number of reformat and reduce its sulfur content.

In 2009, Section 300-1 of LK-6u Unit was revamped for VGO hydrotreatment, which enabled a substantial reduction of sulfur in FCC feed and, consequently, in FCC gasoline – the main sulfur contributor to the gasoline pool.

In 2010, Section 200 of LK-6u Unit was revamped for FCC gasoline hydrotreatment using AXENS technology. As the result, sulfur content of FCC gasoline decreased to 60 ppm. In addition, implementation of a scheme for benzene concentrate recovery from reformed gasoline enabled a dramatic reduction of reformat benzene content. The result of those improvements was production of Euro-4 gasoline.

Installation in 2011 of additional diesel fuel hydrodewaxing reactors at LCh-24-7/68 Unit and a switch to Shell Global Solutions/Criterion catalysts enabled production of Euro-4 diesel fuel and substantial improvement of its low-temperature properties.

Installation in 2011 of induced hydrogen circulation scheme at Hydrotreatment Section of LCh-35-11/600 Unit and replacement of hydrotreatment catalyst made it possible to boost reformat octane and reduce hydrogenate sulfur content for extending the service life of the platinum catalyst.

The same year, a pumping station for fuel blending with additives injection package was commissioned. That enabled to improve performance of finished fuels, ensure accurate control of additive and fuel component injection rates, reduce harmful environmental emissions.

Guaranteed production of fuels with sulfur content not exceeding 10 ppm would be impossible without their treatment with high-purity hydrogen. With the purpose of supplying hydrogenation processes with hydrogen, a PSA Plant and a hydrogen desulfurization process were implemented at the Dry Gases Desulfurization Unit in 2014. The result was production of EURO-5 diesel fuel.

With the purpose of improvement of the raffinate and benzene quality, a scheme for additional hydrogenation of unsaturated hydrocarbons of benzene concentrate was implemented in 2014.

Thus, undesirable sulfur compounds and benzene are technologically removed from fuels and converted into high-quality products – commercial sulfur and benzene – feedstock for chemical synthesis.

Phasing down the Lube Plant because of the lack of demand for lube oils, made it possible to revive the units once involved in lube production. Thus, revamp of G-36-37/1 Unit for residue deasphalting to yield an additional amount of FCC feed enabled to increase production of FCC gasoline and improve crude oil conversion rate.

In order to increase crude oil processing capacity, G-24 Unit was revamped for jet fuel and deasphalted oil hydrotreatment. In addition, this translated into a substantial reduction of energy consumption by the jet fuel hydrotreatment process.

Switching to Azeri Light crude oil processing with less than 0.2 wt.% sulfur content entailed reduction of sulfur content of all refined products and of severity of hydrotreatment processes, which facilitated guaranteed production of Euro-5 motor gasoline.

Accomplishment of those objectives would be impossible without collaboration with the leading world licensors of refining technologies, such as Shell, BASF, Axens, UOP, etc.

So, as of 2018, the Refinery's process flow scheme, with crude oil processing volume up to 5 million tons per year, makes it possible to produce motor gasoline and diesel fuel compliant with the highest quality requirements of Euro-5 European Standards.

Currently, the following works are underway: revamp of Sections 200 and 400 of LK-6u Unit for isomerization process by AXENS' technology, revamp of Section 300 of LK-6u Unit for diesel fuel hydrotreatment process employing catalysts by Shell Global Solutions/Criterion, as well as a feasibility study is in place for revamping the Sulfur Recovery Unit with the purpose of reduction of harmful emissions into atmosphere.

POLYMER MODIFIED BITUMEN

Helena Janik¹⁾, Maciej Sienkiewicz²⁾, Kaja Borzędowska³⁾

*^{1,2,3}Polymer Technology Department, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology,
Gabriela Narutowicza Street 11/12, 80-233 Gdansk, Poland
e-mail: helena.janik@pg.edu.pl, maciej.sienkiewicz@pg.edu.pl*

Introduction

Bitumen is a complex hydrocarbon material which is used for road construction and production of bitumen adhesives, waterproofing coatings and roof bitumen membranes. Bitumen is a good material for these application, but not perfect [1-3]. Especially, in road construction the increasing number of vehicles on the roads, have enforced the need to develop methods improving the basic physico-mechanical and rheological properties of the bitumen binders such as: the strength and fatigue life (resistance to cracking and permanent deformation - rutting), the temperature sensitivity in a wide range of viscoelasticity (difference between softening point and brittle point should be as great as possible) and the service life of asphalt pavements (wear resistance and fatigue). This forced the bitumen producers to look for a new material and technological solutions that would improve the properties of bitumen, so that they meet the needs of the market, both in technical and economic terms. In this paper we present the benefits of using polymers as an asphalt modifiers, especially the low molecular weight reactive compounds, which are capable of forming polymer network with bitumen "in situ" in the process of its modification.

Bitumen modified by elastomer and thermoplastic

Currently the best-known and widely used methods of improving the quality and performance properties of the bitumen is their modification with the polymers. Among the polymeric modifiers currently used on an industrial scale, the most widespread are the "passive" modifiers, such as copolymer of styrene-butadiene-styrene (SBS), styrene-isoprene-styrene (SIS), ethylene-vinyl acetate rubber (EVA), polyethylene (PE), and atactic polypropylene (APP). Those kind of modifiers are only physically mixed with bitumen and due to this some improvement of bitumen properties is the result of only the physical interactions with bitumen. [2-3]

For economic reasons, producers of bitumen for their modification also use the polymer wastes from the recycling processes of plastic products. In this field the crumb rubber (CR), which are obtained from waste tyres, proved to be the most effective modifier. Unfortunately, the modification of bitumen with CR increases the viscosity of bitumen. Beside this the rubberized bitumen is not stable during a storage at high temperature, which significantly limits the scope of its use in roads construction [1-2]. In the table 1 are presented the most popular polymers which are used to modify bitumen at the industrial scale and their influence on the properties of modified bitumen.

Unfortunately the modification of the bitumen with virgin polymers is still limited by high cost of modifiers, low ageing resistance of modified bitumen and their low resistance to heat, oxidation and ultraviolet radiation (UV). As shown in Table 1, modifiers formed from the polymer wastes also do not meet the intended expectations. Beside this the very important problem in the modification of bitumen with these kinds of polymers is also a low compatibility of them with bitumen what causes the poor storage stability of polymer modified bitumen [3-4].

The properties of bitumen modified by different kind of polymers [2-3]

Type of polymer	Examples	Advantages	Disadvantages
Elastomer	SBS, SIS	<ul style="list-style-type: none"> improvement of the elasticity (rutting resistance), improvement of the temperature sensitivity, 	<ul style="list-style-type: none"> problem with the compatibility with some bitumen, low resistance to heat, UV radiation, oxidation, relatively high cost
	Crumb Rubber	<ul style="list-style-type: none"> improvement of the elasticity (rutting resistance), low cost, improvement of the temperature sensitivity, 	<ul style="list-style-type: none"> instable at storage, high viscosity, low resistance to heat and oxidation,
Thermoplastic	PP, PE	<ul style="list-style-type: none"> improvement of the resistance to high temperature low cost 	<ul style="list-style-type: none"> lack of flexibility instable at storage,

From our research work it follows that, the overcoming the basic problems of currently used polymeric bitumen modifiers might be solved by using the low molecular weight “active” modifiers which react in chemical way with compounds of bitumen. These kind of modifiers can be used in modification process of bitumen in low amount (below 1 wt. %) and with their use it is possible to form "in situ", during the modification process, the polymer network, which significantly changes the physico-mechanical and rheological properties of the bitumen [1].

Active modifiers of bitumen

In the structure of bitumen, can be distinguished the presence of chemical groups such as $>NH$, $-OH$, $-SH$ and $-COOH$ (Fig.1). For this reason bitumen is reactive to compounds that have isocyanate groups (diisocyanates, poliisocyanates and urethane prepolymers with free isocyanate groups) [5-8].

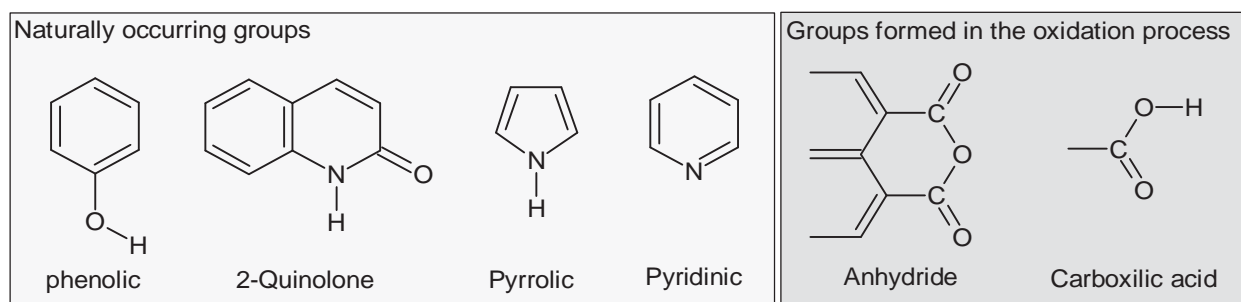


Fig. 1 Functional groups present in bitumen structure [9].

However, in our research we proved that not every type of isocyanate compounds is suitable for bitumen modification. This conclusion was supported by the results of the research in which we compared the influence of two kinds of diisocyanates on the properties and stability of the bitumen modified by them. In these research we used as a modifier of bitumen the crystalline, solid 4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate) (solid-MDI), and liquid 4,4'-Methylenebis(phenyl

isocyanate) stabilized by carbodiimide (liquid-MDI). After the modification process the viscosity, softening point, penetration and stability tests were tested for all types of modified bitumen and the obtained results are shown in Table 2. Thermogravimetric analysis (TGA) of liquid-MDI and solid-MDI under air atmosphere was also performed to determine the degradation temperature of these diisocyanates (Fig. 2).

The TGA analysis of the diisocyanates showed that the more stable in the temperature of the bitumen modification is liquid-MDI, stabilized by carbodiimide. It should be emphasized that the initial degradation temperature of solid-MDI, corresponding to 2 wt.% of mass loss, is 130°C, which indicates that the modification process with this modifier should be conducted at much lower temperature than that used at industrial conditions (approx. 180°C).

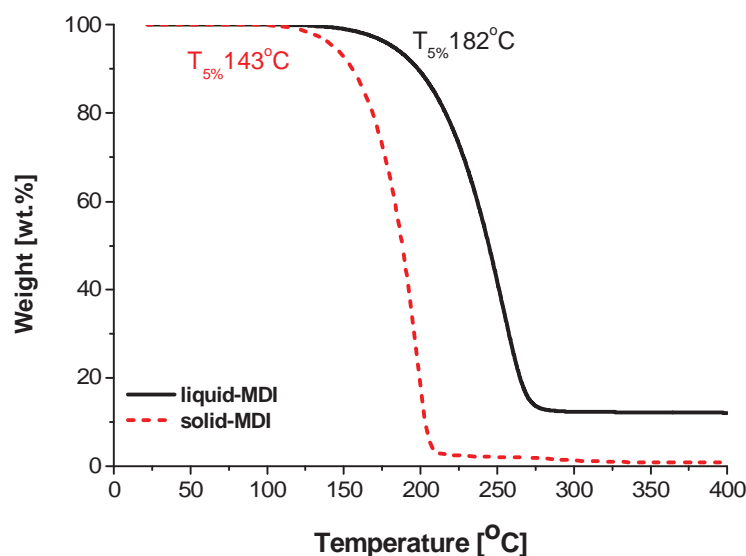


Fig. 2 Mass loss as a function of temperature for liquid-MDI and solid-MDI.

Table 2

The properties and stability of bitumen modified by solid and liquid MDI

Type of bitumen	Amount of modifier [wt.%]	Viscosity at 180 °C [Pas]	Penetration [0,1 mm]	Softening point [°C]	Stability at tube test	
					Difference in softening point [°C]	Difference in penetration [0,1 mm]
Pure bitumen	0.00	0.07	74	47.7	0.1	0
Bitumen/Solid-MDI	0.25	0.06	64	49.2	0.6	1
	0.50	0.08	61	51.1	0.6	3
	1.00	0.08	52	54.4	13.2	12
Bitumen/Liquid-MDI	0.25	0.06	69	49.6	0.1	1
	0.50	0.04	62	49.6	0.1	1
	1.00	0.04	53	50.6	0.7	1

According to the data given in Table 2 it can be concluded that under the influence of both types of diisocyanates, the properties of the bitumen are improved. In addition, the efficiency of the modification is comparable. However, significant differences can be pointed out in the

stability of bitumen, because the bitumen modified with solid-MDI used in the amount of 1 wt.% turned out to be unstable.

Conclusions

Based on the information and results presented in this work the following conclusions may be drawn:

- the best-known and widely used method of improving the quality and performance properties of the bitumen is their modification with the polymers,
- from the economical and environmental point of view the use of crumb rubber obtained from waste tyres to modify bitumen is the best solution to lower the cost of modified bitumen, unfortunately the rubberized asphalt is not stable during a storage at high temperature,
- the main disadvantages of currently used polymeric bitumen modifiers might be solved by using the low molecular weight “active” modifiers which react in chemical way with compounds of bitumen, but the ideal reactive modifier should be characterized by high thermal stability, proper for the industrial processing temperature.

References

1. Sienkiewicz M., Borzędowska-Labuda K., Wojtkiewicz A., Janik H.: Fuel Processing Technology, 2017, 159, 272
2. Sienkiewicz M., Borzędowska-Labuda K., Zalewski S., Janik H.: Construction and Building Materials, 2017, 154, 144
3. Zhu J., Birgisson B., Kringos N.: European Polymer Journal, 2014, 54, 18
4. Lo Presti D.: Construction and Building Materials, 2013, 49, 863
5. Navarro F.J., Partal P., García-Morales M., Martínez-Boza F.J., Gallegos C.: Fuel, 2007, 86, 15, 2291
6. Martín-Alfonso M.J., Partal P., Navarro F.J., García-Morales M., Gallegos C.: European Polymer Journal, 2008, 44, 5, 1451
7. Navarro F.J., Partal P., Martínez-Boza F., Gallegos C., Bordado J.C.M., Diogo A.C.: Mechanics of Time-Dependent Materials, 2006, 10, 4, 347
8. Borzędowska-Labuda K., Sienkiewicz M., Wojtkiewicz A., Krygier A., Janik H.: Storage Stability of Rubberized Bitumen, co-Modified with the Use of Compounds Containing Isocyanate Groups, 5th INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMER PROCESSING AND CHARACTERIZATION, 27-29.09.2017, Gdansk
9. Lesueur D.: Advances in Colloid and Interface Science, 2009, 145, 1–2, 42-82

ORGANIC WATER SOLUBLE SILICATES FOR THE PROTECTIVE COATINGS MANUFACTURE

Oleg L. Figovsky,

Association of Israeli Inventors - e-mail: figovsky@gmail.com

The work describes the properties of soluble, organic silicates and their applications to obtaining nanocomposite materials. We analyzed the properties of the water-soluble high-modulus silicate systems, and their technology for producing. The aim of this paper is the comparison properties of binders based on liquid glass containing strong organic bases silicates. We have shown how these systems are transformed, from lower to higher oligomers, through the formation of the silica sol and the implementation of the sol-gel process for these oligomers. We have conducted advanced research of various aspects of the use of these materials as the binder. Advantages of strong organic bases silicates in the preparation of heat resistant, nanocomposite materials are shown. Ways to obtaining quaternary ammonium silicates and their use to produce nanocomposites are proposed.

Products obtained in this way can be used as a binder in the preparation of nanostructured composite materials, water-based paints, coatings, etc. Modifiers have been proposed for making of hybrid nanostructured composite materials by a sol-gel process. Have been shown of structuring phenomena some aspects, synthesis and application of hybrid materials based on silica with grafted polymers. It has been shown, the possibility of modifying compositions using the nanostructuring agents such as tetrafururyloxysilane. This paper also describes methods for the synthesis of products for modifying a sol-gel process using organic soluble silicates. We are displaying their use for the production of new nanocomposite materials and coatings for protection against various external factors.

Water-soluble silicate containing an organic alkali cation, was prepared by reacting the salt of an organic quaternary ammonium derivative with an amorphous silica. Soluble organic alkali silicates, such as tetrabutylammonium silicate (TBAS) was used as a binder component for self-extinguishing. Developed nanostructuring binder prepared laminar mixing liquid glass containing cations of alkali metals such as sodium; tetrafururyloxysilicate (TFS) and a water-soluble silicate, silicate containing an alkali organic cation such as diazabicyclo[2.2.2]octane-1,4-dium or 1,5-diazabicyclo[3.3.3]undecane-1,5-dium.

Obtained optimum composition of protective coatings based on organic water-soluble silicates having high strength, durability, density and fracture toughness. Was investigated, diffusion permeability of these coatings, and chemical resistance in a variety of aggressive environments.

Introduction into the composite coating 0.3% additive of tetrafururyloxysilane increases the strength and density of the material approximately 50% throughout the range of investigated content of organic water-soluble silicates. Plastic composite mixture allows making products of any geometry. It should be noted that the compressive strength and deformability of samples of the composite coatings modified TFS additive, were maximal. Studies have shown that the introduction of

monomeric additives, leads to a drastic reduction of shrinkage strain. Shrinkage of the composite coating at the age of 28 days was only 0.06%, while the content in the mixture of 3% TFS.

The formation of composite coating structure is accompanied by intense compression of the binder gel by capillary forces fluid intermicellar. To the mixture, without the presence of monomer addition, such liquid is water. Compression of the gel leads to a maximal shrinkage deformation from the start of hardening mixture. Introduction of additives, of FA or TFS in the reaction mixture leads to a substantial reduction of the influence of capillary forces, by reducing the surface tension of the liquid in the capillaries.

A small change in the content of organic water-soluble silicates, dramatically changes the technological characteristics of composite coating. With the reduction of the content of organic water-soluble silicates, there is an increase strength and density of composite coating. The best composition of composite coating include: 11.23% silicate binder and 0.34% of monomeric additives. The composition of the composite coating, modified by the addition of TFS has a high compressive strength and high deformability. Introduction into the composite coating composition, the monomeric TFS additives leads to increased stiffness of the mixture and a very significant reduction of shrinkage strain.

CERAMIZABLE POLYMER COMPOSITES – POSSIBILITIES AND CHALLENGES

Dariusz M. Bieliński, Rafał Anyszka, Mateusz Imiela

*Lodz University of Technology, Faculty of Chemistry, Institute of Polymer & Dye Technology,
Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź, Poland, e-mail: dbielin@p.lodz.pl*

1. Introduction

Ceramization of polymer composites can be defined as creation of mechanically resistant, porous ceramic structure of good barrier properties on their surface when faced high temperature or fire [1, 2]. The protective layer limits diffusion of flammable products of polymer decomposition, what together with smaller amount of oxygen being able to reach fire zone and reduction of heat transfer to the material, additionally adversely affecting the material decomposition, makes development of fire more difficult. Additionally, the continuous and porous ceramic phase being created, is likely to limit release of harmful and toxic products of polymer combustion and to reduce smoke generation during fire. Ceramization requires to fill polymers with a composition of fluxing agent, i.e. glass frit of relatively low softening point (flux particles), and powdered mineral fillers of high thermal resistance (refractory fillers). The above ceramization system is able to create the ceramic layer on polymer surface, being able to protect bulk of the material from heat/fire and external load. Mechanism illustrating formation of porous ceramic layer is presented in Fig. 1.

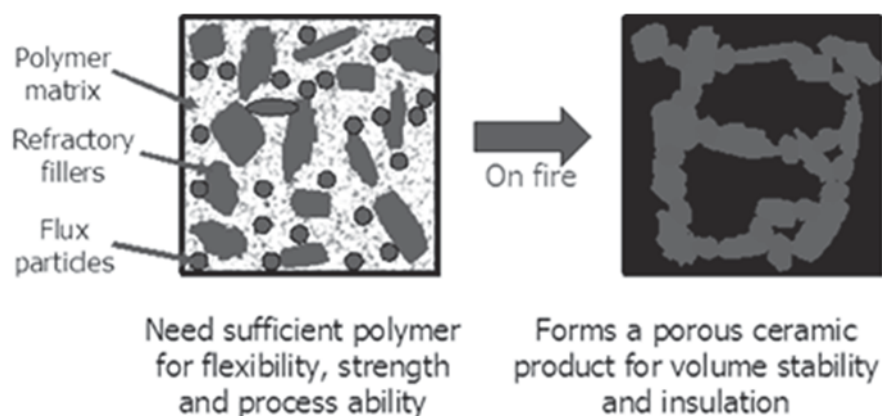


Fig. 1 Scheme illustrating ceramization process of polymer composites

Adequate qualitatively and quantitatively composition of flux - mineral fillers ceramization systems, grinding degree of their particles, and the way of modification of their surface, altogether enable effective processing and mechanical properties of the polymer composites, as well as assure morphology of pores (size distribution and amount), being responsible for mechanical strength, heat and gas insulation of the ceramic layer formed on polymer surface under high temperature, to be controlled. It has been confirmed that properly designed ceramization system can protect polymer composites used in cable, paint, sealing or other engineering applications from loss of their functions under fire conditions for at least 1 hour [3, 4].

Selection of appropriate refractory fillers for ceramizable composite is extremely important, because after polymer matrix degradation, they serve as a backbone of the ceramic structure. Mineral fillers can also increase flame retardancy of the composites by their endothermic decomposition, release of chemically bound water and formation of a layer of oxides that protects

bulk of the composite against further thermal degradation [5]. Also size of filler particles influences mechanical strength of ceramic phase being formed. Reduction in the average particle size allows not only for better dispersion of filler, but also increases the surface area of filler where ceramic, created from fluxing agents or decomposition of polymer matrix can be deposited. The size of filler particles also most often influences flame retardancy of polymer composites, smaller particles act in solid phase performing creation of more barrier char, increasing flame resistance [6]. On the other hand, with particle size decreasing, their ability to aggregation and agglomeration increases what can cause completely opposite effect, if the affinity between polymer matrix and/or fluxing agent and the filler surface is poor [7]. In some cases it makes necessary to fillers' surface, in order to assure its good wettability by melted "precursors" of ceramic phase [8]. Recent research in the area of ceramifiable composites has focused on the development of new ceramization-promoting additives [9, 10] and special components, e.g. carbon fibers, making strength of the ceramic phase formed after heat treatment/fire increased [11].

2. Experimental

2.1 Materials

Effects of ceramization is to be discussed on the example of four silicone rubber composites, designated as: F, S, W and N. The materials have similar base made of silicone rubber filled with pyrogenic silica in the amount of 50 phr. Another 50 phr of fillers, being admixed to the base, constitute mineral phase, which differs significantly according to composition and the kind of components. The fillers selected: mica (muscovite) and ZnO - composite F, quartz - composite S, wollastonite (CaSiO_3) - composite W, as well as wollastonite and quartz - composite N, differ intentionally according to their content, aspect ratio, dimensions and size distribution of particles.

2.2 Techniques

Performance of the composites during fire testing has been explained based on the results of their thermal analysis (TGA/DSC and microcalorimetry), as well as morphological studies (microporosimetry and SEM) and breaking strength analysis of ceramized phase produced due to heat treatment. The composites studied were ceramized under various conditions:

- by firing in an open flame (measured temperature exceeded 1000°C) with 2 min. soaking time, or
- by heating in a laboratory furnace, from room temperature up to 600, 800 or 1000°C , with the heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min.}$, followed by 20 min of soaking.

3. Results and discussion

SEM analysis of the composites subjected to ceramization makes possible to reveal the influence of heat treatment conditions on structure of the materials. The most significant changes are presented in Fig. 2.

Microscopic analysis of samples ceramized in a laboratory furnace at 800°C (see the left column of pictures) demonstrates significant differences among the composites studied. The material N contains the highest amount of pores, contrary to other composites, for which pores are more difficult to be identified. Detailed information on pore size distribution of the composites studied is presented by microporosimetric analysis. The porosity of composites N and to small extent S, contrary to the other materials studied, is represented by two population of pores: sub-micro and micro ones. Porosity of the composites depends on ceramization conditions. The smallest pores, of sub-micrometer dimensions, disappear when the materials have been fired directly in a flame (see the right column of pictures). The total degree of material porosity also

decreases, what has been found to be dependent on the kind of mineral fillers applied [12, 13]. The smallest changes to porosity have been observed for the composites containing wollastonite (N), which additionally characterizes themselves by the smallest mass loss accompanied the increase of temperature and heating rate [14].

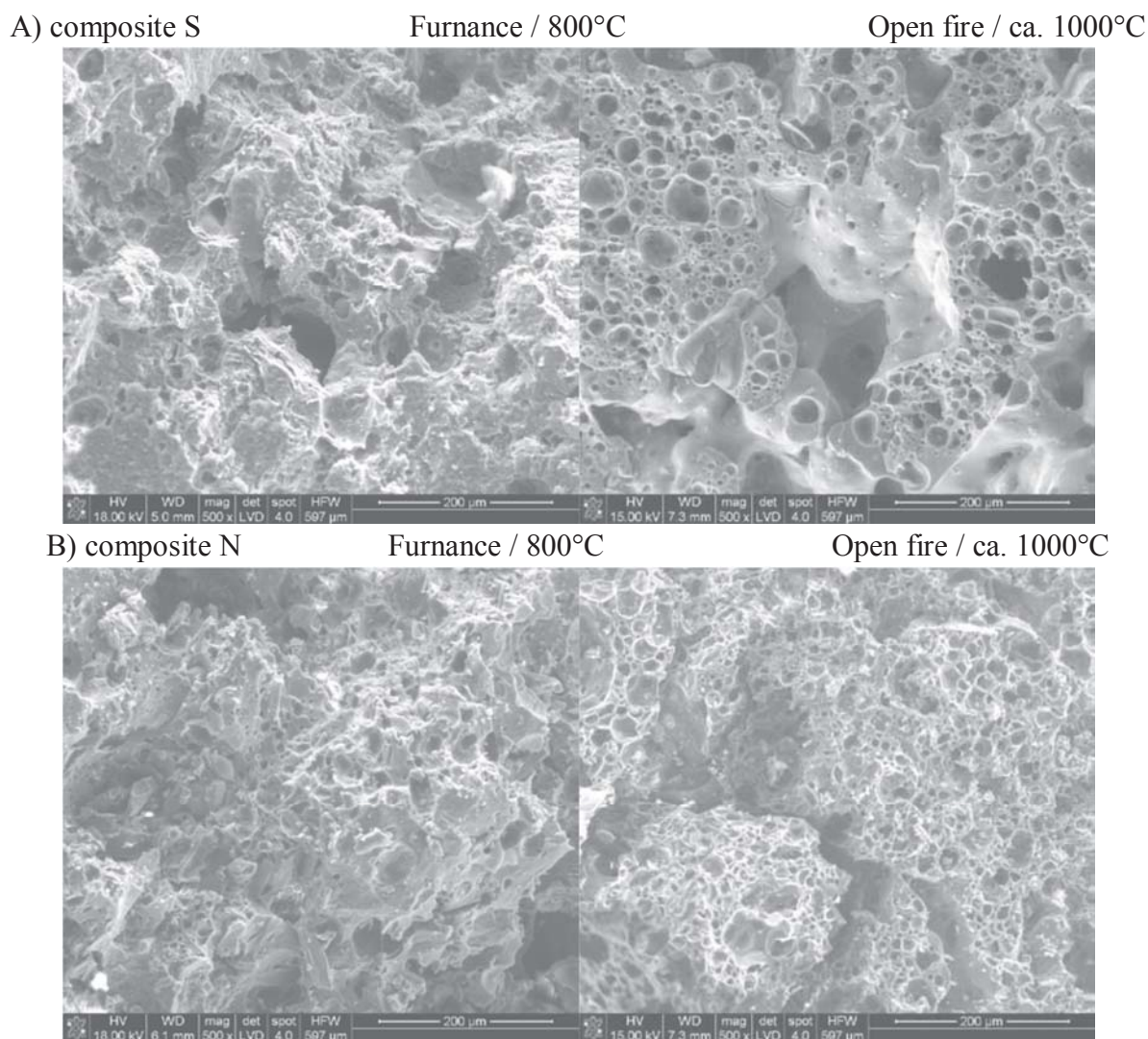


Fig. 2 SEM images of the composites studied after ceramization: furnance heated at 800°C (left), fired in an open flame (right).

Admixing of mineral fillers to the silicone base makes heat release rate (HRR) of the composites decreased – Fig. 3.

The highest effect is observed for the composite S, which represents the lowest heat release values. Despite the maximum of HRR curve for the material appears in the shortest time, another maximum in the longest time is present as well. The material N combusts at similar time, but more vigorously. The composite F seems to be the worst material, according to flame resistivity. It releases the highest heat in a comparatively short time.

Incorporation of mineral fillers to the silicon rubber matrix changes thermal properties of the composites. From the results of TG analysis it follows, that the composites studied exhibit different temperature range of thermal decomposition of silicone rubber. It means that polymer phase disappears from the system with various efficiency, depending on the composition of its mineral phase. The process is practically already finished at ca. 600°C for the composite F, needs

another 20-30 deg to be completed for the materials W and N, whereas the composite S requires temperature exceeding even 800°C. It decides the composition of fluxing system required for each of the composites and determines temperature range in which their ceramization process can take place effectively.

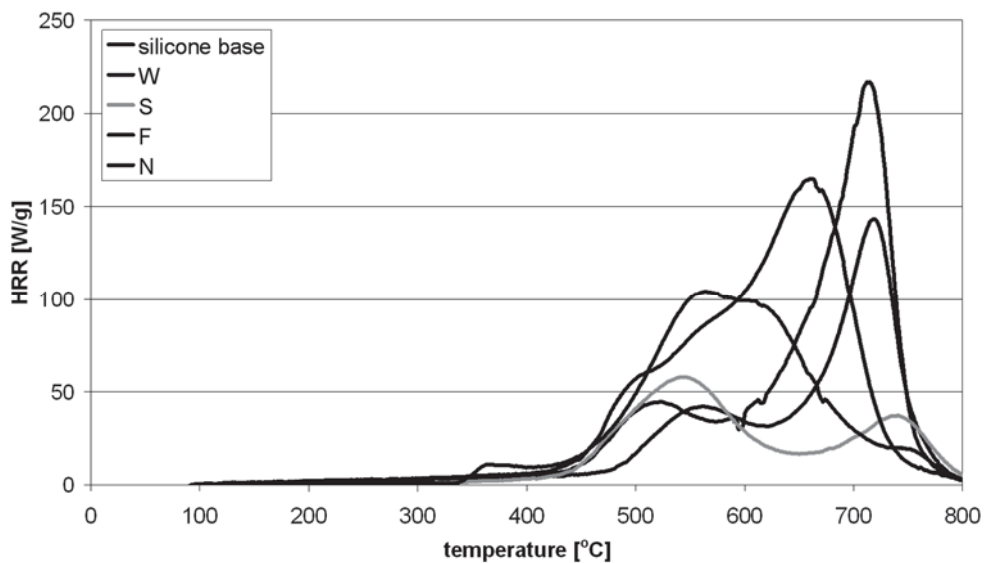


Fig. 3 Heat release rate (HRR) of the composites studied.

Created ceramic phase should exhibit limited thermal shrinkage, what allows to avoid problems concerning breaking or delamination of the surface layer from a polymer substrate [15]. Apart good heat insulation, prolonging the time to material ignition and the decrease of a heat release during fire, the micro-porous structure has to be strong enough to maintain the integrity of an electrical circuit. Thermal conditions of ceramization strongly influence shrinkage and mechanical strength of the composites studied. Generally, the higher shrinkage of material the lower strength of ceramized composite. The composite N is the only one which shrinks significantly when subjected to direct fire.

References:

- [1] Liu J., Wu S., Zou M., Zheng X., Cai Z.: Iran. Polym. J., 2012; 21,583.
- [2] Anyszka R., Bieliński D.M., Pędzich Z., Parys G., Rybiński P., Zarzeck-Napierała M., Imiela M., Gozdek T., Siciński M., Okrasa M., Ziabka M., Szumera M.: Polym. Bull., 2017; DOI 10.1007/s00289-017-2113-0.
- [3] Gardelle B., Duquesne S., Vandereecken P., Bourbigot S.: J. Fire Sci., 2014; 32,374.
- [4] Xiong Y., Shen Q., Chen F., Luo G., Yu K., Zhang L.: Fire Mater., 2012; 36,254.
- [5] Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Lopez-Cuesta J.M., Ganachaud F.: Polym. Degrad. Stab., 2009;94, 465.
- [6] Huang H., Tian M., Liu L., Liang W., Zhang L.: J. Appl. Polym. Sci., 2006;100, 446.
- [7] Bocz K., Krain T., Marosi G.: Int. J. Polym. Sci. 2015, doi:10.1155/2015/493710.
- [8] Anyszka R., Bieliński D.M., Pędzich Z., Szumera M.: J. Therm. Anal. Cal., 2015;119, 111.
- [9] Hu S., Chen F., Li J.G., Shen Q., Huang Z.X., Zhang, L.M.: Polym. Degrad. Stab., 2016; 126,196.
- [10] Zhang X., Guan Y., Xie Y., Qiu D.: RSC Adv., 2016; 6,7970.
- [11] Imiela M., Anyszka R., Bieliński D.M., Pędzich Z., Zarzecka-Napierała M., Szumera M.: J. Therm. Anal. Calorim., 2016; 124,197.
- [12] Pędzich Z., Bieliński D.M.: Composites, 2010; 10, 249.
- [13] Pędzich Z., Bieliński D.M., Dul J., Zarzecka-Napierała M.: IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2011;18, 202027.
- [14] Bieliński D.M., Anyszka R., Pędzich Z., Dul J.: Int. J. Adv. Mater. Manuf. & Character., 2012; 1, 17.
- [15] Dul J., Parys G., Pędzich Z., Bieliński D.M., Anyszka R.: J. Adv. Mater. Manuf. & Character., 2012; 1, 23.

METAL-CATION-BASED REGULATION OF ENZYME DYNAMICS

Krzysztof Brzezinski and Justyna Czyrko

University of Bialystok, Ciolkowskiego 1K 15-245 Bialystok, Poland, k.brzezinski@uwb.edu.pl

Acknowledgments: Work supported by an OPUS grant No. 2013/09/B/NZ1/01880 from the Polish National Science Center. The BioNanoTechno Center at the Institute of Chemistry, University of Bialystok was founded by the European Funds for Regional Development and the National Funds of the Ministry of Science and Higher Education, as part of the Operational Programme Development of Eastern Poland 2007-2013, project POPW.01.03.00-20-034/09-00. The research leading to these results received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under BioStruct-X (grant agreement N 283570). We thank HZB for the allocation of synchrotron radiation beamtime.

S-adenosyl-L-homocysteine hydrolase (SAHase) controls a cellular concentration of S-adenosyl-L-homocysteine (SAH), a byproduct of methylation reactions that utilize S-adenosyl-L-methionine (SAM) as a methyl donor. SAH is a negative feedback inhibitor of SAM-dependent methyltransferases, therefore the enzyme serves as a key regulator of SAM-dependent biological methylation reactions.

Our research has been focused on bacterial SAHase from *Pseudomonas aeruginosa* (PaSAHase). The aim of this study has been (i) to investigate the role of monovalent cations in SAHase catalysis, with emphasis on K^+ ions, and (ii) to explain the mechanism of PaSAHase inhibition by zinc ions. By combining X-ray crystallography with enzyme kinetics assays and ITC studies, as well as with ^{23}Na NMR spectroscopy, we were able to elucidate the effect of the monovalent cations on ligand binding, and to explain why the enzyme is most efficient in the presence of potassium. PaSAHase preferentially binds K^+ ion at the monovalent cation coordination site of the protein hinge region. Enzymatic and ITC studies confirm that among the alkali cations, the K^+ ion stimulates the highest enzymatic activity and strongest ligand binding. K^+ , but not other alkali cations, enables unique dynamic properties (domain movement) of the enzyme to ensure its maximum catalytic activity. The K^+ ion stabilizes the enzyme-substrate complex in the closed conformation for a time interval required to complete the catalytic cycle. Also, we confirmed the presence of zinc ions by X-ray fluorescence and explained structurally that the potent inhibitory effect of Zn^{2+} cations on PaSAHase activity is based on arresting the enzyme in the closed, inactive conformation.

CONCEPTUAL FUNDAMENTALS OF ALTERNATIVE MOTOR FUELS IMPLEMENTATION: MODERN CHALLENGES, PROBLEMS AND PERSPECTIVES

Sergii Boichenko, Anna Yakovlieva

*National aviation university, 03058, Ukraine, Kyiv, Kosmonavt Komarov ave. 1
chemmotology@ukr.net; anna.yakovlieva@nau.edu.ua;*

Introduction

One of the features of the modern world is the increased attention of the international community to the problems of rationality and efficient use of energy resources, the introduction of energy saving technologies and searching of renewable energy.

The main environmental damage associated with global climate change of the Earth – greenhouse effect, caused mainly from mining, processing and burning of fossil fuels – coal, oil and gas. The greenhouse effect is up to 75% share of the anthropogenic environmental damage. In this regard, the satisfaction of growing needs of the world's population in fuel, electricity and heat simultaneously with the environmental safety necessitates the development of renewable energy, because oil – not single raw material for getting of high-efficient organic fuels for engine.

Transportation and environment

At the modern stage of development the use of energy accounts for a major fraction of all anthropogenic emissions of greenhouse gases (GHGs), and in most industrialized countries transportation fuel use produces a major fraction of all energy-related emissions.

Globally, transportation contributes approximately 14 % of GHG emissions (fig. 1). GHG emissions from this sector primarily involve fossil fuels burned for road, rail, air, and marine transportation. Almost all (95 %) of the world's transportation energy comes from petroleum-based fuels, largely gasoline and diesel.

Transport emissions are expected to increase rapidly over the next few decades. The *IEA* projects that energy use and CO₂ emissions in developed countries will rise by approximately 50 % between 2000 and 2030. Emissions in developing countries are expected to rise even faster, in some cases more than doubling between 2000 and 2020.

The largest sources of GHGs emissions in transportation sector include passenger cars and light-duty trucks, including sport utility vehicles, pickup trucks, and minivans. The remainder of GHGs emissions comes from other modes of transportation, including freight trucks, aircrafts, ships, boats, and trains, as well as pipelines. The particular share of aviation emissions is about 2 %. The activities of the transportation release several million tons of pollutants each year into the atmosphere: Pb, CO, CO₂, CH₄, NO_x, N₂O, CFCs, PFCs, SF₆, C₆H₆ and other VOC's, Zn, Cr, Co, Cd, PM (ash, dust).

Production and use of motor fuels

The vast majority of modern transport vehicles is powered by conventional motor fuels, which are predominantly derived from crude oil. Globally, the transport sector is responsible for around 28 % of energy consumption, and demand is still growing (fig. 2).

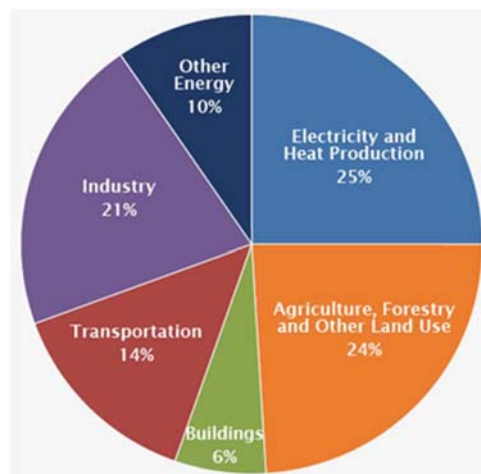


Fig. 1. Global GHG emissions by economic sector

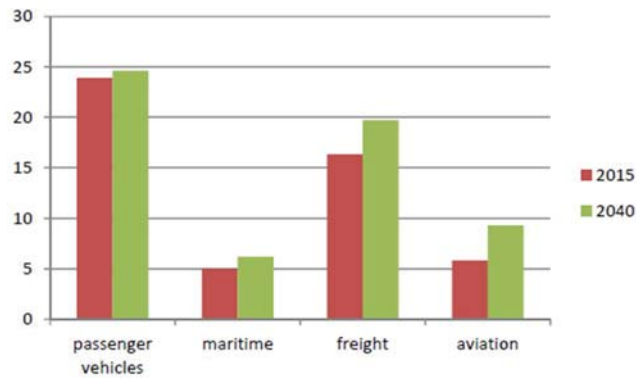


Fig. 2. The World Oil Demand for the Transport Sector (Source: IEA World Energy Outlook 2016), mb/day

The transport sector constitutes about 56% of global oil consumption, and it is heavily dependent on oil products (92%) (fig. 3). Alternatives to oil products are natural gas, biofuels, and electricity (Key World Energy Statistics 2016).

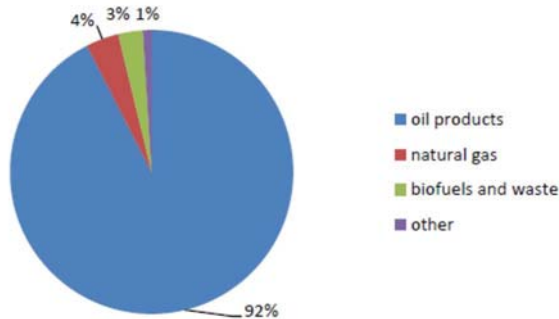


Fig. 3. Total Final Fuel Consumption in the Transport Sector (Source: IEA Key World Energy Statistics 2016)

Natural gas use in transport constitutes only 6.9% of total natural gas consumption. According to the IEA’s *World Energy Outlook 2016*, natural gas use in transport is slowly growing. Two-thirds of the projected growth is occurring in road transport; most of the remainder is liquefied natural gas (LNG) for the shipping sector.

Production and use of biofuels in transport sector

Biofuels currently contribute around 3 % of energy used in transport globally. Biofuels production has more than tripled since 2005 and has reached 74 megatonnes of oil equivalent (Mtoe) in 2014 (fig. 4). An estimated three-fourths of this production is fuel ethanol, and most of the remainder is biodiesel produced by the esterification of fatty acids; hydrotreated fats and oils also contribute a minor but increasing share. Advanced biofuels production from lignocellulosic biomass is still under development, and volumes produced are estimated to constitute less than 1 % of total biofuel volumes. Most of the biofuels produced are consumed in low-level blends in conventional vehicles; alternative fuel vehicles, which need to use highlevel blends of biofuels or other sources of energy, have been adopted quite slowly.

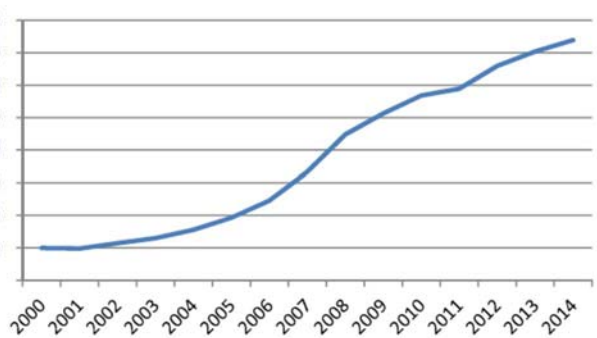


Fig. 4. World Biofuels Production in 2014 (ktOE) (Source: IEA Headline Energy Data)

Production and use of aviation fuels

Modern civil aviation is developing constantly. The world volume of aircraft transportation increases on 4–5 % annually. As a result during last decade consumption of fuels for air-jet engines has increased on 21 %. As it is stated in about 5.5 thousand barrels of jet fuel is produced and consumed in the world daily. Today, according to the data presented by the World Airfleet, there are 2 thousand airlines around the world. The world amount of passenger air travels increases on 4 – 5% annually. Basing on IATA forecasts the world civil air fleet will reach 35 thousand units till 2025.

Increasing of air fleet and number of flights lead to growing of jet fuel use. Some scientists state that we use about 290 thousand ton of jet fuel daily. Thus, production of jet fuels is still one the leading branches in world oil processing.

Such situation promoted strengthening of ecological requirements to quality of jet fuels. Number of influential organizations took measures on prevention of aviation negative impact on environment.

The resolution of European Parliament about minimization of the consequences of aviation activity for climate change (INI/2005/2249) clearly states that: “European Parliament strongly demand the cooperation in implementation of jet biofuels, in such a way promoting minimization the consequences for climate changes”.

International Air Transport Organization has announced the task to reduce CO₂ emissions on 50 % by 2050. At the same time European Commission has adopted policy on the reduction of CO₂ emissions on 60 % by 2050. the share of low-carbon aviation fuels should reach 40 % by 2050.

Contrary to the ground transport sector, which can use electric energy, aviation has no near-term alternative to liquid hydrocarbon fuels (electric commercial aircraft are unlikely before 2040). Therefore, alternative aviation fuels are considered to be the main and leading energy solution to mitigate the emissions growth of the industry in the medium term

The special attention to the question of civil aviation “greening” is traditionally paid by ICAO (International Civil Aviation Organization). During the 38-th session of ICAO Assembly that was held in November 2013 there was a proposal on “... collecting information about development of alternative aviation fuels ... and estimating the progress in reaching global tasks of the modern civil aviation”. In a result the AFTF (Alternative Fuel Task Force) Group was created. Its main task is review and analysis of alternative kinds of fuels, available feedstock, technologies and volumes of its production.

However during the 39-th session of ICAO Assembly that was held in 2016, the development, deployment and use of alternative motor fuels become officially recognized as a key measure for reducing climate changes resulting from air transport activity. States and governments were recommended to provide complete approval and support for activities intended for alternative fuels development and implementation.

The main principles of European Policy in sphere of alternative aviation fuels use are stated in the following documents:

- Directive 2009/28/EC of the European Parliament and Commission on 23.04.2009 about stimulation of energy from renewable sources use;
- Agreement of the European Commission on 08.02.2006 “ European Union Biofuel Strategy” that determines 7 strategic directions for development and production of biofuels by the member and associated states;
- Directive 2009/30/EC of the European Parliament and Commission on 23.04.2009 about technical requirements to gasoline, diesel and gas fuels and implementation of the mechanism for monitoring and reduction of greenhouse gases (Directive on Fuel Quality).

Today there is a great variety of technologies for alternative jet fuels production. The most well-developed among them are:

- Fuels derived from conventional oil;
- Fuels derived from unconventional oil feedstock (oil sands and oil-shales);
- Fuels derived synthetically from natural gas, coal, or biomass via the FT process;
- Fuels derived from renewable plant oils and animal fats (ethers of fatty acids and hydroprocessed renewable oils);
- Fuels derived from alcohols (ethanol and butanol);
- Fuels derived from micro- and macro-algae;
- Fuels derived from household waste and halophytes via pyrolysis.

Before the 2012 there was no practical experience in application of aviation biofuels in Ukraine. National aviation university was first who started researches intended for development of alternative jet fuels. Generalizing the world's experience in alternative jet fuels development we have concluded that the most optimal kind of aviation biofuels is biokerosene, which is derived from renewable oils. Feedstock for biocomponents production is oils, obtained from seeds of various agricultural oily plants: rape, sunflower, camellina, jatropha, canola, palm oil, etc. The main factor for feedstock selection is surely geographical and climatic conditions typical for country-producer and optimal for certain oily plant cultivation.

In general Ukraine among other countries have considerable resource potential for alternative jet fuels production from plant oils. Being one of the leading countries in Europe by volumes of rape and sunflower production Ukraine is still one of the top rapeseed exporters to EU. At the same time Ukrainian oil producers promote growing of new biofuel cultures, such as camellina, soy and some others. Today, Ukraine has all possibilities for alternative jet fuels manufacturing for satisfaction of its own needs and for export also.

Implementation of biofuels derived from plant feedstock surely has potential and perspective for its future development. Application of biofuels should be totally in the scope of sustainable development principles and doesn't do harm to food industry. In future application of alternative jet fuels will have the following positive results: availability of feedstock that is important for countries, which don't possess its own deposits of fossil fuels; saving of exhaustible energy resources; decreasing volumes and toxicity of aircraft exhaust gases, thus protecting air quality in lower atmosphere layers; comparative simplicity and low cost of biofuel production process; low price for biofuel comparing to traditional kerosene; stimulation of agricultural complex development in countries-producers of biofuels.

References

- [1] Advanced Motor Fuels Annual Report, 2016, IEA, 150.
- [2] Alternative aviation fuels: overview of challenges, opportunities, and next steps, 2017, 81.
- [3] Fact Sheet, Alternative Fuels, 2017, IATA, www.iata.org/pressroom/facts_figures
- [4] Overview of Alternative Jet Fuels in 2014, 2015, 7, www.icao.int/
- [5] Alternative Jet Fuel Environmental Sustainability Overview, CAAFI Environmental Sustainability Overview, 2014, 27 p. <http://www.caafi.org>
- [6] Iakovlieva A. and Boichenko S., 2012, Systems and means of motor transport, 3, 239.
- [7] Kondili E. and Kaldellis J., 2007, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, 2137.
- [8] A. Yakovlieva, S.Boichenko, O. Vovk, K. Lejda, O. Gryshchenko, Advances in Sustainable Aviation. [Springer International Publishing](http://www.springer.com), 2018. 4.

A decorative border resembling a scroll, with a thick top edge and rounded corners, framing the text.

УСНІ ДОПОВІДІ
ORAL PRESENTATIONS

**OBTAINING AND APPLICATION
OF COUMARONE-INDENE RESINS
ON THE BASIS OF LIQUID PRODUCTS COKING PROCESS**

Serhiy Pyshyev, Oresta Ripak, Michael Bratychak

*Lviv Polytechnic National University, 12 Bandery Str., 79013 Lviv, Ukraine,
gajva@polynet.lviv.ua*

Abstract. Coumarone-indene resins (CIR) were obtained from various liquid coal coking products. CIRs with different groups were synthesized *via* cooligomerization of unsaturated compounds presented in narrow fraction of light fraction of tar pitch with the addition of different industrial monomers. It is proposed to use these coumarone-indene resins to obtain polymer modified bitumen with excellent adhesive properties.

Due to its natural properties petroleum bitumen is unable to create the conditions for long-term operation of pavement under modern heavy duty traffic and adverse weather factors. Therefore, it is necessary to radically improve the physical and mechanical characteristics of these materials by complex modification with additives. Coumarone-indene resins (CIR) have shown themselves as qualitative modifiers of oxidized bitumen and bitumen emulsions [1, 2].

These resins can be produced from liquid by-products of coal coking [1-3]. "Crude" benzene (GB) and light fraction of tar pitch (LFTP) were used to obtain a narrow fraction (indene-coumarone fraction (ICF) – 140-190 °C or 150-190 °C).

The ICF components content was determined by the chromatographic method and it is represented in Table 1.

The investigations of ICF components content from GB (140-190 °C) were carried out using Khromatek-Crystal 5000.2 gas-liquid chromatograph (Yoshkar-Ola, Russia). The column by the length of 50 m was filled with liquid phase of Pona. The column temperatures were from 40 to 180 °C; flame ionisation detector was used.

The investigations of ICF components content from LFTP (150-190 °C) were carried out using Crystal 2000M gas-liquid chromatograph (Yoshkar-Ola, Russia). The column by the length of 3 m was filled with Inerton-super (0.16–0.20 mm fraction) + 10% tricresyl phosphate. The column temperature was 130 °C, evaporator temperature 200 °C, detector temperature 200 °C.

From the LFTP, a narrower fraction (150-190 °C) was withdrawn, compared with the ICF of GB (140-190 °C). This was done in order to increase the content of unsaturated compounds in the raw material. However, the content of unsaturated compounds (first of all, owing to styrene) in fr. 150-190 °C is significantly lower than that in fr. 140-190 °C.

As it was found in previous studies, in conditions close to the optimal ones the synthesis of CIR from both types of raw materials (RM) was carried out *via* ionic polymerization method. The raw material was pretreated *via* drying and removing pyridine bases using 72% sulphuric acid. Such procedure allows to decrease catalyst amount and increase CIR yield and

softening temperature. Then the ready raw material was loaded into a reactor and the reaction conditions (time, temperature, catalyst amount) were set. Polymerization was carried out under stirring. The obtained product was washed by water till the reaction became neutral. Unreacted material was distilled from CIR under vacuum. The results are presented in Table 2.

As can be seen from the data obtained, the resin yield of fr. 150-190 °C from LFTP is much smaller. It should be noted that the effectiveness of this type of resin using as components of bitumen significantly depends on its softening temperature (see Table 3). Therefore, resin from RM2 (CIR2) cannot be used to modify bitumen.

To prepare polymer modified bitumen (PMB) a definite amount of bitumen was heated to the given temperature, then a modifier was added and stirring was switched on ($Re = 1200$). The modification was carried out for 1 hr at 110 or 190 °C. Polymer amount was determined by the experiments taking into account that necessary softening temperature of PMB should be 52-54 °C (according to DSTU B V.2.7-135:2007 for bitumen modified by polymers, grade BMP 60/90-52 it must be not less than 52 °C).

To solve the possibility of overshooting resins from fr. 150-190 °C an initiated polymerization was used. At the same time, oxygen-functional functional groups were added to the resin.

Table 1

Components content in raw materials

Component	Content in the fraction (wt%)	
	140-190 °C from GB (RM1)	150-190 °C from LFTP (RM2)
Benzene	0.48	1.27
Toluene	4.44	10.34
Ethylbenzene	1.98	2.38
<i>p</i> -Xylenes	3.79	25.73
<i>m</i> -Xylenes	23.82	
<i>o</i> -Xylenes	5.15	4.24
Styrene	18.13	2.51
<i>o</i> -Ethyl toluene	1.46	2.35
<i>p</i> -Ethyl toluene		2.59
Pseudocumene	4.31	3.41
2,3-Benzofuran (coumarone)	1.65	3.55
Indane	22.15	12.85
Indene		11.05
Naphthalene	2.08	4.00
Methylnaphthalenes	–	10.58
Other hydrocarbons ¹ and non-identified	10.56	3.15
Total	100.00	100.00

¹Components, the content of which in all samples did not exceed 1%

Table 2

Characteristics of CIR

Index	Values	
	For CIR1 from RM1	For CIR2 from RM2
CIR yield (wt%)	39.2	17.20
Softening temperature (°C)	124	88

Synthesis conditions: catalyst concentration (TiCl₄) – 3,0 wt%; temperature – 40 °C; time – 40 min.

Table 3

Dependence of PMB adhesive properties on CIR¹ softening temperature [1]

Bitumen content (wt%)	CIR content (wt%)	Softening point (ball & ring method) of CIR (°C)	Adhesion to glass (%)	Low-temperature adhesion (%)
88.0	12,0	97	77	70
91.9	8,1	120	85	74
92.7	7,3	128	100	97
93.3	6,7	135	100	98
93.6	6,4	140	100	100
95.0	5,0	185	100	100

¹Resins were synthesized from fr. 140-190 *via* ionic polymerization method

Cooligomerization of fr. 150-190 °C was carried out in metal ampoules by the capacity of 100-500 ml. The ampoules were loaded by the corresponding mixture, blown with an inert gas, closed and placed into a thermostat. After cooligomerization the mixture was vacuumized at 100 °C and residual pressure of 2.67 kPa in the presence of inert gas (CIR3, 4; see Table 4). After finishing the process the ampoules were cooled to the definite temperature and the matter was precipitated using petroleum ether (CIR5; see Table 4). The precipitated product was dried in vacuum oven at 40 °C.

Table 4

Preparation conditions and yield of CIR obtained from fr. 150-190 °C by initiated polymerization

Resin	Composition of the raw material mixture (wt%)	Synthesis conditions	CIR yield (wt%)
CIR3 (with carboxy groups)	Fr. 150-190 °C – 75,4; styrene – 11,2; methacrylic acid – 3,1; 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) in the form of 0.2 M solution in toluene – 10,3	Temperature – 80 °C; time – 6 hr	7.7
CIR4 (with epoxy groups)	Fr. 150-190 °C – 76,8; styrene – 8,6; glycidyl methacrylate – 6,8; monoperoxide derivative of dioxyphenylpropane diglycidyl ether in the form of 50 % mass solution in toluene – 7,8	Temperature – 120 °C; time – 6 hr	16.7
CIR5 (with ester groups)	Fr. 150-190 °C – 75,6; methyl methacrylate – 14,4; 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile) in the form of 0.2 M solution in toluene – 10,0	Temperature – 80 °C; time – 6 hr	21.5

From the fraction 140-190 °C under optimum conditions (catalyst concentration (TiCl₄) – 3.3 wt%; temperature – 37 °C; time – 40 min) CIR1-1 was carried out *via* ionic polymerization method. CIR1-1 yield was 33.3 wt%; softening temperature was 135 °C.

Based on CIR1-1 obtained under the optimum conditions (7 wt%), plasticizer (tar produced from West-Ukrainian oils – 8 wt%), and BND 60/90 bitumen (85 wt%) we prepared PMB. Its characteristic is given in Table 5.

Table 5

PMB1-1 from CIR1-1 characteristics (modification temperature – 110 °C)

Index	Standard for BMP 60/90–52 bitumen according to DSTU BV.2.7.135:2007 ¹	Values
Homogeneity	+	+
Penetration at 25 °C (m·10 ⁻⁴)	61-90	62
Softening point (ball & ring method) (°C)	≥ 52	52
Ductility (m·10 ⁻²)		
at 25 °C	≥ 25	26
at 0 °C	≥ 5.0	6
Elasticity at 25 °C (%)	≥ 50	52
Brittleness temperature (°C)	≤ -15	-16
Flash point determined in open firepot (°C)	≥ 230	236
Change of properties after heating:		
Change of softening point (°C)	≤ 6	5
Residual penetration (%)	≥ 60	61
Adhesion to glass (%)	≥ 75	93
Low-temperature adhesion (%)	-	82
Destruction while storage:		
Difference between softening points (°C)	≤ 8	8
Difference between penetrations at 25 °C (m·10 ⁻⁴)	≤ 30	22

¹DSTU is Ukrainian National standards

It means that CIR is an effective modifier of petroleum bitumen. Sample with CIR1-1 (PMB1-1) used meet the requirements DSTU B V.2.7-135:2007.

CIR3-5 was used to prepare PMB as well. The results are presented in Table 6

Table 6

PMB3-5 from CIR3-5 characteristics (CIR content in PMB – 2,4 wt%)

Index	BND 60/90 bitumen	Values					
		PMB3 from CIR3 (with carboxy groups)		PMB4 from CIR4 (with epoxy groups)		PMB5 from CIR5 (with ester groups)	
		Modification temperature, °C					
		110	190	110	190	110	190
Softening point (ball & ring method) (°C)	46	46	49	49	50	46	48
Penetration at 25 °C (m·10 ⁻⁴)	70	70	61	67	57	69	62
Ductility (m·10 ⁻²)	63	63	63	>92	>92	72	84
Adhesion to glass (%)	47	65	97	81	87	65	95
Homogeneity	not normal ized	–	+	+	+	–	+

It means that CIRs with different functional groups are also an effective modifier of petroleum bitumen also. The best effect is shown when applying CIR4. This resin can be mixed with bitumen at 110 °C. When only 2.4 wt% CIR4 is added, the softening point increases by 3 °C, adhesion increases almost twice, ductility increases significantly.

References

- [1] Pyshyev S., Grytsenko Yu., Danyliv N., *et al.*: Petrol. Coal, 2015, **57**, 303.
- [2] Pyshyev S., Grytsenko Yu., Solodkyy S. *et al.*: Chem. Chem. Technol., 2015, **9**, 359.
- [3] Bratychak M., Astakhova O., Shyshchak O. *et al.*: Chem. Chem. Technol., 2017, **11**, 509.

CATALYTIC AFTERBURNING OF VOLATILE POLLUTANTS FROM BIOMASS COMBUSTION

*Marek Kulażyński, Jerzy Walendziewski, Katarzyna Pstrowska, Hanna Fałtynowicz,
Rafał Luźny, Marek Stolarski*

*Wroclaw University of Science and Technology, Faculty of Chemistry,
Gdańska Str. 7/9, 50-344 Wroclaw, Poland, marek.kulazynski@pwr.edu.pl*

Summary

The goal of the work was to prepare catalysts based on natural aluminosilicate and to determine their activity on a laboratory bench using a model gas. The flue gas from the biomass combustion process was treated using two series of catalysts. The first series of catalysts was prepared using a one- and two-step impregnation method from an aqueous solution. Copper and manganese oxide derived from the corresponding salts were used as the active phase. The second series of catalysts was prepared in accordance with the statistical method of experimental design in order to optimize the composition of the tested catalysts. The catalysts contained from 0.1% to 10% Cu and from 0.1% to 4% Mn and were prepared by two-step application of the active phase. Optimization of the catalyst composition allowed to select the most active catalyst which contained 4% Mn and 5% Cu and reached a maximum conversion of approx. 95% in the temperature range from 450 °C to 500 °C.

1. Introduction

Domestic boilers powered by biomass are classified as low-emission energy producing facilities for the needs of individual (dispersed) consumers. They emit relatively low concentrations of CO, NO_x and gaseous organic pollutants, especially when using high-performance automatically controlled constructions. For this reason, the law on the quality of boilers available on the market is stricter. From July 2018, it will not be possible in Poland to produce or install boilers with a lower than fifth emissivity class. failures. The boilers cannot be equipped with grates, which are usually used for incineration of municipal waste and are often subjected to failures [1-3].

2. Experimental

Natural aluminosilicate was used as the catalyst carrier and the active phase of the catalyst was Cu and Mn, derived from the corresponding salts of these metals, i.e. copper nitrate (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) and manganese acetate (Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O). The active components of combustion catalysts were supported by impregnation from an aqueous salt solution - the incipient wetness method. Single- and two-component catalysts were prepared using the one- and two-step impregnation method. The one-step method consisted in impregnating the support with an aqueous solution of metal salts and then drying and calcination. The two-stage method assumed the application of a second portion of metals to the catalyst prepared in the first stage, followed by re-drying and calcination. Catalyst activity tests were performed in a reaction system consisting of an electrically heated reactor connected with gas chromatograph and assistive devices as shown in Fig. 1. Benzene was selected as emitted model exhaust gas pollution. The model gas saturated with benzene (concentration in the range of 5 000 – 20000 ppm) was fed into the reactor in which the catalyst layer was placed in an amount of approx. 0.3 g, placed between two layers of inert grain material. The flow of the feed during the tests was in the range from 10 000 to

50 000 ———. The catalyst bed temperature was controlled using an autotransformer based on the thermocouple sensor readings.

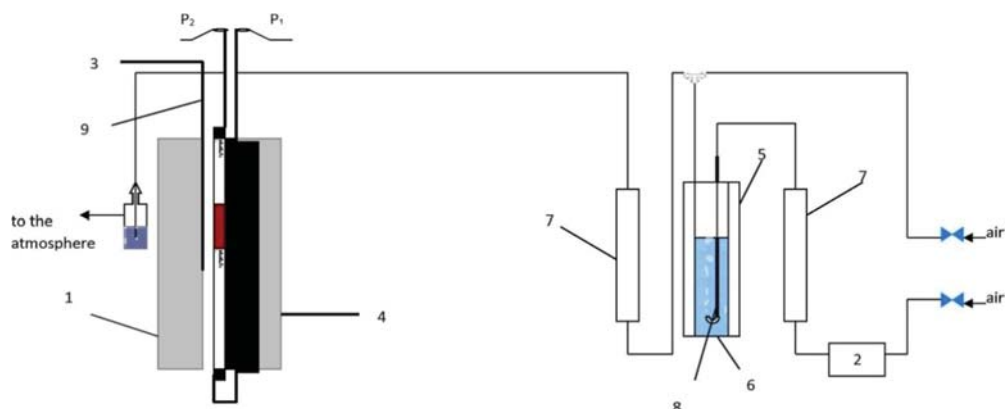


Fig.1. The applied system for testing combustion catalysts

1 - reactor with catalyst; 2 - flow regulator; 3 - temperature recorder; 4 - transformer; 5 - cryostat; 6 saturator; 7 - flowmeter; 8 - sintered glass; 9 - pocket thermocouple, P1 and P2 - gas sampling points for analysis.

The catalyst activity was tested in the temperature range from 200 to 500 ° C and was determined based on the benzene conversion rate. The concentration of benzene in the model gas before the inlet to the reactor and at the reactor outlet was analyzed using a N-504 gas chromatograph equipped with a flame ionization detector. A capillary column with a length of 30 m and a diameter of 0.53 mm filled with dimethyl polysiloxane was used in the analysis of the products. The degree of benzene conversion was determined in intervals of approximately 50 ° C, in the range from 200 to 500 ° C.

3. Results and Discussion

In the first series the activities of five catalysts of were determined, in which each catalyst contained a different composition of the active phase and was prepared in a different way. The highest activity was obtained by a two-component, copper-manganese catalyst, with the highest content of metals and prepared using the two-stage impregnation method, where copper was supported in the first and manganese in the second impregnation. With a the model gas flow of 25 000 ——— and benzene concentration 10 000 ppm, this catalyst has achieved over 55% benzene conversion at 350 ° C and 95% at 450 ° C. The second series of catalysts was prepared in accordance with the statistical model of experimentation. For this purpose, 9 catalysts with an active metals content in the range of 0.1 to 10% copper and 0.1 to 4% manganese were prepared. All catalysts were tested under a load of 25 000 ——— and a benzene concentration of 10 000 ppm. The analysis of the results made it possible to conclude that the influence of copper content on catalyst activity in the benzene combustion process is negligible. The catalyst activity depends mainly on the manganese content and is the highest for the catalysts that contain it. In the first approach, the first series of prepared catalysts was tested with compositions: MOC1 (10.07% Cu), MOC2 (10.07% Cu and 3.38% Mn), MOC3 (4.21% Mn), MOC4 (10.18% Cu and 4.21% Mn) , MOC5 (2% Cu and 2% Mn) and carrier. The activity tests were carried out under GHSV conditions = 50 000 h⁻¹ and = 10 000 ppm. The influence of temperature on the conversion of benzene was determined and the obtained results are shown in Fig. 2. The highest activity was

presented by two-component catalysts prepared using a two-impregnation method. All tested catalysts were characterized by a negligible conversion, combustion of benzene up to 300 °C. Only the MOC2 and MOC4 catalysts achieved benzene conversion above 95% at temperature 450 °C. Fig. 3 shows the effect of changing the flow of the model reaction mixture over the MOC2 catalyst on its activity.

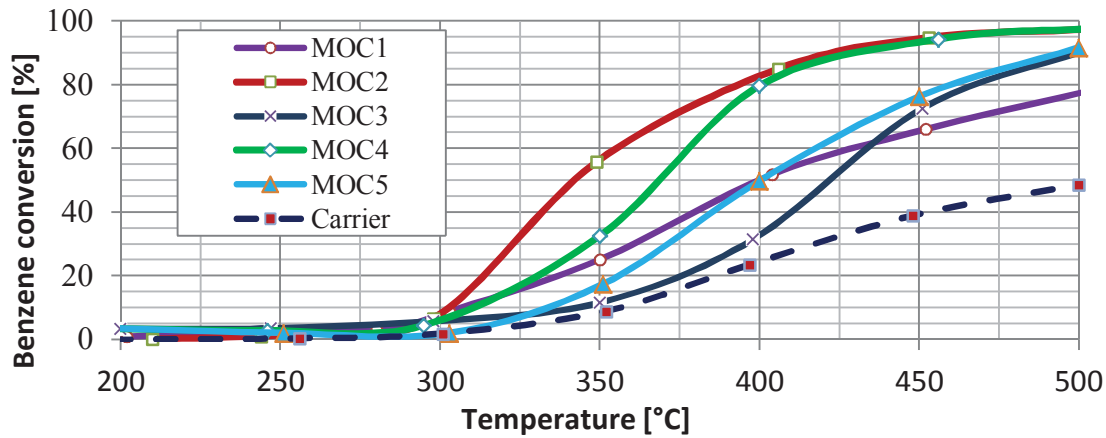


Fig. 2. Benzene conversion using the first series of catalysts as a function of temperature

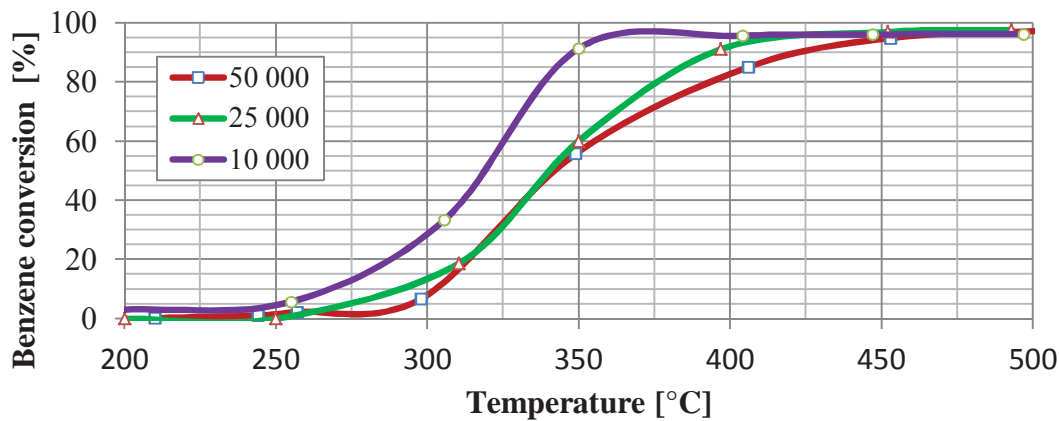


Fig. 3. Benzene conversion using MOC2 catalyst and various model gas flow (GHSV) as a function of temperature

Fivefold reduction of the model gas flow to $GHSV = 10\,000 \frac{cm^3_{gazu}}{cm^3_{kat} \cdot h}$ allowed to significantly increase model gas conversion. Under these conditions, the MOC2 catalyst at 350 °C reached over 90% benzene combustion.

Fig. 4. presents the effect of changing the benzene concentration on the catalyst activity under the same catalyst reaction mixture flow ($GHSV = 25\,000 \frac{cm^3_{gazu}}{cm^3_{kat} \cdot h}$). When the concentration of benzene changed from 10 000 to 20 000 ppm, a slight reduction in the conversion was noted. At 400 °C, the catalyst achieves approximately 90% conversion for the three applied benzene concentrations. Based on the results of the first series of catalysts and the determination of the best parameters of the apparatus, the research of the second series of catalysts was designed. In Fig. 5, the results of tests for $GHSV = 25\,000 \frac{cm^3_{gazu}}{cm^3_{kat} \cdot h}$ and $C_{C_6H_6} = 10\,000$ ppm are presented. The graph presents the conversion characteristics for nine prepared catalysts. 4% manganese containing catalyst showed the highest activity, lower activity was achieved by three more

catalysts with a 2% manganese content. The influence of copper content on the activity of tested catalysts in the afterburning process is unnoticeable.

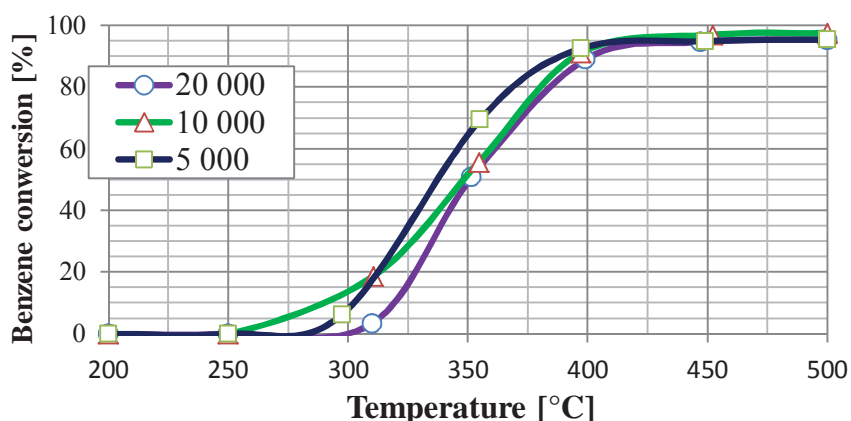


Fig.4. Effect of change in benzene concentration on benzene conversion on MOC2 catalyst.

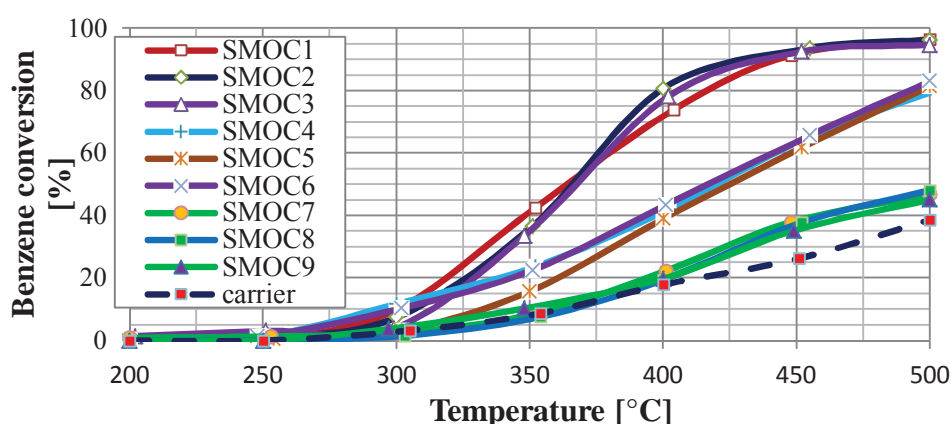


Fig. 5. Comparison of the activity of the second series of catalysts, the obtained conversions as a function of temperature

The curves in Figure 5 are arranged in characteristic bands, for the catalysts with identical manganese content (4%, 2% or 0.1%). Within each band there are three curves describing catalysts with different copper content. It is clearly visible that copper does not affect the activity of the tested catalysts in a noticeable way.

4. Conclusions

Conversion of benzene depends mainly on the content of manganese and is the highest for the catalyst, which in its composition contains the maximum amount of this metal (4% by mass) and the minimum share of copper.

References:

- [1] M. Kułażyński, S. J. Jabłoński, J. Kaczmarczyk, Ł. J. Świątek, K. Pstrowska, M. Łukaszewicz, J. of the Energy Institute. 2017, pp. 1-8.
- [2] Łukasz J. Świątek, Marek Kułażyński, Przemysł Chemiczny. 2016, t. 95, nr 8, s. 1630-1633.
- [3] Łukasz J. Świątek, Marek Kułażyński, Katarzyna Pstrowska, Rafał Łużny, Wpływ składu katalizatora selektywnej redukcji tlenku azotu(II) na jego aktywność. Przem. Chem., 2014, t. 93, nr 8, s. 1346-1349.

Acknowledgments

Study was financed from funds for The National Centre For Research and Development, Biostrateg II and III.

МОДИФІКАЦІЯ ДИЗЕЛЬНИХ ПАЛИВ ОРГАНІЧНИМИ КОМПОНЕНТАМИ З НЕХАРЧОВОЇ СИРОВИНИ

Олена Шевченко, Валерія Каменєва

*ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет"
пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, e_shevchenko@ua.fm*

Розглянуті питання застосування метилових естерів жирних кислот, отриманих з відходів харчової промисловості, а також технічних рослинних олій та тваринних жирів. Досліджено фізико-хімічні та експлуатаційні властивості сумішевих дизельних палив. Підібрані присадки, що покращують низькотемпературні та антиокислювальні властивості сумішей біодизеля з нафтовим паливом. Виказані припущення про можливе збільшення концентрації біодизеля в сумішевих паливах до 30%.

Ключові слова: біодизельне паливо, сумішеве дизельне паливо, нехарчові олії і жири,

Одним з важливих напрямків науки і технології є отримання і застосування палив. Горючі копалини – нафта, вугілля та природний газ відносяться до поновлюваних джерел енергії. Палива рослинного походження – спирти, рослинні олії і біодизель теж є поновлюваними джерелами енергії. Вони мають незначний вплив на навколишнє середовище і не порушують баланс атмосферного вуглецю.

Рослинні і тваринні жири складаються з суміші тригліцеридів – гідрофобних сполук, що утворюються в живих організмах у процесі внутрішньоклітинного обміну речовин. Олії і жирні кислоти є природними джерелами незамінних жирних кислот: лінолевої і арахідонової. В природі найбільш часто зустрічаються насичені жирні кислоти, до яких відносяться масляна, капрінова, лауринова, миристинова, пальмітинова, стеаринова, до ненасичених – арахідонової і ерукова [1].

В останні роки збільшилася кількість досліджень, присвячених технологіям перетворення олій і жирних кислот в інші продукти. Розробка методів епоксидування, гідрування і переетерифікації олій в присутності каталізаторів і біокаталізаторів дозволила отримувати палива, які є альтернативою традиційним нафтопродуктам. Наприклад, в процесі переетерифікації в'язкість олії знижується, що дозволяє застосовувати його в якості біопалива. В багатьох державах виробляють рідке біопаливо з різноманітної рослинної сировини. При цьому фізико-хімічні властивості палив, отриманих з рослинних олій, близькі до властивостей нафтового дизельного палива. Тому дизельні двигуни в достатній мірі пристосовані до роботи на рослинних оліях та продуктах їх переробки.

Джерелом олій є олійні рослини, які містять в різних своїх частинах (головним чином в насінні) рослинні жири. Отримання біодизеля можливо з будь-якого тваринного або рослинного жиру, жирних кислот та їх відходів. Але використання рослинних олій в чистому вигляді в якості палива для дизелів стримується підвищеним нагароутворенням, високою температурою застигання та високою в'язкістю [2].

Виробництво і використання біодизельного палива в Україні дасть можливість радикально вирішити еколого-економічні проблеми економіки нашої держави, особливо в сільській місцевості. В Україні є необхідні умови для виробництва практично всіх видів альтернативної поновлюваної енергії, в тому числі і біопалива – біоетанолу та біодизеля. Потрібна тільки відповідно зважена державна політика, яка могла б сприяти розвитку цього енергетичного напрямку шляхом створення відповідного правового і економічного поля а

також налагодження виробництва в країні обладнання, необхідного для виробництва цих біологічних екологічно безпечних видів палива [3].

При переробці харчової сировини утворюється велика кількість жировміщуючих відходів, які не завжди знаходять кваліфіковане застосування. В Україні, наприклад, сумарна кількість таких відходів становить близько одного мільйона тонн на рік. За місяць українські підприємства отримують лише курячого жиру близько 1000 т.

Таблиця 1

Обсяги утворення курячого жиру на підприємствах України

Назва підприємства	Кількість курячого жиру т/міс
ПАО «Миронівський хлібопродукт»	200-250
ТМ «Гаврилівські курчата»	100-120
ЗАТ «Птахокомбінат» Дніпровський»	30-35
Інші підприємства	500

Деякі тваринні жири не можуть бути використані для виготовлення мила через невідповідність нормам за кольором, прозорості, забруднення домішками і т.д. Зокрема, мова йде про суміші свинояловичого жиру, який є відходом м'ясопереробки. Курячий і риб'ячий жири використовуються лише частково в якості добавок до кормів для тварин, інша, більша частина, не знаходить кваліфікованого застосування і може служити для виготовлення біодизеля. Переробка технічних тваринних жирів низької вартості є не тільки додатковим джерелом сировини для синтезу метилових естерів жирних кислот (МЕЖК), але і частковим вирішенням проблеми утилізації відходів харчової промисловості. Не треба також займати великі площі сільськогосподарського призначення, необхідні, наприклад, для посівів ріпаку - традиційного джерела біодизеля в Європі.

Біодизельне паливо по впливу на навколишнє середовище та здоров'я людини має більше переваг в порівнянні з нафтовим дизельним паливом. Технічно показник теж не поступається стандарту на дизельне паливо ЄвроV. Великі площі неродючої землі можуть бути використані для вирощування відповідних деревних порід/рослин, що не тільки активізують природоохоронну діяльність, а й підвищують зайнятість сільського населення. Біодизельне паливо створює також нейтральний цикл CO₂, так як CO₂, що потрапляють в атмосферу з двигунів, поглинають дерева і рослини. Для задоволення прогресуючого попиту на біодизельне паливо повинна бути прийнята стратегія постійного і рівномірного постачання олії та жирів, що дозволить знизити ціну сировини синтезу біодизельного палива. Для подальшого зниження експлуатаційних та капітальних витрат необхідно також розвивати біотехнології і технології переробки.

Незважаючи на швидко зростаюче споживання поновлюваного палива, інтеграція процесів виробництва поновлюваного палива в межах НПЗ поки незначна. Це відокремлене виробництво сприяє збільшенню витрат, оскільки залишається невикористаною існуюча інфраструктура для розподілу і виробництва палив на нафтовій основі.

Хоча МЕЖК і мають багато властивостей подібних до нафтового дизельного палива, за деякими параметрами все ж поступаються йому, завдяки своїй хімічній структурі. Проблеми виникають з такими показниками як окисна стабільність, низькотемпературні характеристики. Будь-який біодизель у чистому вигляді має досить високу граничну

температуру фільтрованості, помутніння і застигання. Часто виникає необхідність обладнання машини ще одним паливним баком. Додатковий бак оснащують датчиком температури та нагрівальною спіраллю в якій тече змащувально-охолоджуюча рідина автомобіля. Переключити систему на бак з біодизелем можна коли паливо в ньому достатньо нагріте.

МЕЖК – хороший розчинник. Наліт, що утворюється в наслідок роботи двигуна на традиційному дизельному паливі, руйнується при переході на біодизель і викликає засмічення фільтрів та інжекторів, тому виникає необхідність їх заміни.

На неадаптованих автомобілях МЕЖК при триваліому контакті з гумовими трубками та ущільненнями розчиняє їх. Особливо схильні до деструкції поліпропілен, полівініл та деякі види гуми. На бензооливоростійкі поліуретанові деталі, фторопласт, тефлон, вігон біодизель такого руйнівного впливу не виявляє.

Усунути деякі недоліки можна також правильним підбором сировини, технології переробки або змішуванням з традиційним дизельним паливом.

Зразки метилових естерів жирних кислот, отримані традиційним способом – переестерифікацією тригліцеридів метанолом представлені в табл. 2. Наведені вимоги до літнього дизельного палива та фактичні показники якості товарного дизельного палива, використаного у дослідженні.

Істотним недоліком біодизеля є його погані низькотемпературні властивості і невисока термоокиснювальна стабільність, підвищені густина та в'язкість. В результаті застосування біодизеля обмежене теплою порою року, а його концентрація в сумішевих паливі - на рівні 7%. Гарантійний термін його зберігання не перевищує 3 місяці.

Метою дослідження є розширення можливостей застосування біодизеля в якості добавки до моторних палив.

Фракційний склад характеризує повноту випаровування, швидкість утворення паливно-повітряної суміші та сам процес згорання, але для біодизеля термін «крива дистиляції» застосувати не можна. Якщо дизельне паливо містить сотні сполук, що киплять за різних температур, то біодизель практично єдиний продукт, і не потребує подальшого розкладу або відгонки індивідуальних естерів. Таким чином для біодизеля характерним є вузький інтервал температур. В наслідок цього будь який біодизель, незалежно від сировини, має дуже вузький інтервал кипіння, який може свідчити лише про відсутність забруднень.[4]

Як показують експерименти, при додаванні 30% біодизеля до нафтового палива 250-градусна точка сумішевого палива укладається в норми EN590 як і в'язкість та густина сумішевого палива.

Низькотемпературні властивості сумішевих палив обмежують їх застосування. Численні спроби знизити температури застигання і фільтрованості відомими депресорними присадками дозволили встановити, що в окремих випадках ефект можна отримати від добавок поліалкілметакрілатів в досить великій концентрації (до 1%). Нами встановлено, що депресори на основі сополімерів етилену з вінілацетату, виявляються ефективнішими за присадки на основі поліалкілметакрілатів.

Термоокиснювальна стабільність найбільш повно оцінюється прямим методом - обробкою киснем при заданій температурі з визначенням кількості утворених смол і гетерогенної фази (метод EN ISO 12205). Нами встановлена принципова можливість стабілізації біодизеля амінами.

Характеристики метилових естерів жирних кислот з різної сировини

Показники	Вимоги до палива за EN 590	Дизельне паливо літнє	Джерело сировини					
			Курачий жир	Риб'ячий жир	Соняшникова олія	Соєва олія	Пальмове масло	Свино-яловичий жир
Фракційний склад: - при температурі 250°C, випаровується% (об), не більше	65	49	-	-	6	-	-	-
- при температурі 350°C, випаровується % (об), не менше	85	87	100	100	75	100	100	100
- 95%(об) переганяється при температурі, °C, не вищій	360	360	-	-	360	-	-	-
Інтервал викіпання, °C	-	180-360	298-340	324-348	210-360	259-348	290-350	318-350
Цетанове число	51	51	54	56	53	54	52	53
Густина, 15 °C, кг/м ³	820-845	825	899	896	899	892	889	-
Вязкість кінематична, мм ² /с при 40 °C	2,0-4,5	3,5	8.32	6.58	5.4	6.68	7.19	7.12
Температура, °C:								
- спалаху	≥55	55	159	142	154	151	169	165
- застигання	-	-14	-3	-5	-7	-3	5	6
- помутніння	-	-4	7	0	0	2	15	21
- граничної фільтрованості	-5/-20	-8	2	-4	-1	-1	9	20
Кислотне число, мгКОН/г	-	-	2,1	2,0	0,03	2,2	0,75	0,75
Вміст сірки, мг/кг	≤50	10	9	2	0	0	0	0
Зольність, %мас	≤0,01	0,01	0	0,006	0,029	0,016	0,05	0,015
Йодне число, г I ₂ /100г	-	-	89,1	91,6	101,7	96,9	60,0	60,0

Дослідження фізико-хімічних властивостей біодизеля дозволяють припустити, що його концентрація в сумішевих паливах за умови введення відповідних присадок може бути збільшена до 30%. При цьому підбір депресорних присадок дасть можливість застосовувати біодизель весь рік. Знайдено також присадки, що підвищують термоокислювальну стабільність біодизеля.

[1] Мельников К.А. Масложировая промышленность, 2000, № 2, с.28-29.

[2] Мировая индустрия биотоплива: общая характеристика, история и факторы развития отрасли, 2012, Режим доступу: <http://www.beintrend.ru/2012-10-03-15-15-51>

[3] Knothe, G. Energy & Fuels, 2008, № 22, с.1358–1364.

[4] Ранд, С. Дж. Анализ нефтепродуктов. Методы, их назначение и применение. ЦОП «Профессия», СПб, 2014.

ЗНЕВОДНЕННЯ ПАСТКОВИХ ПРОДУКТІВ ТА АМБАРНИХ НАФТ

Юрій Голич¹, Петро Топільницький², Вікторія Романчук²

¹ПАТ «Укртатнафта», Полтавська обл., м. Кременчук, вул. Свіштовська 3,
golic@ukrtatnafta.com

²НУ «Львівська політехніка», м. Львів, вул. Ст.Бандери, 12,
topoil@polynet.lviv.ua

При підготовці до переробки нафт на НПЗ утворюються до ~ 1% пасткових водонафтових емульсій, що збираються на очисних спорудах у нафтопастках і містять значну кількість (до 60-80%) заемульгованої води і до 10% механічних домішок. Високий вміст механічних домішок в пасткових водонафтових емульсіях викликано потраплянням в систему заводської каналізації механічних домішок з нафти, зі свіжої та оборотної води, з території підприємства і технологічних установок, внаслідок корозії обладнання, пилу (з повітря), що потрапила в оборотну воду на градирнях тощо [1].

Як показують дослідження, пасткові водонафтові емульсії дуже стійкі й істотно відрізняються від звичайних водонафтових емульсій, хоча в них присутні і глобули води відносно великого розміру. Від того, наскільки повно й оперативно утворені пасткові водонафтові емульсії будуть залучатися в переробку залежить і рівень втрат, і ступінь забруднення навколишнього середовища. Підготовка та переробка стійких пасткових водонафтових емульсій викликає великі труднощі і здійснюється на кожному заводі по-різному, з урахуванням наявних умов і можливостей. Залучення пасткового продукту до зневоднення разом з сирію нафтою є актуальною проблемою на сьогодні. Її вирішення знизить загальні втрати заводів, підвищить їх екологічну безпеку.

Крім того, на нафтовидобувних підприємствах в процесі підготовки нафти і її зневодненні побічним продуктом є нафтові емульсії, які в основному зберігаються у відкритих ставках (амбрах). В так званій амбарній нафті кількість води становить 15-20 %. Таку нафту необхідно зневоднювати з подальшим залученням її до переробки, що збільшить ресурс нафтової сировини та вирішить екологічні проблеми, які виникають при зберіганні такої нафти.

Метою досліджень було визначення оптимальних параметрів процесу зневоднення штучно приготовлених емульсій з суміші нафт і пасткового нафтопродукту, а також амбарної нафти і встановити максимально можливу кількість пасткового продукту в емульсії, яка надходить на зневоднення. В процесі проведення досліджень були використані нафта Рожнятівського родовища, суміш західноукраїнських нафт (СЗУН), пастковий продукт, відібраний з резервуарів ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття», а також було використано нафту Охтирського НГДУ (вміст мех. домішок 0,73 %, вміст води 13,2 %). Кількість емульсії, яку завантажували в екстрактор – 100 мл, час відстоювання – 3 год. Температура досліджень становила 50, 60, 70 та 80 °С. Як деемульгатор використано ДМ-3, а також ПМ марок А та Б. Основою даних деемульгаторів є блоккополімери оксидів етилену та пропілену [2]. Методика зневоднення описана в [2].

У нафті Рожнятівського родовища вміст води становить 0,8 % мас. і механічних домішок - 0,03 % мас. В суміші нафт західно-українських родовищ вміст води складає 0,11 % мас., механічних домішок - 0,008 % мас. В пастковому продукті вміст води - 6,1 % мас. і механічних домішок - 0,5 % мас. Аналізовані нафти - малосірчисті: масова частка сірки у нафті Рожнятівського родовища - 0,32% мас., СЗУН – 0,54 % мас., у нафті з

пастки - 0,42% мас. До вихідних нафт додавали пастковий продукт в кількості 5, 10, 20 та 50 %. Одержано декілька зразків емульсії I – суміш нафти Рожнятівського родовища (в'язкість $5,90 \cdot 10^6$ м²/с) та пасткового продукту (в'язкість $11,84 \cdot 10^6$ м²/с), та декілька зразків емульсії II – суміш нафт західноукраїнських родовищ (в'язкість $51,43 \cdot 10^6$ м²/с) та пасткового продукту. Результати досліджень представлено в таблиці 1.

Аналізуючи дані таблиці 1, в'язкість емульсії I з підвищенням вмісту пасткового продукту зростає від $5,90 \cdot 10^6$ м²/с з нульовим вмістом пасткового продукту до $8,25 \cdot 10^6$ м²/с з вмістом пасткового продукту 50 %, оскільки в'язкість пасткового продукту є більшою від в'язкості нафти. В емульсії II, яка містить суміш нафт західноукраїнських родовищ з підвищенням вмісту пасткового продукту в'язкість зменшується від $51,43 \cdot 10^6$ м²/с з нульовим вмістом пасткового продукту до $16,40 \cdot 10^6$ м²/с з вмістом пасткового продукту 50 %, оскільки в'язкість пасткового продукту становить $11,84 \cdot 10^6$ м²/с і є меншою від в'язкості самої нафти.

Таблиця 1

Характеристика сумішей нафт з пастковим продуктом

Емульсії	Вміст пасткового продукту, % об.	В'язкість при 20 °С, 10^6 м ² /с	Густина при 20 °С, кг/м ³	Вміст води, мл
Емульсія I (з нафти Рожнятівського родовища)	0	5,90	833,90	0,8
	5	6,94	842,85	1,1
	10	7,04	843,85	1,35
	20	7,24	844,85	1,90
	50	8,25	854,80	3,82
Емульсія II (з суміші нафт західноукраїнських родовищ)	0	51,43	846,80	0,11
	5	22,03	852,80	0,35
	10	19,01	854,80	0,72
	20	16,70	858,80	1,35
	50	16,40	862,74	3,15
	100	11,84	893,60	6,10

Густина у випадку емульсії I збільшується із збільшенням вмісту пасткового продукту від 833,9 кг/м³ до 854,8 кг/м³, в емульсії II – від 846,8 до 893,6 кг/м³. Вміст води в обох емульсіях із збільшенням вмісту пасткового продукту (з вмістом води 6,10 мл) збільшується від 0,8 мл до 3,82 для емульсії I та від 0,11 до 3,15 мл для емульсії II.

Кожну з емульсій зневоднювали за температур 50, 60 та 70 °С, кількість деемульгатора 50, 100, 150 та 200 г/т. Дослідження показали, що емульсії, в яких вміст пасткового продукту становив 20, 30, 40 та 50 % ні за яких умов не зневоднювались. Збільшення тривалості відстоювання до 2 та 3 годин також не дало позитивного результату.

В емульсіях I та II, які містили 10 % пасткового продукту при температурі 70 °С спостерігалось відділення води вже за 1 годину досліджень, тому подальші дослідження проводились з використання саме тих емульсій. Їх піддавали зневодненню при температурі 70 та 80°С з застосуванням деемульгаторів ПМ марок А та Б, а також деемульгатора ДМ-3 в кількості 50, 100, 150 та 200 г/т. Час відстоювання – 2 год.

В таблиці 2 наведено залежність зневоднення емульсій I та II від марки деемульгатора, його витрати, температури при вмісті пасткового продукту в емульсії 10 %.

Аналіз даних досліджень показав, що при температурі 70 °С та витраті деемульгаторів 50 г/т відділення води не відбувалось ні в одній з емульсій. При збільшенні витрати

деемультаторів ПМ марок А та Б до 100 г/т емульсія І не зневоднювалась. Вода відділилась в емульсії ІІ в кількості 10 % при застосуванні deemультатора ПМ марки А, 5 % при застосуванні deemультатора ПМ марки Б та 50 % – при застосуванні deemультатора ДМ-3. Слід зазначити, що deemультатор ДМ-3 сприяв відстоюванню води в емульсії І, яка мала більшу густину та в'язкість порівняно з емульсією ІІ. Це можна пояснити наявністю води в кількості 0,8 % в самій рожнятівській нафті і, як наслідок, більшою стійкістю утвореної емульсії. Збільшення витрати deemультаторів ПМ марок А та Б до 150 г/т не дало результату по зневодненню емульсії І. А в емульсії ІІ збільшення витрати deemультаторів до 150 г/т сприяло збільшенню відділення води до 20 % при застосуванні ПМ марки А, до 10 % при застосуванні ПМ марки Б та до 65 % – ДМ-3.

Таблиця 2

**Залежність ступеня зневоднення емульсії І та ІІ
від марки deemультатора, витрати, температури при вмісті пасткового продукту 10 %**

Деемультатор	Температура, °С	Витрата deemультатора, г/т	Ступінь зневоднення, %	
			Емульсія І	Емульсія ІІ
ПМ м.А	70	50	0	0
ПМ м.Б	70	50	0	0
ДМ-3	70	50	0	0
ПМ м.А	70	100	0	10,0
ПМ м.Б	70	100	0	5,0
ДМ-3	70	100	20,0	50,0
ПМ м.А	70	150	0	20,0
ПМ м.Б	70	150	0	10,0
ДМ-3	70	150	50,0	65,0
ПМ м.А	70	200	20,0	50,0
ПМ м.Б	70	200	15,0	28,0
ДМ-3	70	200	65,0	92,0
ПМ м.А	80	200	45,0	90,0
ПМ м.Б	80	200	37,0	65,0
ДМ-3	80	200	100,0	100,0

Тільки при збільшенні витрати deemультаторів ПМ марок А та Б до 200 г/т вдалось відділити воду в емульсії І в невеликій кількості: 10 та 5 % відповідно. В емульсії ІІ процес відділення води проходив інтенсивніше: відстоялось 50, 28 та 92 % води відповідно з застосуванням deemультаторів ПМ марок А та Б та ДМ-3 в кількості 200 г/т.

Найкращі результати були досягнуті при витраті deemультатора ДМ-3 в кількості 200 г/т та підвищенні температури до 80 °С. Вода відділилась на 100 % при використанні deemультатора ДМ-3.

Проаналізувавши результати дослідження впливу кількості пасткового продукту в емульсії, а також типу deemультатора та температури на ступінь зневоднення можна зробити висновок, що максимальна кількість пасткового продукту в емульсії, при якій проходить зневоднення, становить не більше 10 %. При вмісті пасткового продукту більше 10 % в суміші з рожнятівською нафтою або з сумішшю західноукраїнських нафт відділення води не відбувається ні за яких умов.

В таблиці 3 наведено результати зневоднення амбарної нафти Охтирського НГДУ з застосуванням deemультатора ДМ-3 в кількості від 500 до 2500 г/т, температурі 50, 60, 70 та

80 °С. Найбільшу деемульгуючу здатність при зневодненні амбарної нафти проявив деемульгатор ДМ-3 при температурі емульсії 80 °С, витраті 5 мл на 100 мл емульсії. Додавання дизельного палива до пасткового продукту не дало очікуваного збільшення ступеня зневоднення деемульгатора.

Таблиця 3

Ступінь зневоднення амбарної нафти деемульгатором ДМ-3

Кількість деемульгатора		Температура, °С	Ступінь зневоднення, %
мл	г/т		
1	500	50	-
2	1000	50	-
1	500	60	-
2	1000	60	-
2	1000	60	-
3	1500	60	-
4	2000	60	53,6
5	2500	60	72,0
2	1000	70	55,9
3	1500	70	88,7
4	2000	70	96,2
5	2500	80	97,9
5	2500	80	98,2*

* до амбарної нафти було додано 10 мл дизельного палива

Лише при температурі 80 °С за одну годину з застосуванням деемульгатору ДМ-3 вдалось досягнути ступінь зневоднення 98 % .

Висновки. Для повноцінного зневоднення суміші нафт та пасткового продукту, а також амбарної нафти, необхідно використовувати деемульгатор ДМ-3, який показав кращі результати порівняно з ПМ марок А та Б. Найкращі результати дослідження впливу факторів на процес зневоднення суміші нафт та пасткового продукту були одержані при витраті деемульгатора 200 г/т і більше; тривалості відстоювання близько 2,0 год; температурі - 70-80 °С; кількості пасткового продукту в емульсії – не більше 10 %.

При зневодненні амбарної нафти деемульгатором ДМ-3 необхідно підвищити температуру до 80 С та витрату деемульгатора збільшити до 2,5 кг/т.

- [1] Топильницький П.И., Голыч Ю.В., Романчук В. В. Обезвоживание смеси нефтей и ловушечного продукта/ Материалы международной научно-практической конференции “Нефтегазо-переработка-2015”.- Уфа.- с.40-41
- [2] P. Topilnytskyu, V. Romanchuk, S. Boichenko, Y. Golych Physico-chemical properties and efficiency of demulsifiers based on block copolymers of ethylene and propylene oxides/ CHEMISTRY & CHEMICAL TECHNOLOGY. - 2014. - Vol. 8, No. 2. – P.211-218
- [3] Топильницький П. І., Романчук В. В., Голич Ю. В. Лабораторні та промислові дослідження деемульгаторів різних виробників /Вісник Національного Університету “Львівська політехніка”, серія «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2016. - № 84.-с.85-92

FITTING LABORATORIES OF PJSC “UKRTATNAFTA” WITH MODERN EQUIPMENT GUARANTEES HIGH PRODUCT QUALITY

Olena Zinchenko

*PJSC “Ukratnafta”, 3 Svishtovska Str., Kremenchuk, Poltava region, Ukraine
zinchenko-ev@ukrtatnafta.com*

PJSC “Ukratnafta” is the leading domestic refinery with the design capacity of 18.6 million tons of petroleum feedstock per year. Due to the toughest product requirements, the refinery is currently capable of processing up to 5 million tons of crude oil per year. Availability of such technological processes as catalytic reforming of gasoline, catalytic cracking of residue, hydrotreatment of fuels, extraction and concentration of individual aromatic hydrocarbons and others enable to process different hydrocarbon feedstock and obtain products of high quality.

The Central Refinery Laboratory (hereinafter – the Laboratory) of PJSC “Ukratnafta” is the powerful and efficient tool of product quality management. The Laboratory has 178 staff members and is fitted with over 500 pieces of laboratory equipment (without regard to computer equipment); 350 test methods have been implemented (213 of them are within the accreditation scope). The Laboratory performs more than 350 thousand tests per year, which translates into about 1 000 tests per day. In 2017, the Laboratory issued 4 724 quality certificates.

As part of the Laboratory of PJSC “Ukratnafta”, a test center was set up (hereinafter – the Test Center), which obtained its first accreditation in 1998 for technical competence in UkrSEPRO certification system. Since 2005, the Test Center of PJSC “Ukratnafta” has been accredited by the National Accreditation Agency of Ukraine for competence according to requirements of DSTU ISO / IEC 17025. The Laboratory was re-accredited in 2008, 2011 and 2014.

The Laboratory is divided into specialized laboratories, which perform certain functions in the course of test preparation, performance and processing of test results, such as:

- fuel testing laboratory;
- laboratory for conversion processes;
- MTBE testing laboratory;
- research laboratory;
- analytic group.

The following are the constituents of efficient laboratory operation:

1. Staff of high qualification. Each new employee receives initial professional training from an experienced qualified staff member before starting working on his/her own. Once in three years, mandatory staff training and certification is conducted, training courses include classes in test performance, analytical, organic and inorganic chemistry, production processes. Targeted training courses are arranged for the disciplines directly tied with laboratory operations (such as “Pressure Vessels Construction and Safe Operation Code”, “Process Pipeline Operation Code”, “Electrical Safety” and so on). At the premises of training facilities of the refinery’s professional training department, classes with the involvement of local and international experts are conducted, including such innovative educational tools as online webinars. Specialists of the Test Center periodically receive out-of-house training both in local and international organizations, attend specialized courses, seminars and workshops.

2. Arrangement of operations. To ensure reliability of test results, the Test Center performs the following activities:

- using reference samples and field samples (at least each 20th test is a check test);
- double checking a value with different test methods;
- comparative tests, both between laboratories of the Test Center and inside one laboratory by different lab technicians;
- external inter-laboratory comparative tests with such test centers as SGS, Saybolt, Inspectorate.

The Test Center of PJSC “Ukratnafta” participated in seven rounds of “TEST NAFTA” Program (“10th Chemmology Center” of the Ministry of Defense of Ukraine). In each round, more than thirty accredited test centers of Ukraine were involved. In 2017, we participated in international inter-laboratory tests according to the program of the accredited provider Interproject Ltd., Bulgaria. The general result of participation was "satisfactory", none of the values fell outside the tolerances.

3. Test methods and laboratory equipment.

Operations of the Test Center of PJSC “Ukratnafta” are aimed, foremost, at obtaining highly accurate and reliable results, which are grounded in international test methods. Thus, imported equipment is used to perform distillation (atmospheric and vacuum), determine kinematic viscosity, existent gum, Reid vapor pressure, low-temperature properties, oxidation stability of gasoline, coking capacity of 10% residue, flash point, perform chromatography, determine lead and manganese content of motor gasoline, thermal oxidation stability, copper strip corrosion test for liquefied hydrocarbon gases, sulfur content, apply titrimetric test methods, determine lower calorific value of fuel oil and fuels, etc. For those purposes, there has been purchased and applied hi-tech imported equipment of such manufacturers as Herzog, (Germany), Analytik Jena (Germany), Tanaka (Japan), Keller (USA), Linetronic (Switzerland), Scavini (Italy), Agilent (USA), Simadzu (Japan), Mettler Toledo (Switzerland), PARR (USA), Falex (USA), Oxford (England), Thermo (Evrogas) (the Netherlands) and so on. For the period of 2015-2017, the Test Center of PJSC “Ukratnafta” purchased laboratory equipment for the amount exceeding UAH 14.5 million.

Summing up what has been said, the product quality is ensured not only by its systematic testing, but also by qualified and advanced approach to test performance. Quality of testing is the priority of the Test Center of PJSC “Ukratnafta”. For this reason, consumers can be 100% sure both in accuracy of each test result and in quality of an oil product, which has been tested and certified by the Test Center of PJSC “Ukratnafta”.

ЕФЕКТИВНЕ ВИКОРИСТАННЯ ОКИСНЕНОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ДОМЕННОГО КОКСУ

Денис Мірошніченко

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна, miroshnichenko@kpi.kharkov.ua*

Інтенсифікація роботи доменних печей зумовлює необхідність забезпечення високої та сталої якості доменного коксу для виробництва чавуну. Коливання якості доменного коксу призводять до порушення роботи доменних печей, втрати їх продуктивності, перевитрат коксу, а також викликають необхідність коригування складу та якості доменних шихт для зниження негативного впливу цих коливань.

В сучасних умовах, одним з найбільш ефективних способів поліпшення стабільності роботи доменних печей є забезпечення високого ступеня рівномірності показників якості коксу, на який суттєвим чином впливає коливання показників якості вугілля, що надходить на підприємство.

Через зростаючу участь України в міжнародному розподілі праці, а також тимчасову втрату контролю над значною частиною вугленосних районів коксохімічних підприємств та теплові електростанції України змушені використовувати велику кількість імпортного вугілля, яке через велику тривалість транспортування прибуває до споживача вже значною мірою окисненим.

Виходячи з цього, вельми актуальним є вирішення проблеми використання такого вугілля для виробництва доменного коксу на коксохімічних підприємствах України з метою забезпечення його якісних характеристик. Це в свою чергу потребує розробки методу оперативного контролю ступеня окиснення, проведення досліджень щодо визначення кінетичних параметрів процесу окиснення, а також оцінки зміни технологічних властивостей вугілля при його окисненні, властивостей отриманого з нього коксу і хімічних продуктів коксування. Крім того, необхідно розробити науково-обґрунтовані рекомендації щодо використання вугілля різного ступеню окиснення в шихтах для коксування.

Метою роботи є вирішення важливої науково-технічної проблеми: на основі розширення наукових уявлень щодо процесів окиснення коксівного вугілля різного ступеня метаморфізму та вивчення його властивостей при зберіганні і підготовці до коксування розробити науково-обґрунтовані рекомендації щодо раціонального використання окисненого вугілля для виробництва доменного коксу.

Наукова новизна отриманих результатів. На підставі виконаних досліджень отримано наступні найбільш важливі результати.

1. Вперше встановлено, що процес окиснення коксівного вугілля (зміна ступеню окиснення в залежності від терміну окиснення) незалежно від ступеню його метаморфізму (вихід летких речовин $V^{\text{daf}} = 19,9\text{--}39,3\%$), гранулометричного складу (0–200 мм), температури окиснення (–12...+140 °С) та тривалості окиснення (до 200 діб) складається з трьох основних стадій: початкової, інтенсивного окиснення і насичення, які характеризуються різними значеннями константи процесу окиснення. Встановлено, що значення ступеню окиснення вугілля у точках переходу від початкової стадії до стадії інтенсивного окиснення і від стадії інтенсивного окиснення до стадії насичення залежать від ступеню його метаморфізму. Експериментально доведено, що швидкість процесу окиснення вугілля на початковій стадії лімітується процесом дифузії.

2. Встановлено, що процес природного окиснення вугілля при його зберіганні в штабелях відкритого складу у літній та зимовий періоди за температурою від -12 до $+33$ °C задовільно описується узагальненим експоненціальним рівнянням гетерогенних реакцій Аврамі-Єрофєєва. Мінімальними значеннями константи швидкості окиснення ($0,019710^{-4}$ хв⁻¹ влітку та $0,0073 \cdot 10^{-4}$ хв⁻¹ взимку) і максимальними значеннями енергії активації (53,6 кДж/моль) характеризується вугілля середньої стадії метаморфізму ($V^{\text{daf}} = 25\text{--}30$ %). Це викликано тим, що таке вугілля характеризується мінімальними значеннями сумарної пористості (сукупність молекулярних, мікро-, перехідних і макропор, мікротріщин) та питомої поверхні, що сприяє зниженню швидкості процесу окиснення.

3. Встановлено, що температура займання ($t_{\text{зв}}$) є технологічним параметром, що залежить від складу і ступеня впорядкування органічної маси неокисненого вугілля. Підвищення величини температури займання спричинено зростанням у вугіллі вмісту загального (C^{daf}) і ароматичного ($C_{\text{ар}}$) вуглецю, а також ступеня ненасичення (δ) структури. Відповідно, збільшення виходу летких речовин і зниження показника відбиття вітриніту викликане підвищенням вмісту аліфатичного вуглецю, і зниження ступеня ненасичення структури ОМВ призводить до зниження температури його займання.

4. Вперше виявлено, що вугілля марки «Ж» (жирне) на початковій стадії окиснення покращує свою коксівність за показниками механічної міцності отриманого коксу. Сформульовано і експериментально підтверджено гіпотезу, що поліпшення коксівності жирного вугілля при його частковому окисненні відбувається внаслідок збільшення в'язкості утвореної окисненим вугіллям пластичної маси, а також зростання об'єму продуктів деструкції (внаслідок збільшення кількості низькомолекулярних продуктів коксування), що, в кінцевому підсумку, веде до зростання внутрішньо-пластичного тиску і тиску розпору. Підвищений тиск на поверхні вугільних часток призводить не тільки до більш повного використання рідких продуктів деструкції в якості пластифікатора, але і до утворення всередині зерна додаткової кількості рідких продуктів з газоподібних. Вугільні зерна при цьому краще розм'якшуються, між ними встановлюється більш повний міжмолекулярний контакт аж до повного злиття.

5. Експериментально показано, що кокс, отриманий з вугільної шихти за участю окисненого вугілля, характеризується більшим вмістом ізотропного вуглецю і меншим – анізотропного, що пояснює підвищення його реакційної здатності, а також погіршення механічної та післяреакційної міцності.

6. Вперше виявлено, що підвищення аналітичної вологості вугілля крупністю від 0 до 100 мм внаслідок окиснення призводить до суттєвого підвищення його насипної густини (від ~ 750 до 1000 кг/м³). Це відбувається внаслідок значного зростання сумарної пористості та питомої поверхні окисненого вугілля.

Практичне значення отриманих результатів:

1. Вдосконалений метод визначення окиснення та ступеня окиснення вугілля стандартизовано (ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окиснення та ступеня окиснення») та впроваджено на 7 коксохімічних підприємствах України. Розроблено та передано коксохімічним підприємствам стандартний зразок, який характеризується атестованою температурою займання.

2. Розроблено і випробувано в дослідно-промислових умовах спосіб запобігання зниженню якості доменного коксу, отриманого з використанням окисненого вугілля, який полягає в більш тонкому подрібненні окисненого вугілля (до 100 % вмісту класу 0–1 мм).

3. З метою запобігання руйнування силосів закритого вугільного складу та бункерів дозувального відділення рекомендовано контролювати об'єм завантаженого в них окисненого вугілля. При отриманні вугілля з показником $\Delta t \geq 6$ °С, заповнення силосів закритого вугільного складу або дозувального відділення не повинно перевищувати 80 % за об'ємом. З урахуванням проведених досліджень для ПрАТ «Авдіївський КХЗ», КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» і КХВ ПАТ «Євраз-Дніпровський завод» розроблено Інструкції з обліку залишків вугільних концентратів у силосах закритого складу вугілля і дозувальних відділень.

4. Метод оцінки ступеня окиснення вугілля впроваджено на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» у системі контролю якості шламів, що надходять на флотацію (клас менш 0,5 мм). Це дозволило своєчасно коригувати процес збагачення окисненого вугілля шляхом підбору ефективних реагентів для запобігання зниженню виходу концентрату та/або погіршенню його якості.

5. Розроблено, затверджено УНПА «УКРКОКС» та передано коксохімічним підприємствам України «Методичні рекомендації щодо використання окисненого вугілля для виробництва доменного коксу», які регламентують терміни його зберігання, оцінку ступеню окиснення, способи підготовки до коксування та допустимий вміст у вугільних шихтах. Основні положення «Методичних рекомендацій...» внесені до Правил технічної експлуатації (ПТЕ) коксохімічних підприємств України.

6. Розроблені та впроваджені в дію державні стандарти України (ДСТУ 3472:2015 Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація та ДСТУ 7724:2016 Вугілля кам'яне для коксування. Технічні умови), які дають змогу науково-обґрунтовано класифікувати та відповідно до цього контролювати за якістю на вуглепереробних підприємствах України неокиснене вугілля.

7. Встановлено, що зниження показника окиснення шихти на 1 °С дозволить отримати додатковий прибуток в розмірі 0,18 грн., а відсів класу менш 0,5 мм в окисненому вугіллі – 4,16 грн. на 1 т використаної шихти. Розраховано, що економічний ефект від впровадження результатів роботи на коксохімічних підприємствах України за 2016 рік склав 22,9 млн. грн. на рік.

8. Основні теоретичні положення та експериментальні результати роботи використовуються в навчальному процесі на кафедрах металургійного палива та вогнетривів Національної металургійної академії України (м. Дніпро), технології переробки нафти, газу і твердого палива НТУ «ХПІ» (м. Харків), хімічної технології переробки нафти і газу Національного університету «Львівська політехніка» (м. Львів), хімічних технологій Донецького національного технічного університету (м. Покровськ), а також використані при написанні номінантом відповідного розділу Тома 1 «Довідника коксохіміка».

За тематикою роботи опубліковано **61** наукову працю, в тому числі **41** статтю в спеціалізованих наукових журналах (з них **23**, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus), **13** тез доповідей у збірниках матеріалів міжнародних конференцій, **2** глави в Довіднику Коксохіміка, отримано **2** патенти України та розроблено **3** державних стандарти України.

Виконано **25** науково-дослідних робіт, у тому числі, загальногалузева науково-дослідницька робота: «Дослідження впливу ступеня окиснення вугілля і шихт на їх технологічні властивості і якість одержуваного коксу і розробка державного стандарту (ДСТУ) на визначення ступеня окиснення вугілля» на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0111U006890), ПрАТ «Запоріжжкокс» (№ ДР 0111U009216), ПрАТ «Алчевськкокс» (№ ДР

0111U006908), ПрАТ «Євраз-ДМЗ» (№ ДР 0111U008070), ПрАТ «Донецьксталь-металургійний завод» (№ ДР 0112U007469), а також «Розробка і впровадження в систему контролю якості заводу випробувального устаткування і методики визначення окиснення вугілля» на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0110U006546), ПрАТ «МК «Азовсталь» (№ ДР 0114U004714), ПрАТ «Запоріжжкокс» (№ ДР 0110U006495), ПрАТ «Донецьксталь-металургійний завод» (№ ДР 0112U007468), ТОВ «ІСТЕК» (№ ДР 0112U007479); «Пошук альтернативного відновника, використовуваного в методі з визначення ступеня окиснення вугілля» на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0113U004436), ПрАТ «Алчевськкокс» (№ ДР 0113U004452), ПрАТ «Запоріжжкокс» (№ ДР 0113U003779); «Розробка контрольних зразків вугілля для визначення окиснення вугілля і хімічного складу золи вугілля» на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0114U004299), ПрАТ «Запоріжжкокс» (№ ДР 0114U004097); «Розробка стандартного зразка підприємства для методу з визначення окиснення вугілля» на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0115U003888); «Удосконалення методики виконання вимірювань температури займання кам'яного вугілля і встановлення ступеня його окиснення» на ПрАТ «Запоріжжкокс» (№ ДР 0115U001478); «Дослідження насипної густини компонентів вугільної сировинної бази КХП та розробка інструкції з визначення залишків вугілля на закритому вугільному складі ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» (№ ДР 0109U006533); «Розробка рекомендацій щодо впровадження схеми виборчого подрібнення шихти. Методика визначення насипної густини вугільних концентратів кл. 0–200 мм» на КХВ ПрАТ «Євраз-Дніпровський металургійний завод» (№ ДР 0111U008065); «Оптимізація роботи вуглепідготовчих цехів ВАТ «Авдіївський КХЗ» в умовах сировинної бази 2009 року» (№ ДР 0109U003176); «Розробка рекомендацій щодо зберігання і використання вугілля з підвищеною штабельною температурою і різним ступенем окиснення в сировинній базі КХВ ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» з метою безпеки його зберігання і стабілізації якості коксу» (№ ДР 0111U009227); «Дослідження елементного складу органічної маси вугільних концентратів, які входять в сировинну базу ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» (№ ДР 0113U004208); «Дослідження впливу терміну зберігання вугілля ш/у «Покровське» на зміну його технологічних властивостей на ПАТ «Ясинівський КХЗ» (№ ДР 0113U005624); «Розробка рекомендацій відносно коригування технологічних режимів збагачення вугілля в залежності від збагачуваності рядового вугілля, що входить до сировинної бази заводу з метою підвищення ефективності його використання» на ПрАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0113U004435); «Дослідження і розробка рекомендацій щодо вдосконалення технології флотаційного збагачення вугільних шламів в умовах ВПЦ-1 ВАТ «Авдіївський КХЗ» (№ ДР 0110U003527). В усіх згаданих роботах претендент був співкерівником (переважно) або виконавцем.

Загальна кількість публікацій кандидата – **177**, зокрема у міжнародних наукових журналах – **65**, патентів України на корисну модель – **3**, державних стандартів України – **3**, глав у Довіднику Коксохіміка – **2**; тезисів міжнародних конференцій – **35**. Загальна кількість публікацій, що входять до міжнародних наукометричних баз – **52** (Scopus) та **91** (Google Scholar); загальна кількість посилань на публікації претендента – **145** (Scopus) та **292** (Google Scholar); індекс Гірша (h-індекс) – **7** (Scopus) та **8** (Google Scholar).

Робота подана на здобуття премії Президента України для молодих вчених 2018 року.

ВУГІЛЬНІ ШИХТИ З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ ГАЗОВОГО ВУГІЛЛЯ

Сергій Фатенко

*ПрАТ «МК «Азовсталь»,
87500, м. Маріуполь, вул. Лепорського, 1, Україна,
sergey.fatenko@metinvestholding.com*

Метою дослідження було визначити оптимальну кількість вугілля газової групи у вугільних шихтах для отримання необхідних значень доменного коксу за показниками M_{25} , M_{10} , CRI і CSR в умовах КХП ПрАТ «МК «АЗОВСТАЛЬ».

Дослідно-промислові коксування виконувалися на коксових батареях № 3–4 з урахуванням фактичної наявності вугільних концентратів на складі. Три склади експериментальних шихт були прококсувані у восьми дослідно-промислових коксуваннях. Загальний вміст вугілля газової групи в шихтах становило 33, 37 і 40 % відповідно. При плануванні складів шихт виходили з умови підтримання сталості індексу основності і товщини пластичного шару. При плануванні складів шихт розрахунковий індекс основності був в межах $2,3 \pm 0,05$, а товщина пластичного шару $16 \pm 0,5$ мм. Для підвищення достовірності експерименту кожне експериментальне коксування виконувалося двічі. Час коксування відповідав плановим періодам коксування червня 2017 року на коксових батареях № 3–4, і становив 15 годин 20 хвилин. Дослідно-промислові коксування проводилися без зміни схеми дроблення вугільної шихти і технологічного режиму коксування на батареях № 3–4. Для проведення робіт в коксовому цеху на батареях № 3–4 вибрали, зачистили і здали працівникам ВТК кишеню № 1 вугільної вежі № 2.

Після отримання розпорядження ПТВ КХП із зазначених силосів дозували вугільні концентрати згідно заданого процентного складу шихти (таблиця 1).

Таблиця 1

Склад дослідних шихт

Дата	Талтек, Г	ЦЗФ Добропільська, Г	Wellmore, Ж	ЦЗФ Краснолиманська, Ж	Teck Premium, К	Pocahontas, ОС
01.06	18	15	23	8	28	8
03.06	20	17	19	8	28	8
05.06	23	17	20	8	24	8
07.06	20	17	19	8	28	8

Закачування в кишеню № 1 вугільної вежі № 2 здійснювалася в кількості не менше 400 т. Дослідної шихтою завантажувалися по 8 печей на батареях 3, 4 в кожному досліді. Якісні показники дослідних шихт наведені в таблиці 2.

Видача дослідних печей проводилася на рампу № 2, вогнищ горіння коксу на рампі не спостерігалася.

Першими чотирма печами (по дві з кожної батареї) виконували «промивання» коксової рампи, коксових трактів і коксортування. Чотири печі брали в залік, відбір проб проводили відповідно до ДСТУ (з представниками ВТК). На печах, які вантажили для експерименту, виконували виміри підсклепінного простору «на шихту» після завантаження,

а також замір «на кокс» перед видачею коксу з залікових печей. У процесі видачі фіксували ампераж видаються залікових печей. Печей з підвищеним Ампераж не було.

Таблиця 2

Якісні показники дослідних шихт

Дата	Показники якості					Насипна густина, т/м ³	Гранулометричний склад, мм			I ₀
	A ^d , %	S ^d , %	V ^{daf} , %	R ₀ , %	y, мм		<3	<0,5	>6	
01.06	8,5	0,86	30,5	1,04	17	0,760	78,1	16,7	7,9	2,30
03.06	8,0	0,81	29,5	1,12	16	0,752	81,9	41,1	7,8	2,14
05.06	8,1	0,92	30,8	1,03	14	0,738	79,8	38,0	8,2	2,17
07.06	7,9	0,81	31,2	1,05	16	0,747	80,1	39,8	7,3	2,14

У процесі коксування контролювали температуру в контрольних вертикалах, порушень температурного режиму від заданих значень в режимних картах не було, дані наведені нижче.

Середня температури по контрольним вертикалам (машинна та коксові сторони):

					01–02.06.17				
	КБ № 3:					КБ № 4:			
задані	м/ст – 1325;	к/ст – 1365;				м/ст – 1325;	к/ст – 1365.		
фактичні	м/ст – 1321;	к/ст – 1365;				м/ст – 1321;	к/ст – 1359.		
					02–03.06.17				
	КБ № 3:					КБ № 4:			
задані	м/ст – 1325;	к/ст – 1365;				м/ст – 1325;	к/ст – 1365.		
фактичні	м/ст – 1320;	к/ст – 1360;				м/ст – 1321;	к/ст – 1359.		
					03–04.06.17				
	КБ №3:					КБ №4:			
задані	м/ст – 1325;	к/ст – 1365;				м/ст – 1325;	к/ст – 1365.		
фактичні	м/ст – 1319;	к/ст – 1360;				м/ст – 1320;	к/ст – 1361.		
					04–05.06.17				
	КБ № 3:					КБ № 4:			
задані	м/ст – 1325;	к/ст – 1365;				м/ст – 1325;	к/ст – 1365.		
фактичні	м/ст – 1319;	к/ст – 1359;				м/ст – 1320;	к/ст – 1360.		
					05–06.06.17				
	КБ № 3:					КБ № 4:			
задані	м/ст – 1325;	к/ст – 1365;				м/ст – 1325;	к/ст – 1365.		
фактичні	м/ст – 1319;	к/ст – 1359;				м/ст – 1320;	к/ст – 1360.		
					06–07.06.17				
	КБ № 3:					КБ № 4:			
задані	м/ст – 1325;	к/ст – 1365;				м/ст – 1325;	к/ст – 1365.		
фактичні	м/ст – 1321;	к/ст – 1361;				м/ст – 1319;	к/ст – 1360.		
					07–08.06.17				
	КБ № 3:					КБ № 4:			
задані	м/ст – 1325;	к/ст – 1365;				м/ст – 1325;	к/ст – 1365.		
фактичні	м/ст – 1319;	к/ст – 1367;				м/ст – 1318;	к/ст – 1362.		

При видачі печей візуально контролювали завантаження і готовність коксового пирогу. Максимальні укуси спостерігалися з коксової сторони. На всіх виданих печах температурний шов був неявно виражений, структура коксу спотворена.

Якісні характеристики коксу наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Якісні показники коксу

Дата	Технічний аналіз, %			Гаряча міцність, %		Механічна міцність, %		Гранулометричний склад коксу (мм), %	
	A, %	S _t ^d , %	V ^{daf} , %	CRI	CSR	M ₂₅	M ₁₀	>80	<25
02.06	11,3	0,78	0,1	33,3	50,9	86,6	7,4	3,9	5,1
03.06	11,1	0,79	0,2	33,3	50,7	85,8	8,3	4,2	4,9
04.06	11,2	0,81	0,2	33,6	50,5	86,2	8,3	6,6	5,5
05.06	11,2	0,79	0,2	33,2	49,3	85,8	8,4	4,6	5,5
06.06	10,9	0,80	0,2	33,0	51,6	85,2	8,5	3,7	6,0
07.06	11,0	0,74	0,2	32,4	53,1	85,8	8,2	3,1	6,4
08.06	10,6	0,78	0,3	33,1	52,4	86,0	7,9	3,6	6,0

На рампі спостерігалася велика кількість дрібних фракцій продуктів коксування. Однак при цьому спостерігалася і велика кількість шматків коксу розміром 20–30 мм. Отриманий в результаті дослідно-промислового коксування кокс має підвищену тріщинуватість.

Дані табл. 3 свідчать, що збільшення використання в шихті, що йде на коксування, вугільних концентратів газової групи призводить до деякого зниження спікливості, погіршення механічної і структурної міцності, абразивної твердості отриманого коксу, а також до збільшення вмісту вологи через збільшення кількості макро і мікро тріщин на поверхні шматків. Даний фактор негативно позначився на якості отриманого коксу, про що свідчить підвищення вмісту фракції <25 мм в коксі.

При переході до роботи на шихтах зі збільшеним участю вугільних концентратів вугільної групи необхідно враховувати швидкість коксування.

Ця величина розраховується за формулою:

$$v = \frac{b}{\tau},$$

де **b** – ширина камери, мм;

τ – тривалість процесу коксування, год.

Швидкість коксування характеризує швидкість просування назустріч один одному пластичних шарів в камері коксування. Її оптимальні значення при отриманні коксу стабільної якості складають 24 мм/год. При великих швидкостях не досягається необхідна глибина протікання процесів термічного синтезу, необхідна для отримання коксу впорядкованої структури з максимальною часткою анізотропних ділянок.

Швидкості коксування 24 мм/год при середній ширині камер коксування 410 мм відповідають періоди коксування 17 год (при відсутності проблем з обігрівом камер коксування, тобто для КБ № 3–4).

При визначенні конкретних періодів коксування для кожної батареї необхідно враховувати їх термін експлуатації і технічний стан.

Слід також звернути увагу, що дослідно-промислове коксування шихти зі збільшеною участю вугільних концентратів вугільної групи проводилося на коксових батареях № 3, 4 з корисним об'ємом камер коксування – 20 м³. При коксуванні цієї же шихти на коксовій батареї № 1 з корисним об'ємом камер коксування – 41,3 м³ якість коксу доменного за показниками подрібнюваністю M₂₅ і стиранням M₁₀ необхідно визначати дослідним шляхом при проведенні дослідно промислового коксування.

Оцінку зміни в показниках: вихід коксу доменного, вихід коксу валового з печі, зміна виходу хімічних продуктів коксування, збільшення питомої витрати коксового газу на обігрів камер коксування, а також оцінка впливу цієї шихти на камери коксування, можна зробити при проведенні більш масштабних досліджень з переходом на роботу на цієї шихті протягом 10–15 діб.

ВИСНОВКИ:

1. Загальне зниження якісних характеристик коксу за показниками засміченості і вмісту вологи пов'язано з погіршенням структури коксу і зростання пористості в результаті збільшеного вмісту вугілля марки «Г».

2. При підвищенні вмісту вугілля марки «Г» в складі вугільної шихти відбувається зниження виходу коксу доменного.

3. Показники механічної міцності і стійкості до подрібнюваності коксу, а також CSR/CRI не зазнали істотних змін і залишилися на рівні прогнозованих величин.

4. Отримані результати дозволяють зробити висновок про необхідність проведення додаткових випробувань з поступовим переходом на утримання вугілля марки «Г» 33–37 % протягом 10–15 діб для більш повної оцінки ефективності даного експерименту. При цьому його результати будуть залежати безпосередньо від технологічних властивостей всіх компонентів вугільної шихти і підходу до її формування.

СКЛАД ВОДНИХ ЕКСТРАКТІВ СОЛОНОГО ВУГІЛЛЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ УТИЛІЗАЦІЇ

Антон Фатєєв¹, Олександр Кузьменко², Тетяна Шендрік³,
Сергій Поліщук⁴, Наталія Дунаєвська¹

¹Інститут вугільних енерготехнологій НАНУ, вул. Андріївська, 19, 04070, м. Київ, Україна,
e-mail: antonfateev86@gmail.com

²Київський академічний університет, м. Київ, Україна

³Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАНУ,
вул. Харківське шосе, 50, м. Київ, Україна, e-mail: shendriktg@gmail.com

⁴Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова, бул.Акад Вернадського, 36, м. Київ, Україна,
02000, e-mail: metal@imp.kiev.ua

Враховуючи значні поклади вугілля, (розвідані запаси становлять 56,2 млрд т., а віднесені до прогнозних ресурсів складають більше 117 млрд т.) [1, 2], якими при сучасному рівні видобутку Україна може забезпечити себе більш, ніж на 400 років, стратегічні плани нашої країни (Нова енергетична стратегія України до 2035 року) тісно пов'язані з вугіллям. При цьому найбільш потужні і доступні вугільні пласти вже вироблені, а ті, що залишилися, мають малу потужність (0,8-1,2 м) і залягають на глибинах понад 1000 м. У той же час Україна має значні запаси (~ 25 млрд. т) [3] так званого солоного вугілля, яке в даний час не видобувається. Поклади цього вугілля характеризуються невеликими глибинами залягання (300-600 м), значними потужностями пластів (в деяких випадках до 3-5 м), прийнятною теплою згоряння (близько 6000-7000 ккал/кг) та низькою зольністю (10-15%). Вугілля з підвищеним вмістом лужних металів (солоне вугілля) за основними показниками й запасами є вельми перспективним серед некондиційної енергетичної сировини не тільки в Україні, але й у багатьох країнах світу.

В Україні запаси солоного вугілля зосереджені в основному на Західному і Північному Донбасі. Виділяють п'ять основних родовищ (рис. 1): Новомосковське, Петриківське (Західний Донбас) та Богданівське, Старобільське, Петрівське (Північний Донбас). Характеристики родовищ солоного вугілля наведені в таблиці 1 [4, 5].



1 – Новомосковське родовище; 2 – Петриківське родовище; 3 – Богданівське родовище;
4 - Петрівське родовище; 5 - Старобільське родовище

Рисунок 1 – Карта розміщення прогнозних шахт родовищ солоного вугілля України

Характеристики родовищ солоного вугілля України

Родовище	Марка вугілля	Теплота згорання Q^{daf} , ккал/кг	Зольність A^d , %	Вологість W , %	Вихід летких V^{daf} , %	Na_2O у вугіллі, %	Хлор, %	Сірка, %
Новомосковське	Д	7200-7500	10-15	7-12	44-47	0.6-1.0	0.6-0.9	2.1
Петриківське	Б	5000	16.2	45	41-43	0.44-1.0	0.34-0.65	0.2
Богданівське	Д	7020-7580	12.6-14.6	7-11	41.2-42.6	0.5-0.7	0.3-0.6	1.6-2.1
Петрівське	Д	7100-7500	5.6-17.0	6-11	40.5-44.5	0.5-0.9	0.34-0.6	1.7-2.5
Старобільське	Д	7000-7400	7.0-16.1	9-18	41.1-47.4	0.5-0.9	0.3-0.6	1.6-2.2

* Петрівське і Старобільське родовища досліджені не в повному обсязі

Основні перепони для освоєння і використання родовищ солоного вугілля пов'язані з підвищеним вмістом у ньому легкоплавких сполук лужних металів (в основному Na) з хлором, які ускладнюють експлуатацію котлоагрегатів, сприяючи утворенню на поверхнях нагріву золених відкладень, шлакуванню та корозії. В Україні до «солоного» відноситься вугілля з вмістом Na_2O в золі понад 2 % або понад 0,4 % в перерахунку на вугілля (суху горючу масу), вміст хлору при цьому лімітується значенням 0,5% на суху масу вугілля.

Як вітчизняна, так і зарубіжна енергетика не мають достатнього досвіду промислового спалювання СВ. Однією з відмінних рис солоного вугілля українських родовищ є те, що в них переважають водорозчинні сполуки Na та Cl. Основним з'єднанням є галіт (кам'яна сіль, NaCl), його частка становить 70-90% [4, 5]. Зважаючи на цю особливість, на сьогоднішній день виконано широкий спектр робіт [5-8] з питання очищення солоного вугілля українських родовищ від шкідливих домішок шляхом водної промивки, які показали принципову перспективність цього підходу.

Процес знесолення вугілля шляхом водної промивки характеризується низкою факторів, таких як тривалість контакту вугілля з водою, співвідношення мас води і вугілля, а також умов, при яких здійснюється контакт вугілля з водою (інтенсивність і характер перемішування, температура середовища, розмір часток, мінералізація водного середовища). Отримані залежності виходу Na і Cl від різних умов знесолення (таблиця 2) [5-8] дозволяють розробити ефективну і економічно доцільну технологію очищення солоного вугілля, яка при її реалізації дозволяє отримати високоякісне вугілля (процес знесолення не погіршує паливні показники вугілля), в якому концентрація Na та Cl буде менше гранично допустимого значення.

Таблиця 2

Граничні умови знесолення

№	Параметр	Умови
1	Розмір вугілля	Вугілля крупністю не більше 0-13 мм
2	Концентрація вугілля у водовугільній суміші	Співвідношення твердої і рідкої фаз не менше 1:2 (оптимальне значення Т:Ж=1:3 $C \leq 0,33$)
3	Вихідна мінералізація води	$C < 10 \div 12$ г/л по NaCl
4	Температура водовугільної суміші	Температура 20 °С. Збільшення температури суміші пришвидшує процес знесолення
5	Активация перемішування	Наявність турбулентних потоків (швидкість водяного потоку ($V_{в.п.}$) більше швидкості вугільної частинки в ньому ($V_{в.ч.}$) $V_{в.п.} > V_{в.ч.}$)

Однак, запропоновані лабораторні методи та підходи не одержали промислової реалізації через низку причин, в основному пов'язаних з проблемами використання та очищення засолених вод. При промивці водою солоного вугілля у водне середовище переходять не тільки хлорвмісні сполуки, але й сполуки амонію, сульфатів, гідрокарбонатів, нітратів, компоненти гумінових і органічних кислот.

Метою нашої роботи було дослідження нативного мінерального складу водорозчинних сумішей солоного вугілля родовищ України. На відміну від хімічного складу золи, склад нативних мінеральних компонентів можна визначити тільки за допомогою неруйнуючих фізичних методів (це, наприклад, рентгеновська дифракція) [9].

Для експерименту були відібрані 5 зразків (кернових проб) солоного вугілля: два зразки Богданівського родовища, два зразки Старобільського родовища та один Новомосковського родовища. Водні витяжки (ВВ) з солоного вугілля одержано згідно з оптимізованими параметрами: за часом, температурою і співвідношенням твердої і водної фаз [8]. Для видалення води з ВВ застосовували випаровування протягом доби (при 40-50°C) до отримання повітряно-сухих сумішей, які аналізували за допомогою дифрактометру ДРОН-4М з фільтрованим (Cu (Co) K α - випроміненням. Зразки дифрактограм (ДФГ) подано на рисунку 2.

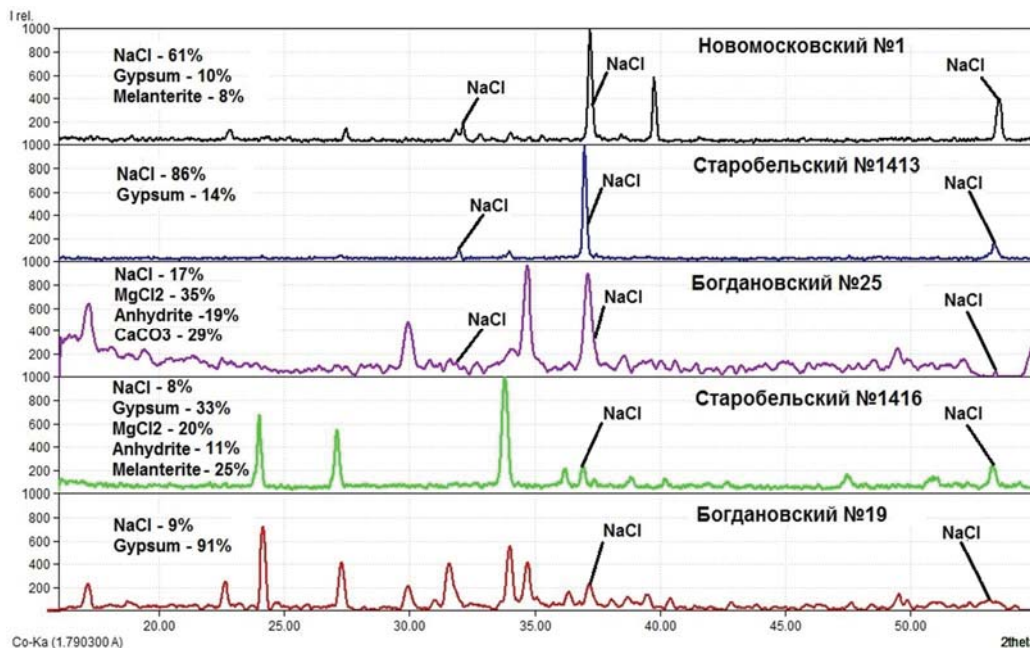


Рисунок 2. Дифрактограми сухих речовин ВВ СВ різних проб і родовищ (зверху вниз)

Найбільш простим виявився склад ВВ Старобільського солоного вугілля (№1413) – в ньому превалує хлорид натрію (біля 86%), в підлеглий кількості – гіпс CaSO₄·H₂O ~ 14%. У складі ВВ Старобільського (№1416) знайдено більший асортимент мінералів – NaCl ~ 8%, хлорид магнію ~ 20%, мелантерит FeSO₄·7H₂O ~ 25%, гіпс ~ 33%, а судячи з рефлексів можна зазначити присутність CaCl₂ (2-3%).

Проби ВВ Богданівського родовища також вельми розрізняються за складом. У випадку ВВ Богданівського (№25) СВ в складі мінералів переважає хлорид магнію (35%), далі йдуть карбонат і сульфат кальцію (ангідрит) 29 та 19 % відповідно. Вміст галіту ~ 17%. Другий зразок ВВ Богданівського (№19) СВ вміщує галіту ще менше ~ 9%, основну

частину складає гіпс (до 90%). Мінерали ВВ Новомосковського родовища складені з 3-х форм: галіту – понад 80%, гіпсу – біля 10%, мелантериту – 8%.

Таким чином, дослідження показало, що незважаючи на близький показник солоності – підвищений ($\geq 2\%$) вміст Na_2O в золі – т.з. солоне вугілля суттєво відрізняється одне від одного за природним (нативним) мінеральним складом, навіть у межах одного родовища.

Що стосується подальшої долі промивних вод солоного вугілля, то ми вважаємо їх вторинним (і вірогідно, цінним) ресурсом, оскільки в їхньому складі присутні не тільки визначені нами хімічні елементи та сполуки (натрій, магній, кальцій, аніони хлору, сульфат-іони), а й можуть бути знайдені біологічно активні мікроелементи. Ця думка має реальне підґрунтя з огляду на дані [5] щодо широкого сортаменту і підвищеного вмісту цілої низки есенціальних мікроелементів (Cu, Zn, Mn, B, Co) у складі СВ Новомосковського родовища та його хімічних складових (фульвокислоти, гумінові кислоти). Тобто, водні екстракти СВ, забезпечуючи безпроблемне спалювання промитого вугілля, самі мають стати об'єктом дослідження як додатковий ресурс вод середньої мінералізації (5-15 г/л) для зниження кислотності ґрунтів та підвищення врожаю сільськогосподарських культур. За переважаючими іонами промивні води СВ можна віднести до хлоридно-натрієво-кальцієвих. У разі потреби прісної води (зокрема, у Північному Донбасі) та враховуючи кліматичні умови там, можна запропонувати часткове опріснення промивних вод за допомогою вже розроблених методів [10] одержання чистої технічної води і одночасно концентрату солей (до економічно і екологічно обґрунтованого рівня, наприклад, до рівня вод більш високої мінералізації (15-30 г/л), які можуть бути ресурсом для поповнення рапових озер та лиманів, яких чимало в Україні (Рапне озеро, м. Слов'янськ; Солоне озеро, Арабатська стрілка; лиман Куяльник, м. Одеса).

Таким чином, технічні та економічні аспекти знесолення та промислового використання промивних вод, що утворюються при збагаченні солоного вугілля, ще потребують широкого спектру окремих міжгалузевих досліджень.

Література

- [1] Перспективи впровадження чистих вугільних технологій в енергетику України / Вольчин І.А., Дунаєвська Н.І., Гапонич Л.С., Чернявський М.В., Топал О.І., Засядько Я.І. – К.: ГНОЗИС, 2013. – 308 с.
- [2] Попович И.Н. Состояние и перспективы развития угольной промышленности Украины // Уголь Украины. – 2013. – №10. – С. 3-6.
- [3] Иванова А.В. Генезис и эволюция соленых углей Украины и проблемы их освоения // Дисс. на соиск. уч. степени доктора геологич. наук. – Институт геологических наук, Киев – 2016. – 336 с.
- [4] Иванова А.В., Кривега Т.А. Соленые угли Западного Донбасса. - К.: Наукова думка, 1985. - 109 с.
- [5] Шендрик Т.Г., Саранчук В.И. Соленые угли. Донецк: «Східний видавничий дім», 2003. – 296 с.
- [6] Белецкий В.С., Пожидаев С.Д., Кхелуфи А, Сергеев П.В. Перспективы освоения соленых углей Украины. – Донецк: ДонГТУ, УКЦентр, 1998. – 96с.
- [7] Круть А.А. Установление параметров и разработка технологических схем гидротранспорта угля с высоким содержанием щелочных металлов / Диссерт. на соиск. уч. степени канд. наук. – Институт горного дела им. А.А Скочинского, АН СССР Москва. – 1984. – 292 с.
- [8] Фатеев А.И., Романова Л.А. Влияние технологических факторов на процесс отмывки вредных примесей из соленых углей Украины // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2014. – № 3. – С. 6–10.
- [9] Клименко Н.А., Астрелин И.М., Гречаник С.В., Невинная Л.В., Косогина И.В. Оценка возможностей использования в водоочистке отходов глиноземных производств в Украине // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2016. – №2 – С.62-69.
- [10] Пигулевский П.И., Тяпкин О.К., Подрезенко И.Н., Остапенко Н.С., Кириченко В.А, Бондаренко Л.В. Перспективы использования жидких отходов в качестве источника минеральных соединений (на примере Криворожского железорудного бассейна) // Геологофизические исследования – 2015. – с. 1-10.

USE OF CHEMICAL BLOWING AGENT FOR FOAMING MODIFIED COAL TAR PITCH

¹Iryna Danylo, ²Iryna Krutko

*^{1,2} State Higher Education Establishment “Donetsk National Technical University”,
2, Shybankova Square, Pokrovs’k, Donetsk region, 85300, Ukraine,*

*¹ daniryana@ukr.net
² poshukdoc@gmail.com*

Coal tar pitch is a product of coal processing by high-temperature pyrolysis. Coal tar pitch has a set of properties that correspond to polymers. Due to the fact that coal tar pitch is a product of non-renewable natural resource, its use for obtaining high-tech and highly liquid products is relevant nowadays.

Pitch-based thermoplast is a completely new material. Coal tar pitch is subjected to low temperature modification by polymer additives at a temperature up to 180 °C for obtaining pitch-based thermoplast. The polymer additive was polyvinyl chloride (PVC). It's polar polymer with active functional groups.

The modified coal tar pitch (MCP) can be used as a polymer matrix to produce foamed pitch composites. The modified coal tar pitch is a product of low temperature modification of coal tar pitch by active polymers. It has a set of properties that correspond to amorphous polymers. The modified coal tar pitch has a viscosity from 55 to 190 Pa · s in the temperature range 125 – 155 °C [1]. Modified coal tar pitch is cheaper than classic polymers. It is characterized by chemical and biological stability and low thermal conductivity.

Many scientific papers are devoted to the obtaining a carbon foam based on coal tar pitch. The authors [2] proposed the use of strong oxidizing reagents such as H₂SO₄ to adjust the properties of the pitch and the formation of carbon foam based on this pitch. Other authors [3] proposed the high-temperature processing of the pitch and used it as a precursor to obtain a solid foam.

Our idea is to use the blowing agents to obtain a carbon foam at relatively low foaming temperatures. This is a fundamentally new method of obtaining the carbon foam.

The physical and chemical blowing agents are used for foaming the polymers. The physical blowing agents (PhBA) are used for obtaining polymeric foams based on polymers of low viscosity (up to 10 Pa · s).

The chemical blowing agents (ChBA) make the gas because of the chemical processes of thermal decomposition or due to various chemical reactions.

Azodicarbonamide (NH₂CON=NCONH₂) is the most common exothermic ChBA in the production of foam composites.

The decomposition temperature of azodicarbonamide (ADCA) is about 200 – 210 °C [6]. This temperature is too high to foam modified coal tar pitch because its rheological properties are changing [3]. The foaming process depends on the viscosity of the pitch polymer matrix. The pitch is in a highly elastic and viscous-flow state at temperatures of 130 – 150 °C. The pitch has a viscosity of 55 – 190 Pa · s. This viscosity ensures the formation of foams. The modified coal tar pitch shows the Newtonian liquid at temperatures above 195 °C, that means, it is a completely destroyed structure [3]. In addition, the pitch is subject to thermo-oxidative degradation.

The mechanism of ADCA decomposition are presented in Figure 1 [4]:

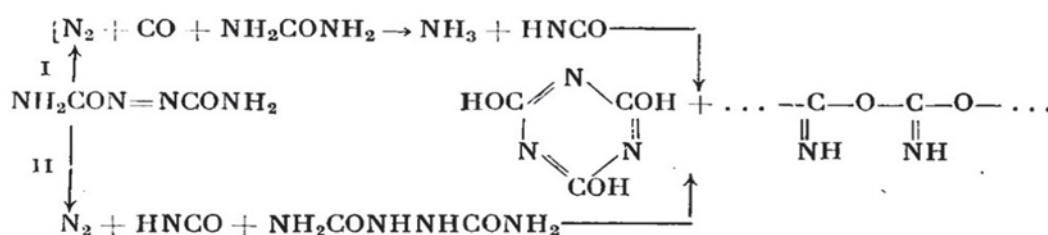


Figure 1. Scheme of the ADCA thermal decomposition

The ADCA thermal decomposition [4] consists of two stages: in the first stage (at temperatures of 180 – 220 °C) decomposition products are carbon monoxide, nitrogen and urea. In the second stage (220 – 320 °C) gaseous ammonia and solid isocyanic acid are formed. The material does not completely decompose into gaseous products. During the ADCA decomposition, 35% of gas, 40% of solid, and 25% of sublimate are formed. The gas consists of 65% nitrogen, 32% carbon monoxide and 3% other gases, including ammonia and carbon dioxide. Ammonia is formed, mainly at high temperatures.

It is known the decomposition temperature of ADCA can be reduced by activators (zinc and calcium salts). Some researchers believe [5], the salts of azodicarboxylic acid are formed when ADCA interacts with calcium or zinc salts. They are the activators of ADCA thermal decomposition.

During the research it has been proved that ZnSt₂ is the most active activator. The decomposition degree of the mixture ADCA-ZnSt₂ depends on the amount of activator ZnSt₂ and temperature. The mixture decomposition degree by ZnSt₂ increases when the temperature rises. The dependence of the decomposition degree from the activator amount is difficult and has an extremum at certain values of the activator amount. The amount of activator ZnSt₂ decreases with increasing temperature from 130 to 150 °C to achieve decomposition maximum degree.

Figure 2 shows the dependence of the complex blowing agent (ADCA-ZnSt₂) decomposition degree on temperature and the activator amount.

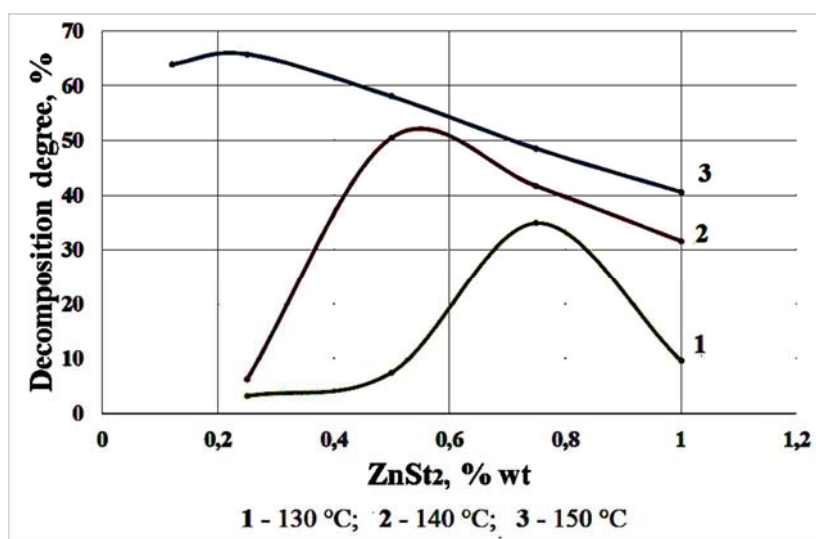


Figure 2. The dependence of the complex blowing agent (ADCA-ZnSt₂) decomposition degree on temperature and the activator amount

Figure 2 shows that for each temperature there is an extremum that corresponds to the decomposition maximum degree of the complex blowing agent ADCA-ZnSt₂. The amount of activator ZnSt₂ at each point of the maximum decreases with increasing the temperature. Therefore, there is a line of activator optimum amount to achieve the decomposition maximum degree of the the complex blowing agent ADCA-ZnSt₂ at T = 130 – 150 °C.

Based on experimental data the equations of the dependence of the activator ZnSt₂ optimum amount and the decomposition maximum degree of the complex blowing agent from temperature was obtained. The CBA optimal composition for the selected temperatures was calculated with the help of these equations.

The optimal composition of CBA: ADCA-ZnSt₂ at the temperature of 150 °C was used to foam modified coal tar pitch. The foaming temperature was 150 C, the holdup time - 60 minutes. The composition based on the modified pitch had the amount of PVC from 10 to 20 % by weight to the pitch and the amount of CBA from 1 to 5 % by weight to the modified pitch.

The foam criterion (K_{foam}) was used to evaluate the foaming efficiency of the modified pitch by complex blowing agent:

V_0 – volume of material before the foaming;

V_{foam} – volume of material during foaming.

The foaming process depends on both the amount of PVC in the modified pitch and the amount of CBA.

Study has shown (Fig. 3) that K_{foam} of the pitch modified by 10% of PVC with an increase of the CBA amount (from 1 to 5%) decreases from 2.5 to 1.5. On the contrary, criterion increases to 2.85 when the PVC amount is 15 % in a modified coal tar pitch. An increase of the CBA amount (PVC in the amount of 20%) leads first to increase K_{foam} , and then to reduce it.

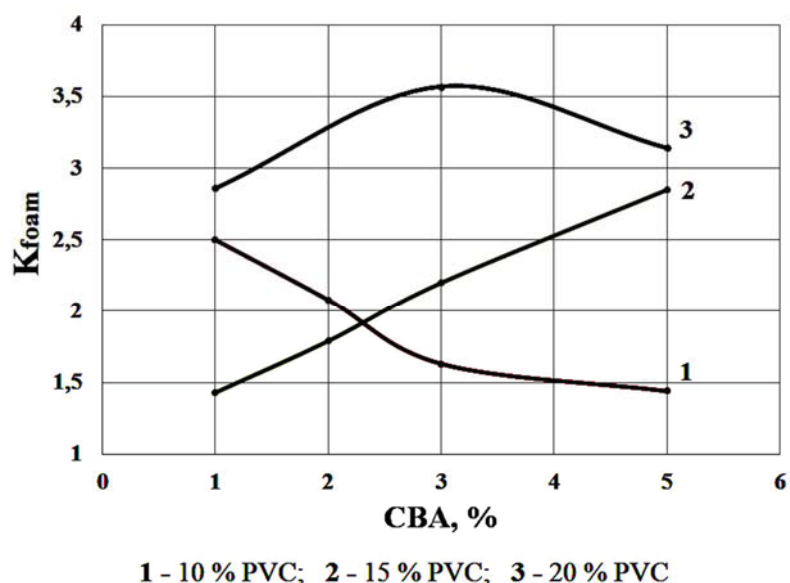


Figure 3. The dependence of the foam criterion (K_{foam}) from the CBA amount at T = 150 °C and the holdup time of 60 minutes.

Figure 4 shows that K_{foam} for CBA 3% with an increase of the PVC amount (from 10 to 20 %) increases from 1.63 to 3.57. In the same time, criterion increases when the CBA amount is 5 % but the maximum value is only 3.14. An increase of the PVC amount (CBA in the amount of 1 %) leads first to decrease K_{foam} , and then to increase it. The maximum value of K_{foam} reaches 2.86.

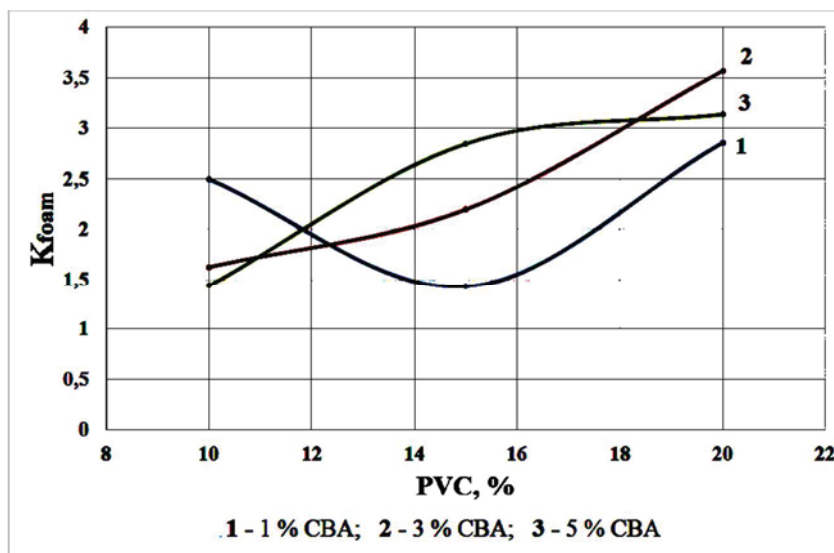


Figure 4. The dependence of the foam criterion (K_{foam}) from the PVC amount at $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the holdup time of 60 minutes.

During research, it was found that ZnSt_2 is the most active activator. The research has shown that the decomposition degree of the mixture ADCA- ZnSt_2 increases and the activator ZnSt_2 amount decreases to achieve the decomposition maximum degree with increasing the temperature. There is a line of optimal amount of ZnSt_2 for the complex blowing agent ADCA- ZnSt_2 to achieve the decomposition maximum degree at $T = 130 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. The decomposition maximum degree of the ADCA- ZnSt_2 mixture at an activator optimal amount is 65.8% at $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

The equations of the dependence of the activator ZnSt_2 optimum amount and the decomposition maximum degree of the complex blowing agent from temperature was obtained.

The maximum K_{foam} and the corresponding CBA amount for different composition of the modified coal tar pitch are determined. The highest foaming degree $K_{\text{foam}} = 3.6$ was achieved at the amount of PVC 20% and the amount of CBA 3%.

Experimental studies have shown that the selected CBA (ADCA- ZnSt_2) can be used for foaming MCP.

References

- [1] Krutko, I. H. Reolohichni doslidzhennia modyfikovanykh kamianovuhilnykh pekiv / K. O. Satsiuk, V. Yu. Kaulin, I. H. Krutko
- [2] Tsyntsarski, B. Synthesis and characterization of activated carbon from natural asphaltites / B. Tsyntsarski, S. Marinov, T. Budinova, M. Ferhat Yardim, N. Petrov. – Istanbul: Istanbul Tech Univ, 2010.
- [3] Kugatov, P.V. Poristyie uglerod-uglerodnyie kompozitsionnyie materialy na osnove sazhi i neftyanogo peka / P.V. Kugatov, B.S. Zhirnov, O.I. Miroshnichenko, K.A. Rogachyov // Integratsiya nauki i proizvodstva: tezisyi dokladov otraslevoy nauchno-proizvodstvennoy konferentsii. - Ufa: Izd-vo UGNTU, 2011, 96.
- [4] Reyes-Labarta J.A., Marcilla A.. Kinetic study of the decompositions involved in the thermal degradation of commercial azodicarbonamide// J. Appl. Polym. Sci, 2008, V. 107. P. 339–346.
- [5] Al-Maliki Tahsin Ali Saki. Vliyanie sostava zhestkih polivinilhlordnyih kompozitsiy na kinetiku vspenivaniya azodikarbonamidom. Dis ... kandidat tehn. nauk: 05.17.06, M., 2016, 119.

LOW-TEMPERATURE THERMOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF THE COAL TAR PITCH BY THE CHEMICAL ADDITIVES

Iryna Krutko, Viacheslav Kaulin, Kateryna Yavir, Kostiantyn Satsiuk
Donetsk National Technical University, 85300, Ukraine, Pokrovsk, Shybankova Sq., 2,
poshukdoc@gmail.com

Coal tar pitch is the main product of the processing of coal tar, which is formed during the production of coke from coal. Taking into account the fact that hundreds of millions tons of coal charge are processed in the world, the production of coal tar pitch is large-scale (1.5-2 % of coal charge) and its basic amount is used for the production of electrode products and pitch coke.

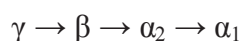
Due to the fact that pitch is a product of high-temperature pyrolysis of coal - a non-renewable natural resource, the search for new ways of rational use of the chemical potential of coal tar pitch is becoming relevant. The features of the structure and properties of the coal tar pitch indicate that on its basis can be created fundamentally new materials with the most diverse characteristics, which will significantly expand the field of its application.

Coal tar pitch is a complex heterogeneous system of highly condensed carbon and heterocyclic compounds and products of their compaction, differing in aromatics degree, composition, properties, molecular structure and ratio to solvents. Coal tar pitch, due to the features of its composition, is an extremely reactive material. The thermal action on the pitch promotes the thermochemical reactions, which lead to changes in the molecular mass and structure of the pitch.

Various chemical additives can be used to change the pitch properties. It will depend on the purpose and the field of application of the materials that will be obtained. The ability of the pitch to actively interact with various chemical additives allows to be carried out the process at relatively low temperatures - up to 200 °C.

In order to enhance the polymeric properties of the pitch the low temperature modification is used by polymeric additives, in particular polyvinyl chloride (PVC) and maleated ethylene vinyl acetate (MEVA). Modification of a coal tar pitch allows to change its polymeric properties in a given direction and use it as a polymer matrix for obtaining pitch-based composites. The advantages of the modification is that this process is carried out at relatively low temperatures (< 200 °C), that is, in conditions in which there is no the pitch significant carbonization.

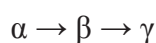
The purpose of most domestic and foreign researchers in the field of thermochemical transformations of coal tar pitch is the determination of the effect of the pitch thermal oxidation on its ability to carbonization and graphitization. Therefore, the vast amount of works in this direction was carried out at temperatures of 250-340 °C and above. As a result, it was found that a transformation successive process of low molecular weight hydrocarbons into high molecular weight hydrocarbons occurs according to the scheme:



The use of a coal pitch as a composite materials matrix requires low temperatures compared to the thermal and thermo-oxidative modification of the pitch. Thermochemical transformations of the pitch at low temperatures (less than 200 °C) are studied little.

Some authors point out that, at temperatures up to 200 °C, mainly distillation of volatile substances is observed, that is the main reason for changing the pitch rheological properties. However, the investigations carried out at low temperatures in the range of 150-170 °C allowed to change the slightly simplified view of the processes mechanism occurring under these conditions.

As shown in the research (Table 1), thermochemical transformations of the pitch at 150-170 °C lead to the formation of low molecular weight hydrocarbons due to the destruction of mainly condensed aromatic compounds of the β -fraction and, to a lesser extent, of high molecular weight oligomers of the α -fraction. Thus, at low temperatures 150-170 °C the topological scheme of chemical transformations of the pitch components changes:



At modification of coal tar pitch by polyvinylchloride, there is an intensive chemical interaction between components of a reaction mixture. The research results of the PVC influence on the thermochemical transformation of coal tar pitch at $t = 170$ °C and $\tau = 2$ h are shown in Table 1. The change in the group composition compared with the calculated one by additivity law showed that the addition of PVC to the coal tar pitch initiates the β -fraction synthesis from the γ -fraction, which is accompanied by an increase of vicat softening point of the pitch. Also, an increasing the modifier amount intensifies these processes. Adding of 5% of PVC leads to a sharp increase in the α -fraction proportion.

Table 1

An influence of PVC on the change of group composition and the softening point of coal tar pitch

Modifier, % of pitch weight	$\Delta\alpha$, %	$\Delta\beta$, %	$\Delta\gamma$, %	t_v , °C
PVC, 0	-0,2	-1,2	1,4	60
PVC, 1	-0,4	1,0	-0,6	61
PVC, 3	0,7	4,5	-5,2	69
PVC, 5	3,2	6,4	-9,6	70

Thermogravimetric analysis was carried out on a combined thermal analyzer STA PT1600 (Linseis, Germany) with a dynamic heating mode up to 900 °C in argon medium, a temperature rise rate of 10 °C/min. Results of the thermogravimetric analysis of the system pitch : PVC (3% to pitch) before and after modification showed the presence of additional peaks on the DTG curve of the modified pitch (Fig. 1, curve 3) in comparison with the thermogram of the initial mixture (Fig. 1, curve 2), that indicates on the formation of new compounds during the modification. The bifurcation of the melting endothermic peak (75-175 °C) confirms the presence of new structural units, and exothermic peak (223 °C) indicates that the interaction between PVC and pitch continues.

Investigation of thermochemical transformations of coal tar pitch at modification with MEVA showed a chemical interaction of the components, which leads to the growth of the least condensed γ -fraction of the pitch (Table 2).

Table 2

An influence of MEVA on the change of group composition and the softening point of coal tar pitch

Modifier, % of pitch weight	$\Delta\alpha$, %	$\Delta\beta$, %	$\Delta\gamma$, %	t_v , °C
MEVA, 0	-0,2	-1,2	1,4	60
MEVA, 3	-0,9	-0,9	1,8	59
MEVA, 5	-0,8	-2,1	2,9	60

The obtained thermogram for the pitch, modified by the MEVA-PVC complex modifier (Fig. 2, curve 4), is very different from the pitch thermograms, modified individually by each modifier. On the DTG curve many peaks of different intensity are allocated. This means that they characterize the destruction of many new molecular entities that are the result of the complex interaction of pitch, PVC and MEVA. The DTA curve of the pitch, modified by PVC-MEVA

complex modifier (Fig. 2, curve 4'), also has a different shape from the corresponding curves of other experiments. Thus, the thermal analysis results show that the combination of modifiers of PVC and MEVA leads to additional chemical interaction in the system and the formation of new molecular entities.

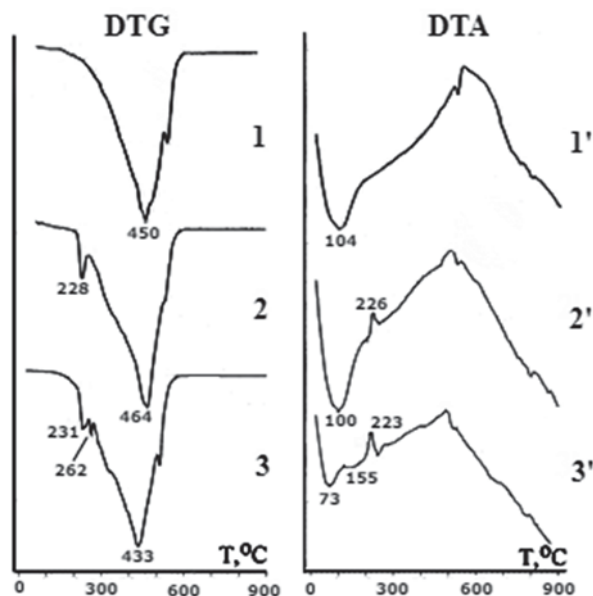


Fig. 1. Thermogravimetric curves of the base coal pitch (1, 1'); system pitch : PVC 3% before modification (2, 2'); system pitch : PVC 3% after modification (3, 3').

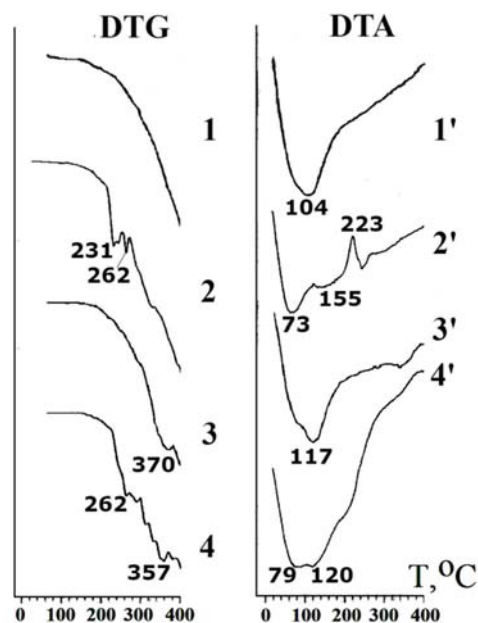


Fig. 2. Thermogravimetric curves of base pitch (1, 1') and pitch after modification: pitch : PVC 3% (2, 2'); pitch : MEVA 5% (3, 3'); pitch : PVC 3% : MEVA 5% (4, 4').

The changes that occurred at low temperature modification of the coal tar pitch under the active additives influence were studied using the method of IR spectroscopy (Nicolet iZ10 FTIR spectrometer). The research results by the method of IR spectroscopy showed (Fig. 3) that during the heat treatment of the coal tar pitch its condensation degree increases (increasing the intensity of the band 3040 cm^{-1}). IR spectra confirmed that PVC and MEVA interact with the pitch at $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

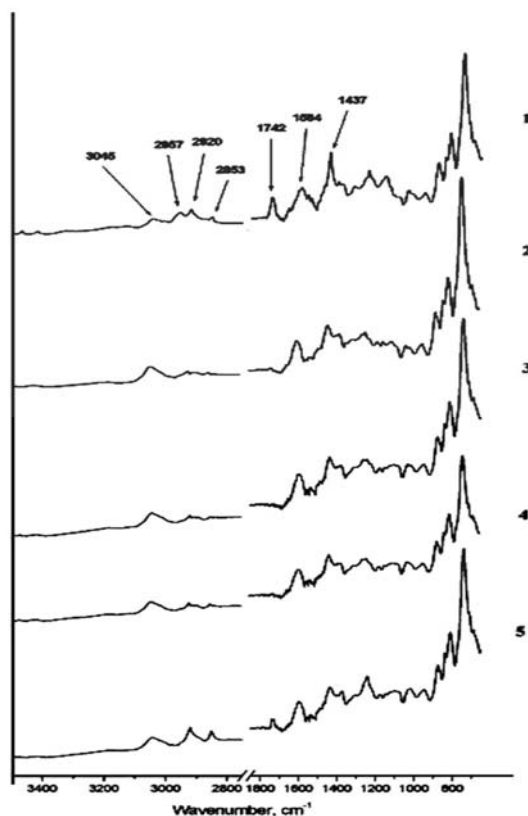


Fig. 3 IR spectra: 1 - base pitch; 2 - heat-treated pitch without additives; 3 - system pitch : PVC (3%) after modification; 4 - system pitch : MEVA (5%) after modification; 5 - system pitch : PVC (3%) : MEVA (5%) after modification.

One of the key steps in the low-temperature modification of the pitch to obtain the pitch-composite is its basic stabilization. Therefore, the study of the thermochemical processes of the pitch interaction with stabilizers is an important task. The analysis of obtained data showed that in all mixtures with the stabilizer, the pitch loses weight when heated in the presence of oxygen, that is, there are destructive processes with the formation of low molecular weight volatile compounds. Calculation according to the additivity law showed that stabilizing additives in the amount of 2% interact with the pitch, as indicated by the difference in actual weight loss from the calculated one. Melamine, calcium stearate and zinc stearate in the amount of 2% slow down the destructive processes in the pitch (in contrast to the irganox), that confirms the decrease in weight loss and the deviation from the additivity law.

Using the IR spectral analysis, it was established that at $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ an increase in the aromatic degree of the coal tar pitch (increase in the intensity of the band 3045 cm^{-1}) occurs, both in the presence of stabilizers and without them. Zinc stearate and calcium stearate, interacting with the components of the pitch, reduce the condensation of the system, forming methylene bridges between the aromatic rings (increasing the stretching vibrations of 2920 and 2850 cm^{-1} of the aliphatic group CH_2). Due to the reduction of the condensation of the pitch aromatic systems, the processes of different substitutes separation and the formation of low molecular weight volatile compounds are inhibited.

Thus, studies have shown that coal tar pitch undergoes thermochemical transformations at low temperatures of $150\text{-}170\text{ }^{\circ}\text{C}$, in the presence of various chemical additives and without them. This is developed in the change of the group and chemical composition, as well as the structure of the pitch. Adding various chemical additives to coal tar pitch can change its properties in a given direction, that in the future can significantly expand the field of its application.

ОТРИМАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ З БІОМАСИ

Ліна Кєуш, Андрій Коверя

*Національна металургійна академія України, просп. Гагаріна 4, 49600, м. Дніпро,
linakeush@gmail.com*

Нанотехнології є швидко зростаючою галуззю глобального економічного значення, що включає розробку і виробництво нанорозмірних інженерних частинок, волокон, покриттів, які разом охоплюються терміном «наноматеріали». Глобальний ринок наноматеріалів у 2015 році оцінювався приблизно в 4,1 мільярдів доларів США, і очікується, що до 2020 року він досягне 11,3 мільярдів доларів, при річному темпі зростання у більш ніж 22 % у прогнозованому періоді 2017-2022 років. Для європейського ринку наноматеріалів дохід у 2015 році склав більш ніж 2,5 мільярдів доларів США, і очікується, що до 2022 року він досягне 9,1 мільярдів доларів з річним зростанням 20,9 % у період 2016-2022 років.

Наноматеріали відносяться до матеріалів, що мають принаймні одну розмірність, яка менше ніж 100 нанометрів. Розмір частинок у нанодіпазоні є основною характеристикою, за якою їх можна віднести саме до наноматеріалів. Маючи унікальні властивості, наноматеріали використовуються для промислових і споживчих застосувань, а їх різні типи знайшли своє місце в безлічі секторів: аграрному, енергетичному, аерокосмічному, косметичному, харчовому, медицині, будівництві, транспорті, електроніці тощо.

Зростання виробництва наноматеріалів та їхнє використання в споживчих та промислових продуктах призводить до збільшення несприятливих наслідків для людини та навколишнього середовища. Концентрації речовин в навколишньому середовищі, збільшуються в прямій пропорції до їх використання, і тому слід очікувати збільшення впливу наноматеріалів на навколишнє середовище (поверхнева вода, ґрунтова вода, повітря та ґрунт) і людство.

Прекурсори, що використовуються для синтезу вуглецевих матеріалів, мають ключову роль у вирішенні життєздатності нанотехнології. На сьогоднішній день вугілля, сажа, графіт, метан, ацетилен, бензол, ксилол, толуол та ін. використовують як вуглецеву сировину для синтезу наноматеріалів.

Для зниження навантаження на навколишнє середовище, в якості сировини для отримання вуглецевих наноматеріалів, пропонується використовувати відходи рослинної біомаси, а також продукти їх переробки. Основними перевагами рослинної біомаси є відносно низька вартість, CO₂-нейтральність, поширеність і широкий спектр властивостей.

Природні прекурсори як джерело вуглецю та вуглеводнів, які є поновлюваними та дешевшими за викопні та штучні матеріали, можуть виступати альтернативою для промислового виробництва вуглецевих наноматеріалів. Використання природних прекурсорів для синтезу функціональних вуглецевих наноматеріалів останнім часом привернуло значну увагу як безпечного та екологічно чистого шляху до різноманітного застосування.

Прекурсори для синтезу наноматеріалів повинні характеризуватись низьким вмістом водню та якомога високим вмістом вуглецю для виробництва високоякісної продукції та зниженню ймовірності утворення побічних продуктів (наприклад, аморфного вуглецю). У зв'язку з цим, ефективним шляхом використання рослинної біомаси є її піроліз, що дозволить підвищити вміст вуглецю і знизити вміст інших компонентів.

Були проведені дослідження з вивчення впливу кінцевої температури піролізу на зміну елементного складу різної біомаси: деревини хвойних порід, лушпиння соняшника, соломи, стебел кукурудзи і шкарлупи волоського горіха. Піроліз біомаси проводили від 300 до 1000 °С з інтервалом в 100 °С. У таблиці 1 наведені результати визначення елементного аналізу.

Таблиця 1

**Характеристика біомаси за показниками елементного складу
в залежності від температури піролізу**

Найменування проби	Кінцева температура піролізу, °С	H ^d , %	C ^d , %	H ^{daf} , %	C ^{daf} , %	S ^d , %	N ^d , %
1	2	3	4	5	6	7	8
Деревина хвойних порід	вих.	6,16	48,6	6,22	49,09	н.д.*	0,76
	300	4,61	60,37	4,98	65,28	н.д.	0,59
	400	3,90	68,97	4,33	76,56	н.д.	0,68
	500	3,68	69,83	4,11	78,08	н.д.	0,64
	600	2,39	77,37	2,73	88,27	н.д.	0,72
	700	1,29	79,89	1,52	94,29	н.д.	0,59
	800	1,01	79,07	1,19	92,97	н.д.	0,62
	900	0,59	81,05	0,69	93,96	н.д.	0,51
	1000	0,73	80,77	0,85	94,21	н.д.	0,43
Лушпиння соняшника	вих.	5,92	49,57	6,08	50,89	н.д.	н.д.
	300	4,14	69,69	4,37	73,59	н.д.	н.д.
	400	3,93	67,33	4,20	71,89	н.д.	н.д.
	500	2,78	74,60	2,95	79,17	н.д.	н.д.
	600	2,31	69,63	2,51	75,65	н.д.	н.д.
	700	1,40	79,67	1,54	87,82	н.д.	1,28
	800	1,20	77,36	1,32	85,28	н.д.	н.д.
	900	0,87	80,37	0,97	89,64	н.д.	н.д.
	1000	0,69	78,95	0,78	89,82	0,1	0,83
Солома	вих.	6,05	49,5	6,4	52,38	0,13	1,05
	300	4,25	61,99	5,04	73,33	0,12	0,88
	400	3,69	61,99	4,42	74,19	н.д.	0,82
	500	3,16	65,11	3,90	80,34	н.д.	0,70
	600	2,50	69,64	3,15	87,67	н.д.	0,78
	700	1,52	69,56	1,96	89,67	н.д.	0,64
	800	1,03	69,00	1,33	88,84	н.д.	0,59
	900	0,75	72,87	0,95	91,72	н.д.	0,63
	1000	0,54	71,20	0,70	92,47	0,09	0,59
Шкарлупа волоського горіху	вих.	6,5	56,4	6,52	56,57	0,2	0,4
	300	4,46	75,38	4,55	76,81	сл.	0,33
	400	3,92	79,48	4,00	81,12	сл.	0,39
	500	2,93	81,57	3,01	83,91	сл.	0,52
	600	2,87	88,74	2,97	92,09	сл.	0,35
	700	1,86	89,74	1,90	91,93	сл.	0,31

1	2	3	4	5	6	7	8
	800	1,08	91,86	1,11	94,49	сл.	0,28
	900	0,98	92,96	1,01	94,81	сл.	0,28
	1000	0,63	93,20	0,65	96,12	сл.	0,29
Стебла кукурудзи	вих.	5,56	42,81	6,37	49,08	н.д.	н.д.
	300	1,84	43,37	4,16	67,84	н.д.	н.д.
	400	3,73	66,16	2,88	73,84	н.д.	н.д.
	500	2,89	65,06	3,38	76,00	н.д.	н.д.
	600	2,14	69,32	2,50	81,07	0,09	0,68
	700	1,14	58,10	1,74	88,70	н.д.	н.д.
	800	1,34	68,39	1,69	86,42	0,09	0,63
	900	0,82	67,37	1,07	88,26	н.д.	н.д.
	1000	1,14	68,88	1,37	82,99	0,09	0,7

н.д.* - немає даних; вих. – вихідна біомаса; сл. – сліди; d – на сухий стан; daf – на горючий стан.

Піроліз біомаси за різної кінцевої температури показав, що необхідні властивості прекурсорів можуть бути досягнуті за певної оптимальної температури, вище якої піроліз не буде мати істотного значення. Наприклад, за температури 700 °С елементний склад піролізованої деревини та лушпиння соняшника ненабагато відрізняється від значень, отриманих за 1000 °С. У свою чергу, елементний склад стебел кукурудзи і шкарлупи горіха досягав відносно високих значень за кінцевої температури піролізу 600 °С. Найбільш високий вміст вуглецю було отримано при піролізі шкарлупи горіха – 96,12 % (на горючу масу) при 1000 °С. Високі значення вуглецю також отримані при піролізі деревини – 94,21 % і соломи – 92,47 %.

Для досліджень на визначення вуглецевих наноматеріалів в рослинній біомасі були обрані подрібнені стебла кукурудзи і їх залишок після піролізу за 1000 °С. На рисунках 1 і 2 представлені зображення вуглецевих наночастинок отриманих із вихідних і піролізованих стебел кукурудзи. Розміри наночастинок в необробленій кукурудзі складають від 37 до 110 нм, а в піролізованій кукурудзі приблизно до 12 нм. Отримані наночастинки були схильні до швидкої агрегації і мають аморфну структуру.

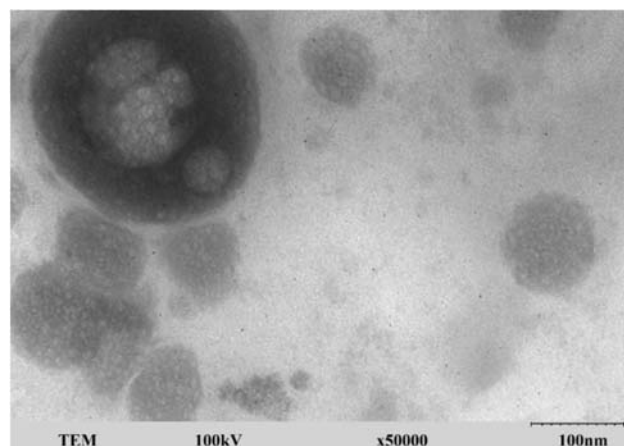


Рис. 1. ПЕМ зображення вуглецевих наночастинок стебел кукурудзи (x50000)

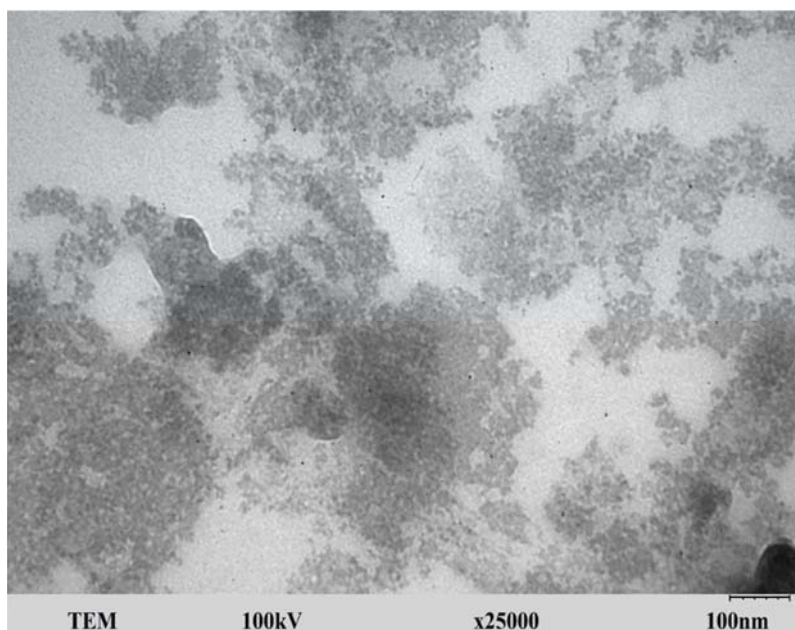


Рис. 2. ПЕМ зображення вуглецевих наночастинок піролізованих при 1000 °С стебел кукурудзи (x25000)

Таким чином, необроблену біомасу і тверді продукти піролізу біомаси, а також їх суміші в різних масових співвідношеннях, можна розглядати як конкурентоспроможну, екологічно дружню та економічно ефективну сировину для використання в синтезі наноматеріалів по відношенню до інших прекурсорів.

STUDY OF LOW-TEMPERATURE PROPERTIES OF AVIATION BIOFUELS

Anna Yakovlieva¹, Oksana Vovk¹, Sergii Boichenko², Kazimierz Lejda²

¹ National aviation university, 03058, Ukraine, Kyiv, Kosmonavt Komarov ave. 1

anna.yakovlieva@nau.edu.ua; oksanavovk76@gmail.com

² Rzeszow university of technology, 35-959, Poland, Rzeszow, al. Powstancow Warszawy, 8

chemmotology@ukr.net; klejda@prz.edu.pl

Introduction

The jet fuel Jet A/Jet A-1, the product used in today's airliners, has been largely refined from crude oil feedstock. In recent times, however, the aviation industry became aware of emissions and its contribution to climate change. It has also raised concerns over future supply security and operational costs. These factors have led to interest in the development of product produced from alternative sources.

Advancement in process technology is providing alternative means of producing traditionally distilled crude products, through the conversion of coal, gas or biomass. The processing techniques provide production of fuels, which have similar properties to conventional Jet A-1 fuel.

Literature overview

The promising feedstock for alternative JFs production is plant biomass (corn, rapeseed, soybean, camelina, algae, etc), animal fats, industrial, household and municipal waste, etc [1]. Today, one of the main tasks in the field of production and use of alternative aviation fuels and lubricants is meeting a number of requirements related to efficiency, reliability and durability of transport vehicles [2].

During previous studies the samples of new alternative JFs were developed and first lab test of its physical chemical properties were fulfilled [3, 4]. This kind of alternative JF is a mixture of conventional JF of grade Jet A-1 and bio-additives produced from plants oil up to 50 %. New fuels were obtained using bio-additives produced from rapeseed oil (RO). It is known that today rapeseed is one of the promising types of feedstock within the European region [5, 6].

At the same time it is well-known that one of the key operational parameters of JF is its low temperature properties. These properties determine aircraft reliable and sable operation at wide range of conditions and thus provide flight safety that is a main principle of modern civil aviation. Today much works are devoted to the question of studying low-temperature properties of alternative JF [7].

Purpose of this study is to investigate the basic low-temperature properties of alternative aviation fuels, and to determine how they correspond to the norms of traditional aviation fuels and to what extent they can replace them. *Objectives* of the study are: to measure parameters of such properties of fuels as a viscosity and freezing point (FP), to construct diagrams basing on the results of the research.

Requirements to low-temperature properties of jet fuels

Low-temperature properties of JFs are characterized by its behaviour at low temperatures and are strictly controlled by specifications. During exploitation JFs usually have to work at very low temperatures, especially in winter and during high-altitude flights at altitudes of 9–12 km, where temperature reaches -50–-70 °C (Kulik et. al, 2015).

Cooling of JFs may be accompanied with clogging of fuel filters that may be associated with aircrafts accidents and disasters. Cooling of fuel also affects reduction of spraying efficiency by fuel nozzles and worsening fuel pumps operation.

Low-temperature properties of fuels are characterized by physical and chemical phenomena, which occur in fuels at temperatures below 0 °C. At low temperatures insoluble precipitates of organic nature appear and affect the operation of the fuel system. The main reasons for their occurrence are sharp decrease of some fuel components solubility with a temperature decrease and phase transitions. The main source of low-temperature precipitate in JFs is the crystallization of fuel's hydrocarbons when FP is reached. Decreasing of temperature causes crystallization of hydrocarbons, rise of crystals concentration and fuel gradually loses its fluidity and then freezes. When reaching pour point (PP) the complete turbidity of fuel is observed. More cooling results in fuel solidification.

Description of equipment and experiment realization

Within the scope of this study, low-temperature properties of JFs blended with bio-additives were estimated by PP, FP and kinematic viscosity at low temperatures. For fulfilling experimental studies conventional JF of grade Jet A-1, that meets requirements of specifications, was used.

For obtaining blended JFs three types of bio-additives were used:

- Fatty acids methyl esters (FAME) of Rom which quality parameters meet requirements of specifications;
- FAME of RO that were specially modified by vacuum distillation according to the method described in [8];
- Fatty acids ethyl esters (FAEE) of RO that were also modified according to the mentioned method.

Within the scope of this work we have studied low-temperature properties of pure JF, pure samples of bio-additives and JF blends, which contained 10 %, 20 %, 30 %, 40 % and 50 % of each type of bio-additives.

Bio-additives based on FAME and FAEE of RO are characterized by higher values of PP comparing to conventional JF (Table 1.). High values of bio-additives PP are stipulated by chemical structure of molecules and by Van der Waals interactions between them. The length of the hydrocarbons chain (C₁₅–C₂₅) defines the large size of the compounds and due to this binding energy between molecules is higher comparing to conventional JFs.

Table 1

PP of JF and bio-additives samples

Designation of fuel sample	Pour point, °C
Jet fuel of grade Jet A-1	- 59.0
FAME of rapeseed oil	- 15.0
Modified FAME of rapeseed oil	- 19.0
Modified FAEE of rapeseed oil	- 18.5

Due to the existence of forces of intermolecular interaction the speed of random motion of esters molecules is insignificant. With a decrease of temperature its association grows fast: on the one hand, because of decrease in thermal motion of molecules, which weakens the bonds between them, and on the other – because of decrease in mobility of esters molecules, which are “bounded” with each other. Further temperature decrease causes viscosity rise to such a degree that esters freeze and loose its mobility.

The experimental results have shown that blending JFs with bio-additives increased its PP. The dependence of fuels' PP on bio-additive concentration was built (Fig. 1).

When concentrations of bio-additives are less than 30% (v/v), their effect on the FP is relatively insignificant. At low concentrations they are uniformly distributed in the volume of JF

and distances between esters' molecules are not enough for interaction appearance. Further increase of esters content causes rise of PP that gradually approaches to values typical for pure esters.

When content of bio-additives in JF exceeds 30 % the amount of comparatively large esters molecules is sufficient for their associations. Thus, associated esters' molecules initiate formation of structure within blended JFs. The other explanation of PP of blended JFs rise may be proposed: during temperature decrease small molecules of JF bond with associated esters molecules. This promotes association of hydrocarbons and freezing of blended JFs.

We have also assumed that with temperature decrease there is a certain phenomenon in modified fuels: small-sized molecules of hydrocarbon fuel are combined with individual molecules or a set of associated esters molecules, which promotes the association of hydrocarbons and its hardening [5].

It is known that the reason for the decreasing of fuel pumpability at low temperatures is a significant increase in fuels' viscosity [9]. In order to evaluate viscosity of blended JFs we have determined fuels viscosity in temperature range from -20 to 100 °C. Then we have studied the mutual influence of temperature t and concentration c of bio-additives on its viscosity ν (Fig. 2–4.). This was done by the method of linear regressive analysis.

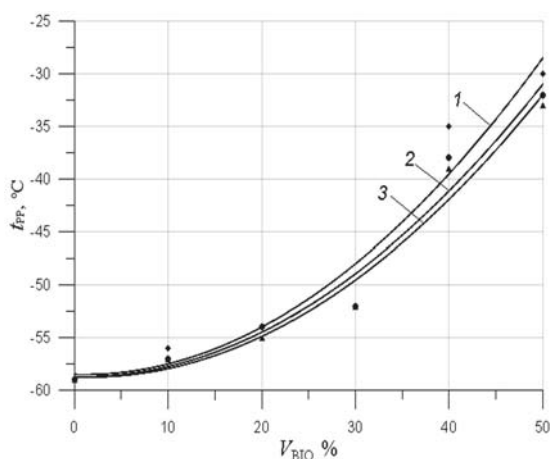


Fig. 1. Dependence of fuels' PP on bio-additive concentration: 1 – jet fuel + FAME, 2 – jet fuel + modified FAME, 3 – jet fuel + modified FAEE

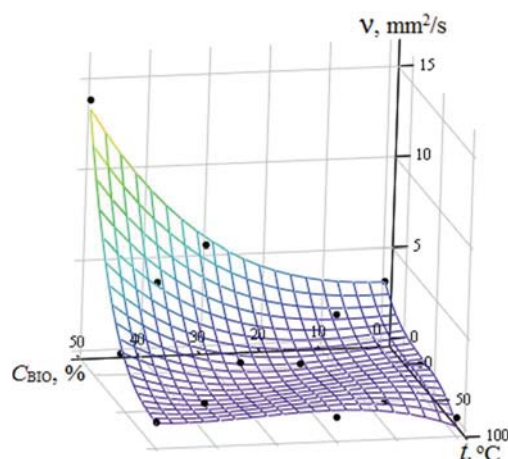


Fig. 2. Kinematic viscosity of tested fuel samples as a function of temperature and FAME bio-additive concentration.

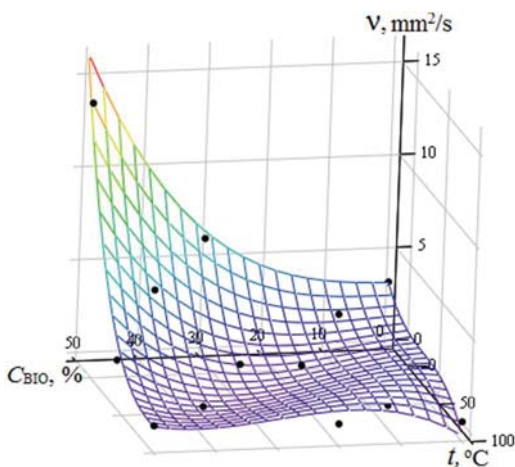


Fig. 3. Kinematic viscosity of tested fuel samples as a function of temperature and modified FAME bio-additive concentration.

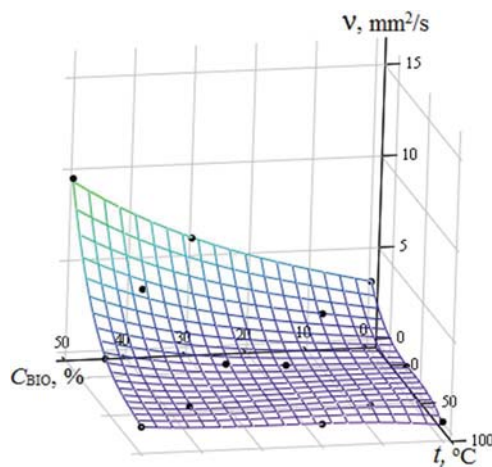


Fig. 4. Kinematic viscosity of tested fuel samples as a function of temperature and modified FAEE bio-additive concentration.

Thus, increasing the concentration of esters and reduction of the temperature are factors that contribute to the association of molecules of blended JFs primarily due to increasing the number of collisions (contacts) of esters' molecules. And reduction of temperature is a factor that strengthens the ties associated molecules by reducing the speed of molecules thermal motion and, consequently, increases the viscosity and PP. Results on fig 2 – 4 show both, the influence of individual factors (temperature and bio-additives concentration) and also their mutual influence.

It is known that the dependence curves of the viscosity of JFs on its temperature change in the low temperature zone rather rapidly. These 3D models show that even insignificant increase of temperature causes a significant decrease in fuels' viscosity. To avoid potential problems with blended JFs spraying at low temperatures it is possible to increase fuel pressure before the nozzles. This technical solution is well-known for a long time and has been successfully used during JEs exploitation [5].

Conclusion

In a result of the work the complex of low-temperature properties of the new alternative jet fuels were studied. Experimental results have shown that rising the content of bio-additives in conventional JF leads to general worsening of low-temperature properties of JFs that is revealed by rising of FP. This factor limits using of bio-additives in JFs' blends: thus maximal content of bio-additives may be 30 % (v/v). JFs' blends of such composition completely satisfy requirements of specifications to conventional JFs. According to modern specifications maximal FP of jet fuels shouldn't be higher than minus 47 °C.

It was concluded that maximal content of bio-additives in alternative JFs is 30 % (v/v). Taking into account insignificant difference in characteristics of JFs blended with methyl and ethyl esters it is more rational to use rather FAEE than FAME. The use of ethanol provides production of bio-additives of completely renewable feedstock.

References

- [1] Abu-Taieh, C.; Evon, J. 2011. *Technology Engineering and Management in Aviation: Advancements and Discoveries*. Information Science Reference.
- [2] Iakovlieva, A.; Boichenko, S.; Vovk, O. *J. of Chem. and Chem. Techn.*, 2013, 3, 305.
- [3] Chuck, C.; Donnelly, J.: *Applied Energy*, 2014, 118, 83.
- [4] Hileman, J.; Stratton, R.: *Transport Policy*, 2014, 34, 52.
- [5] Yanovskii, L., Dmitrenko, V., Dubovkin, N. et. al. *Osnovy aviatsionnoi khimologii*.:MATI, Moscow, 2005.
- [6] Yakovleva, A.; Boichenko, S.; Leida, K.; Vovk, O.; Kuzhevskii, Kh.: *Chem. and Techn. of Fuels and Oils*, 2017, 53(3), 308.
- [7] Pankin, K., Ivanova, Ju., Kuzmina, R., Stykov, S. *Chem. and Techn. of Fuels and Oils*, 2011, 2, 23.
- [8] Iakovlieva, A.; Boichenko, S.; Lejda, K.; Vovk, O.; Shkilniuk I.: *Procedia Engineering*, 2017, 187, 363.
- [9] Kulik, N., Aksenov, A., Yanovskii, L.: *Aviatsionnaya himmologiya topliva dlia aivatsionnyh dvigatelei. Teoreticheskiie i inzhenerniie osnovy promeniya*. 2015, NAU, Kyiv, 557 p

ПЕРСПЕКТИВИ НАФТОГАЗОВОГО КОМПЛЕКСУ УКРАЇНИ

Богдан Максимович

ДП «Львівдіпронафтохім», 79039, м. Львів, вул. Золота, 8, email: bmaxymovych@ukr.net

В історію нафтогазового комплексу України вписано багато славних імен. З глибокою пошаною згадаймо декілька з них.

Григорій Омелянович Лісничий. Блискучий організатор однієї з найважливіших базових галузей вітчизняної промисловості, а саме нафтопереробної та нафтохімічної галузі, був, є і має залишитися для наступних поколінь фахівців з хімічної переробки нафти і газу безперечним професійним і моральним авторитетом. Поєднуючи високий професіоналізм та особисту відповідальність перед країною з вимогливістю до підлеглих, Григорій Омелянович за двадцять років керівництва нашою галуззю зумів наростити потужність нафтопереробних заводів з 7-и мільйонів тонн в 1965 році до 62-х мільйонів тонн в 1985 році та організувати будівництво цілого ряду підприємств нафтохімічного профілю-заводів з виробництва технічного вуглецю, автомобільних шин, різноманітних гумовотехнічних виробів.

Володимир Тихонович Скляр. Випускник кафедри технології нафти і газу Львівського політехнічного інституту, десятилітній директор створеного ним Всесоюзного науково-дослідного та проектно-конструкторського інституту нафтопереробної та нафтохімічної промисловості (ВНДіПКнафтохім).

Під його безпосереднім науковим керівництвом було розроблено технології та у стислі строки впроваджені у виробництво понад 50 найменувань таких нафтохімічних продуктів, як алкілсаліцилатні, сукцинімідні, сульфонатні та інші присадки до олив, інгібітори корозії, пластичні мастила, поверхнево-активні речовини для інтенсифікації видобутку нафти і газу тощо.

Володимир Тихонович теж був причетним до створення потужної нафтопереробної промисловості України. Будівництво Лисичанського та Кременчуцького нафтопереробних заводів (НПЗ), реконструкція Дрогобицького, Надвірнянського, Одеського, Херсонського НПЗ та Бердянського нафтооливного заводу було здійснено за проектною документацією, розробленою під керівництвом В.Т. Скляра.

Юрій Лукич Іщук. Багатолітній науковий керівник Укр НДІ НП «МАСМА». Блискучий вчений, винахідник і талановитий організатор розроблення і впровадження у виробництво технологій багатьох пластичних масил. Це завдяки йому Бердянський нафтооливний завод (пізніше «АЗМОЛ») став одним з найпотужніших в світі заводів з виробництва високоякісних пластичних масил, котрі експортувалися в понад 70 країн.

Я не випадково розпочав свою доповідь зі згадки цих трьох харизматичних світочів-творців нашої галузі. Аура їх творчої праці, професійні та громадянські чесноти продовжують жити в нас та будуть жити в наших нащадках. І це запорука нашого оптимізму щодо перспектив нафтогазового комплексу України. ***Прийшов час потенційним лідерам наповнитися почуттями більшої відповідальності та розумінням потреби об'єднати і активізувати зусилля усіх членів УНГА, спеціалізованих наукових інститутів, навчальних закладів та виробничого активу нашої галузі для пошуку шляхів її реанімації.***

Наша галузь є стратегічно важливою в економіці України. Тому до неї повинна приділятися особлива увага усього суспільства. Але хто повинен ініціювати цю увагу? Відповідь проста-активні громадяни та активні громадські інституції. В Україні розпочався процес децентралізації, створюються територіальні громади, котрі повинні вишукувати

резерви для свого розвитку. Професійну допомогу в пошуках резервів для розвитку громад повинні надавати галузеві академії та спеціалізовані наукові інституції. В нашому випадку, провідними промоторами розвитку нафтогазового комплексу мають бути УНГА та Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу. Це не простий шлях – поєднання місцевої ініціативи та державного управління. Потрібна ціла низка нових законів України щодо забезпечення ефективності такого поєднання. Разом з тим, необхідно розробити конкретизовані програми розвитку галузі з визначенням джерел фінансового забезпечення реалізації цих програм. Міжнародні інвестиції повинні поєднуватися з фінансами олігархів. Суспільство повинно знайти способи змусити олігархів повернути гроші народу на розвиток економіки України. Тепер щодо перспектив розвитку нафтогазового комплексу.

Почну з найбільш розвинутого сектору – газової промисловості. Для остаточного незалежнення України від російського газу потрібно, крім збільшення видобутку власного газу, накінець докласти необхідних зусиль для побудови потужного прийомного терміналу скрапленого газу. Таким чином, ми не тільки зможемо створювати стратегічні запаси газу, але й побудувати завод з виробництва метанолу, як базової сировини для великої нафтохімії.

Нафтовий сектор. Найбільш болючий. Особливо для нас, галичан, котрі добре пам'ятають часи галицького нафтового ельдорадо. На жаль, нафтові родовища не безкінечні, проте в надрах залишилося, крім традиційної, ще досить багато високов'язкої нафти. Тому потрібно створити сприятливі, в тому числі законодавчі, умови для збільшення її видобутку та переробки. Адже високов'язкі нафти це не лише високоякісна сировина для виробництва різноманітних бітумних композицій, але й сировина для виробництва нафтових сульфонатів для збільшення нафтовидобутку.

Нафтопереробка. Енергетична безпека України в значній мірі залежить від забезпечення армії, промисловості та населення власними паливо-мастильними матеріалами. Тож настав час побудови нового нафтопереробного заводу. Співінвесторами будівництва цього заводу зможуть виступити власники арабської нафти, вітчизняні олігархи та власники автозаправочних мереж.

Науково-дослідний сектор. Ми не маємо права втратити Укр НДІ НП «МАСМА» та «Львівдіпронафтохім». «Львівдіпронафтохім» шукає способи своєї трансформації. Одним з напрямків його реорганізації-створення інституту енергетичної безпеки. Для реанімації Укр НДІ НП «МАСМА» теж потрібно знаходити оригінальні рішення. Вже є певні напрацювання щодо використання у виробництві паливо-мастильних матеріалів біологічних компонентів-спиртів, ріпакової олії тощо. Можна розвивати цей напрямок. Є величезні напрацювання в технологіях виробництва пластичних мастил, присадок до олів, інгібіторів корозії та інші, котрі теж необхідно використовувати як на внутрішньому так і на міжнародному ринку.

Маємо брати приклад з пана Андрія Пушака (ТОВ «Паливні технології»), який активно шукає і знаходить способи розширення діапазону діяльності своєї фірми – від аналітичної та науково-дослідної роботи до залучення інофірм щодо впровадження в дорожнє будівництво високоякісних додатків покращення дорожніх бітумів, використання додатків для зменшення в'язкості нафти при її транспортуванні та додатків для інтенсифікації видобутку нафти і газу.

Вірю, що до наступної, ювілейної 10-ї Міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» ми підійдемо з певними позитивними змінами в нафтогазовому комплексі України.

ПОРІВНЯЛЬНІ МОТОРНІ СТЕНДОВІ ВИПРОБУВАННЯ СУМІШЕВИХ ПАЛИВ НА ОСНОВІ ЕТИЛОВИХ ТА БУТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ

*Сергій Коновалов¹, Любов Патриляк¹, Степан Зубенко¹, Михайло Охріменко¹,
Анжела Яковенко¹, Антон Левтєров², Андрій Авраменко²*

¹*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, вул. Мурманська 1,
02094, Київ, Україна; konovalovserhiy@gmail.com*

²*Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України,
вул. Пожарського, 2/10, 61046, Харків, Україна*

Наявність альтернативних моторних палив, що виробляють з біомаси, в енергетичному балансі країни є актуальним питанням у контексті енергетичної та екологічної безпеки. Зростання їх питомої частки в структурі споживання дозволило б знизити екологічне навантаження на навколишнє середовище та зменшити рівень енергетичної залежності країн, що є традиційними імпортерами нафти та нафтопродуктів, до яких належить і Україна. Біодизель є сумішшю моноалкілестерів жирних кислот, його одержання базується на реакції переестерифікації тригліцеридів нижчими спиртами (в промислових масштабах – майже виключно метанолом). Джерелом тригліцеридів в залежності від географічного регіону слугують ті чи інші рослинні олії (як свіжі, так і відпрацьовані чи некондиційні), рідше – тваринні жири [1-2]. Не зважаючи на обвал цін на нафту в 2014-2015 рр., світові об'єми виробництва біодизеля після падіння в 2015 р. на 4,9 % в 2016 р. зросли на 6,5 %, склавши близько 25 млн. т нафтового еквіваленту [3]. Європейський Союз є найбільшим виробником біодизельного палива в світі – на країни ЄС припадає близько половини світових об'ємів виробництва. В ЄС біодизель є основним моторним біопаливом, його частка на ринку транспортних біопалив сягає 80 % [4]. В Україні біодизельне паливо виробляється лише у вкрай незначних кількостях, як правило, в напівкустарних умовах без належно контролю якості.

Світове промислове виробництво біодизелю засновано майже виключно на лужній гомогенно-каталітичній переестерифікації тригліцеридів метанолом, а біодизельне паливо повсюдно ототожнюється з метиловими естерами жирних кислот. Проблемі заміни токсичного, екологічно небезпечного та біоневідновлювального метанолу на екологічно прийнятніший спирт присвячено величезну кількість робіт. Найпривабливішою заміною виглядають біоспирти, передусім етанол та бутанол-1. Зацікавленість у виробництві останнього продовжує зростати, а технології ферментативного синтезу – вдосконалюватися [5]. Не зважаючи на величезний перелік робіт з проблем етанольної переестерифікації тригліцеридів (найповніше висвітлення в оглядах [6-8]), важко знайти достовірні дані про промислові потужності виробництва етилових естерів як біодизельного палива. Що стосується бутилових естерів, то вони розглядаються лише як перспективні в цій ролі [9-11]. Тому метою даної роботи було проведення моторних стендових випробувань бутилових естерів як біокомпоненту альтернативних палив для дизельних двигунів та їх порівняння з етиловими естерами в цій ролі.

Естери жирних кислот одержували гомогенно-каталітичною переестерифікацією нерафінованої соняшникової олії етанолом та бутанолом-1 за участі лужного каталізатора. Кислотне число олії становило 1,2 мг КОН/г олії (близько 0,6 % вільних жирних кислот в перерахунку на олеїнову). Олія містила пальмітинову, олеїнову, лінолеву та ліноленову

кислоти у кількості 6,0, 51,9, 33,1 та 8,0 % відповідно по відношенню до суми всіх жирних кислот (решта 1 % – жирні кислоти з числом атомів вуглецю більше 20).

Лужний каталізатор готували у вигляді алкоголятьвмісного спиртового концентрату шляхом розчинення гідроксиду калію у відповідному спирті та наступного видалення води з розчину за спеціальною процедурою. При цьому використовували безводні спирти, вода ж у суміш привносилася з вихідним реагентом КОН (ч.д.а.) та в результаті реакцій утворення алкоголятів. У випадку бутанолу-1 процедура осушки полягала у відгонці гетерогенного водно-бутанольного азеотропу за методикою, описаною в [12]. Видалення вологи з етанольного розчину гідроксиду калію здійснювали в апараті Сокслета на молекулярних ситах 3А.

Синтези естерів вели без підігріву реакційної суміші за температури навколишнього середовища 20-22 °С впродовж 30 хв з перемішуванням зі швидкістю 500 об./хв. У випадку етанольної переестерифікації використовували незначний надлишок спирту (1,5 моль понад стехіометричне співвідношення спирт : олія), а бутанольну переестерифікацію вели за стехіометричного співвідношення реагентів. Одержані продукти зливали в ємності для відстоювання, де відбувалося самочинне розшарування продуктів переестерифікації на естеровий та гліцериновий шари. З естерових шарів вилучали надлишковий спирт шляхом упарювання їх за кімнатної температури у відкритих посудинах з великою площею дзеркала рідини. Надалі продукти триразово промивали невеликою кількістю дистильованої води (2-2,5 % за масою) для вилучення залишків лужного каталізатора. Одержаний продукт етанольної переестерифікації (зразок ЕЕС) містив близько 93 % етилових естерів; продукт бутанольної переестерифікації (зразок БЕС) виявився менш чистим та вміщував близько 91 % бутилових естерів. Зразки ЕЕС та БЕС мали густину 0,881 та 0,877 г/см³ та кінематичну в'язкість за 40 °С 4,96 та 5,85 мм²/с відповідно. Всього було одержано по 25 дм³ зразків ЕЕС та БЕС.

Для дослідження енергоекологічних характеристик роботи дизельного двигуна було приготовано дві серії сумішевих палива із об'ємним вмістом етилових та бутилових естерів по 20, 50 та 80 %. Мінеральною складовою слугувало літнє дизельне паливо ДП-Л-Євро-4-В0 згідно з ДСТУ 7866:2015. Моторні випробування проводили на стенді, який складається з двигуна VW 1,9TDI ALH з турбонадувом та електронним керуванням паливного насоса високого тиску (робочий об'єм двигуна – 1,896 дм³; номінальна ефективна потужність за $n = 3750 \text{ хв}^{-1}$ – 66 кВт); електробалансирної машини БМ типу DS 742-4/N та засобів виміральної техніки.

Програмою досліджень для кожної паливної композиції та чистого дизпалива передбачалося проведення моторного експерименту в одному навантажувальному режимі з отриманням характеристики максимального крутного моменту двигуна за $n = 1900 \text{ хв}^{-1}$. Такий режим навантаження дозволяє отримати досить інформативні результати за порівняно незначних витрат пального. До енергетичних критеріїв, що характеризують ефективність роботи двигуна, належать показники крутного моменту $M_{кр}$, ефективної потужності N_e , ефективного коефіцієнту корисної дії (ККД) η_e та питомої ефективної витрати палива g_e . Як екологічні критерії визначали вміст у вихлопних газах CO_2 , CO , NO_x та недопалених вуглеводнів CH . Результати стендових моторних випробувань представлено на рис. 1 (енергетичні характеристики) та рис. 2 (екологічні характеристики). Точки на графіках з нульовим вмістом біокомпонента відповідають чистому дизельному паливу.

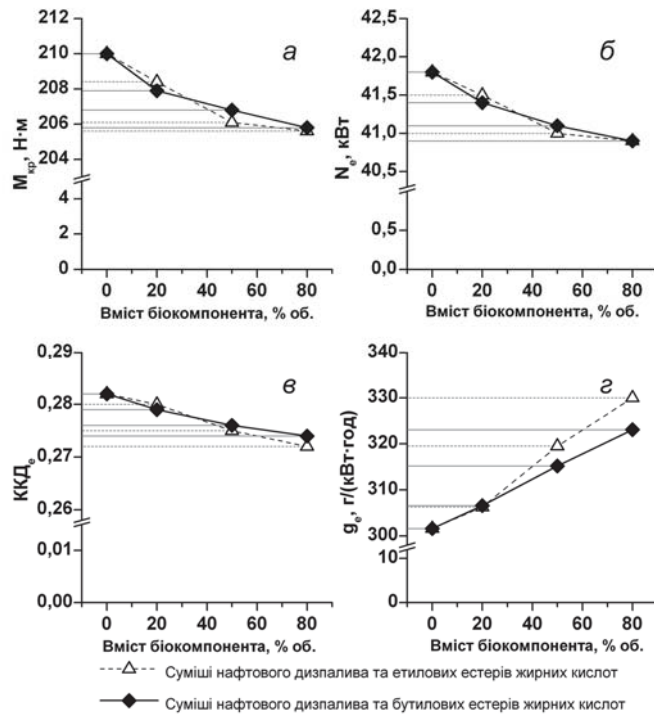


Рис. 1. Зміна енергетичних характеристик роботи дизельного двигуна VW 1,9TDI ALH (а – крутний момент, б – ефективна потужність, в – ефективний ККД, г – питома ефективна витрата палива) в залежності від вмісту біокомпоненту в паливній композиції

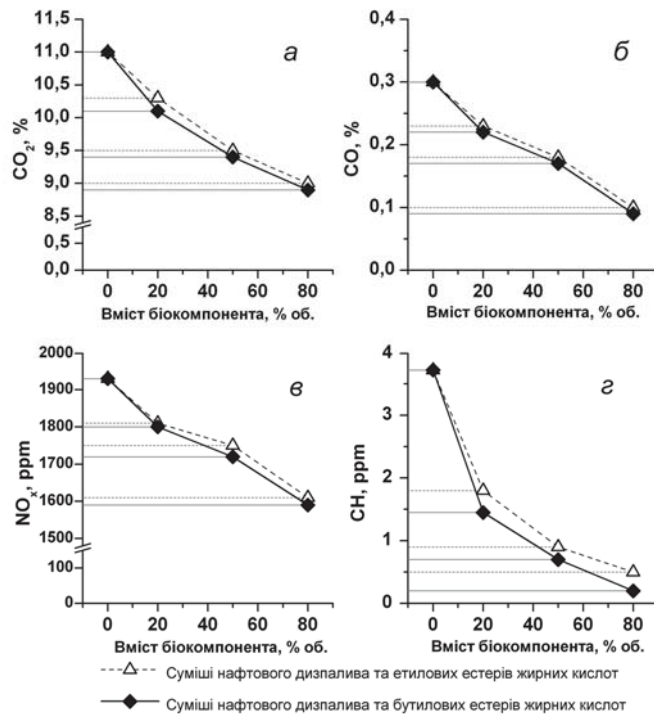


Рис. 2. Зміна екологічних характеристик роботи дизельного двигуна VW 1,9TDI ALH (вміст в вихлопних газах: а – CO₂, б – CO, в – NO_x, г – недопалених вуглеводневих фрагментів CH) в залежності від вмісту біокомпоненту в паливній композиції

За показниками крутного моменту та ефективної потужності двигуна суміші на основі етилових та бутилових естерів практично не відрізняються між собою. З ростом концентрації біокомпонента до 80 % $M_{кр}$ та N_e знижуються дуже несуттєво – всього лише на 2,1 %. Падіння цих енергетичних характеристик пов'язано з нижчою теплотою згорання естерів жирних кислот порівняно з нафтовим дизпаливом (39,49 і 40,15 МДж/кг для зразків ЕЕС та БЕС за даними калориметрії проти 42,50 МДж/кг для дизпалива). Це зумовлено наявністю Оксигену в молекулах естерів: в бутилових естерах його вміст є дещо нижчим. Ледь відчутніше при переході від чистого дизпалива до суміші із вмістом 80 % біокомпонента спадає ефективний ККД двигуна. За цим показником паливні композиції на основі бутилових естерів виглядають дещо кращими: падіння становить 3 % порівняно з 3,6 % у випадку етилових естерів. Падіння η_e може бути пов'язано з дещо нижчою швидкістю згорання біопаливоповітряної суміші за однакового кута випередження впорскування палива. Однак такі погіршення ефективного ККД є вкрай несуттєвими.

Більш відчутно з ростом вмісту естерів змінюється показник питомої ефективної витрати палива g_e . Для обох варіантів паливних композицій він зростає, що вказує на нижчу енергетичну ємність обох біокомпонентів порівняно з дизпаливом. Для сумішей останнього з етиловими естерами його максимальне зростання становить 9,5 %, а у випадку бутилових естерів – 7,1 %. Відзначимо, що у разі перерахунку цього показника з одиниць маси на одиниці об'єму зростання буде значно менш вираженим, а для бутилових естерів – практично невідчутним.

За всіма екологічними показниками суміші на основі бутилових естерів ледь відчутно переважають суміші на основі етилових. В свою чергу біопаливні композиції значно перевершують нафтове дизельне паливо – шкідливі викиди закономірно спадають з ростом концентрації естерів у сумішах, що загалом повторює тенденції, що спостерігалися в попередніх моторних випробуваннях етилових естерів [13-14]. За вмісту біокомпонента 80 % спостерігається відносно зниження викидів CO на 67-70 %, NO_x – на 16,6-17,6 %, СН – на 87-95 %, CO_2 – на 18,2-19,1 %. Важливим є факт нижчих викидів CO_2 для сумішей бутилових естерів з дизпаливом порівняно з сумішевими паливами на основі етилових естерів за умови навіть дещо кращих енергетичних показників перших.

Таким чином, проведені моторні випробування бутилових естерів як біокомпоненту альтернативних палив для дизельних двигунів, будучи унікальними в світовій дослідній практиці, свідчать про можливість використання бутилових естерів як складової сумішевих біопалив.

- [1] Knothe G., Krahl J., van Gerpen J. The Biodiesel Handbook, 2nd Edition. Elsevier, Urbana, Illinois, 2010.
- [2] Luque R., Melero J. Advances in Biodiesel Production. Woodhead Publishing, Cambridge, 2012.
- [3] BP Statistical Review of World Energy, June 2016. <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>
- [4] Phillips S., Flach B., Lieberz S., Rossett A. EU Biofuels Annual 2017. United States Department of Agriculture, 2015.
- [5] Najafpour G. D. Biochemical Engineering and Biotechnology, 2nd Edition. Elsevier, Amsterdam, 2015.
- [6] Stamenković O., Veličković A., Veljković V.: Fuel, 2011, 90, 3141.
- [7] Li Q., Xu J., Du W. et al: Renew. Sustainable Energy Rev, 2013, 25, 742.
- [8] Brunshwig C., Moussavou W., Blin J.: Progr. Energy Comb. Sci, 2012, 38, 283.
- [9] Hájek M., Skopal F., Vávra A. et al.: J Clean Prod., 2017, 155, 28.
- [10] Bouaid A., Elbouligfi N., Nahati K. et al.: Chem. Eng. J., 2014, 238, 234.
- [11] Homana T., Shahbazb K., Farid M.: Sep. Puriph. Technol., 2017, 174, 570.
- [12] Зубенко С., Охріменко М., Патриляк Л. та ін. Спосіб підготовки каталізатора для одержання біодизельного палива. Патент України на корисну модель № 108271, 2016.
- [13] Patrylak L., Patrylak K., Okhrimenko M. et al.: Fuel, 2013, 113, 650.
- [14] Patrylak L., Patrylak K., Okhrimenko M. et al.: Chem. Chem. Technol., 2015, 9, 383.

КОКСОУТВОРЕННЯ НА КАТАЛІЗАТОРАХ З ДЕЗАКТИВОВАНОЮ ЗОВНІШНЬОЮ ПОВЕРХНЕЮ

*Олександра Пертко, Юлія Волошина, Любов Патриляк
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
вул. Мурманська, 1, Київ, 02660, Україна, o.pertko@gmail.com*

Реакція алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг [1] є цікавою з точки зору створення альтернативного існуючому одностадійного процесу одержання цінних продуктів сучасної нафтохімічної промисловості – стиролу й етилбензолу. На шляху реалізації цього задуму на твердих цеолітних каталізаторах стоїть їх низька селективність щодо цільових продуктів, обумовлена, у тому числі, перебігом побічної реакції алкілування толуолу в ароматичне кільце.

Для підвищення селективності каталізаторів метилування толуолу до стиролу та етилбензолу запропоновано модифікування складу їх цеолітного каркасу [2, 3]. Знайдено ефективний спосіб такого модифікування з використанням розчину гексафторсилікату амонію, внаслідок чого пригнічується алкілування толуолу в ароматичне ядро за рахунок зниження концентрації потрібних для цього [4] активних центрів – кислотних центрів Льюїса.

Разом з тим, такі деалюмінуючі агенти, як $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ і, за певних умов, SiCl_4 , чинять дію переважно на зовнішній поверхні цеолітних мікрочастин [5-7], що веде до позбавлення її активних центрів, а отже може слугувати запобіжником утворення там вуглецевих відкладень і накопичення їх на входах до цеолітних порожнин, адже реакція у такому випадку переводиться у внутрішній простір мікрочастин. У цьому зв'язку слід відмітити, що коксоутворення, принаймні на кислотних цеолітах, є основною причиною втрати каталізаторами своєї активності, що особливо проявляється у реакції крекінгу, яка іде саме за участю кислотних центрів з утворенням великої кількості ненасичених вуглеводневих молекул. Для каталізаторів оснóвного типу дезактивація в процесі роботи є малодослідженою.

Метою даної роботи було виявлення можливого утворення вуглецевих відкладень в каталізаторах оснóвного типу на прикладі каталізаторів метилування толуолу в бічний ланцюг, а також послідовності стадій його дезактивації у порівнянні з такими для каталізаторів крекінгу пентену-1. Для цього вивчали каталізатори як з активною (КА, КК), так і з дезактивованою поверхнею кристалів (D-КА, D-КК).

Зразки синтезували на основі цеолітів NaX, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,3$ (каталізатори алкілування толуолу метанолом в бічний ланцюг КА і D-КА) і NaY, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,7$ (каталізатори крекінгу пентену-1 КК і D-КК), АТ “Сорбент”, Нижній Новгород, РФ. Перший цеоліт використовували у цезієвій формі із нанесеним цезієм, а другий – у водневій формі. Дезактивацію поверхні здійснювали перед іонними обмінами з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ і SiCl_4 відповідно.

Для одержання цезієвої форми цеоліту із нанесеним цезієм застосовували дворазовий іонний обмін з 1 М розчину CsNO_3 (85 °С, 3 год, співвідношення фаз тверда : рідка (Т : Р) 1 : 10) і просочування за вологоємністю розчином нітрату цезію у мольній кількості, еквівалентній 10 % іонообмінної ємності. Водневу форму отримували одноразовим обміном катіонів натрію вихідного цеоліту на катіони амонію із 3М розчину NH_4NO_3 (85 °С, 3 год, Т : Р 1 : 10) з наступним прожарюванням упродовж 3 год при 600 °С.

Алкилування толуолу метанолом (мольне співвідношення у суміші – 2) реалізували за проточних умов: швидкість подачі реакційної суміші (WHSV) 1 год^{-1} , температура $425 \text{ }^\circ\text{C}$, тиск атмосферний. Рідкі проби продуктів аналізували на газовому хроматографі Agilent 7890A з використанням полуменевіо-іонізаційного детектора і кварцової капілярної колонки DB-PETRO (128-1056).

Цільовими продуктами реакції є стирол і етилбензол. Крім них у рідких продуктах фіксували до 3 % мол. бензолу, а також наприкінці роботи каталізатора КА з'явилось $\sim 1,5 \%$ мол. ксилолів.

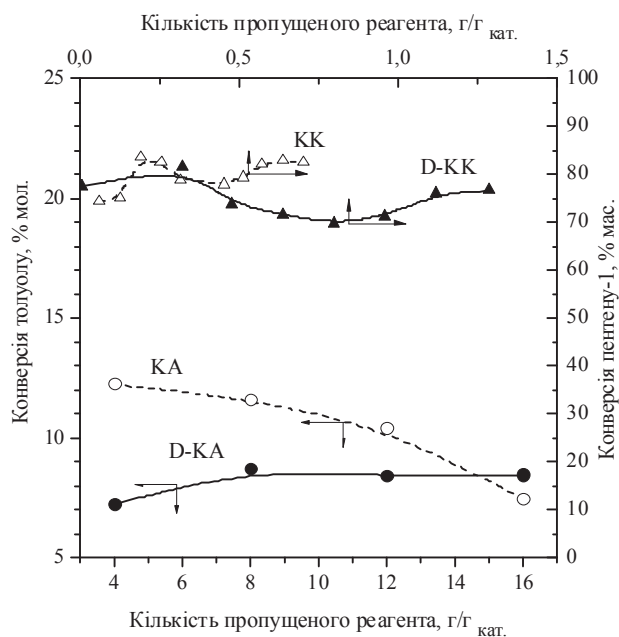
Крекінг пентену-1 вели при атмосферному тиску і температурі $500 \text{ }^\circ\text{C}$ у мікроімпульсному режимі подачі реагента. Уловлені продукти перетворення аналізували на хроматографі Цвет-104 з використанням полуменевіо-іонізаційного детектора і мідної капілярної колонки з нерухомою фазою Сквалан довжиною 50 м і діаметром 0,20 мм.

Продуктами крекінгу були вуглеводні $\text{C}_1\text{-C}_4$, разом з якими утворювались *цис*- і *транс*-ізомери пентену-2, що свідчить про паралельний перебіг реакції ізомеризації, а також до 5 % мас. продуктів олігомеризації пентену. Кількість останніх зменшувалась в міру збільшення кількості перетвореного реагента.

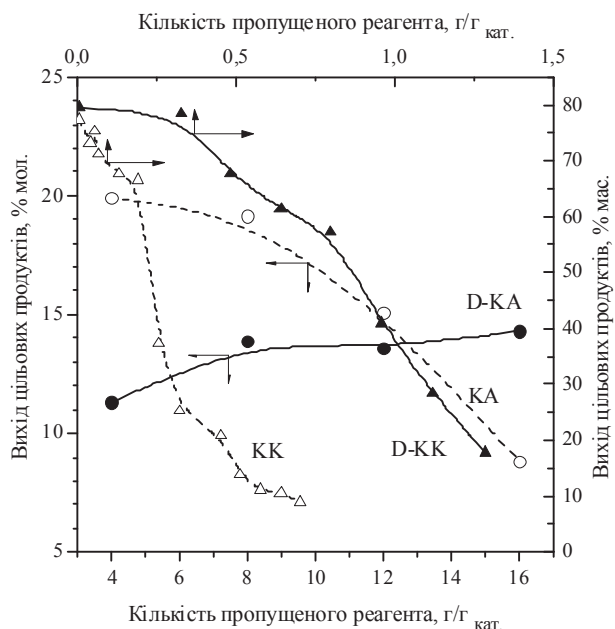
Рис. 1 демонструє залежності конверсії й активності досліджених каталізаторів у напрямі утворення цільових продуктів відповідних реакцій від кількості пропущених реагентів. Насамперед, слід відмітити, що криві конверсії для обох каталізаторів крекінгу є майже паралельними осі абсцис (не враховуючи їх дещо коливального характеру), тоді як криві виходів цільових продуктів вказують на значну втрату ними крекінгової активності в процесі роботи. Причому, на зразку КК це відбувається значно швидше, ніж на зразку D-КК.

Очевидно, утворення коксових сполук на зовнішній поверхні мікрочисталів не відіграє визначальної ролі в дезактивації каталізаторів цієї реакції. Втрата ними крекінгової активності відбувається внаслідок ізоляції активних центрів, що ведуть крекінг, прекурсоромі коксових молекул. Доступ же до ізомеризуючих центрів залишається вільним. Уповільнення дезактивації каталізатора D-КК в реакції крекінгу можна пояснити зменшенням у ньому концентрації активних центрів внаслідок деалюмінівання, що ускладнює розростання коксових молекул до стану, коли кокс ізолює уже не окремі центри, а цілі ділянки всередині цеолітних порожнин.

На зразку КА зниження конверсії толуолу в міру збільшення кількості пропущених реагентів супроводжується ще більш вираженим зниженням виходу цільових продуктів. Цей факт свідчить про те, що толуол залишається на каталізаторі, ймовірно, у вигляді прекурсорів коксу. Дезактивація зовнішньої поверхні кристалів каталізатора D-КА стабілізує його активність – на цьому зразку спостерігається навіть деяке її зростання, демонструючи протилежний ефект, ніж у випадку каталізатора крекінгу. В реакції алкилування відкладання коксу на зовнішній поверхні кристалів каталізатора з блокуванням входів до внутрішнього простору з розташованим там масивом активних центрів переважає за значенням ізоляцію кожного окремого центра вуглецевими відкладеннями "толуольного" походження чи отруєння їх проміжними сполуками-продуктами перетворення метанолу. Теоретично, ці процеси можуть відбуватися паралельно, але стабільність роботи каталізатора D-КА заперечує таке припущення.



a



б

Рис. 1. Залежності конверсії (а) і виходу цільових продуктів (б) від кількості пропущених реагентів для каталізаторів з активною (KK, KA) і з дезактивованою (D-KK, D-KA) поверхнею

Специфіка реакції алкілювання толуолу метанолом в метильну групу полягає в тому, що вона вимагає для свого перебігу складного активного центра, який поєднує основний і кислотний центр Льюїса і має бути розташований всередині цеолітної пори певної конфігурації [8]. Отже, ми можемо з високою вірогідністю віднести дезактивацію основного каталізатора метилування толуолу на рахунок побічних реакцій перетворення толуолу, чому сприяє його надлишок у реакційній суміші. Можна припустити також, що такі перетворення відбуваються з обов'язковим залученням кислотного центра, оскільки адсорбція молекули толуолу виключно на основному центрі є енергетично невигідною – енергія толуолу у вільному (-1022,5 eV) і в адсорбованому (-1023,0 eV) станах майже однакова [8].

Для підтвердження "толуольної" природи утвореного в реакції алкілування коксу його екстрагували із відпрацьованого катализатора дихлорметаном в апараті Сокслета при температурі 80 °С. Хроматографічний аналіз екстракту (Agilent 7890A, DB-PEURO (128-1056), полуменево-іонізаційний детектор) показав наявність у ньому ряду ароматичних сполук, таких як, наприклад, тетраметилбензоли, нафталін, метилнафталіни та інші, більш сконденсовані структури. На присутність їх у розчині також вказує ІЧ-спектр екстракту (рис. 2), який містить смуги поглинання, віднесені [9, 10] до поліароматики.

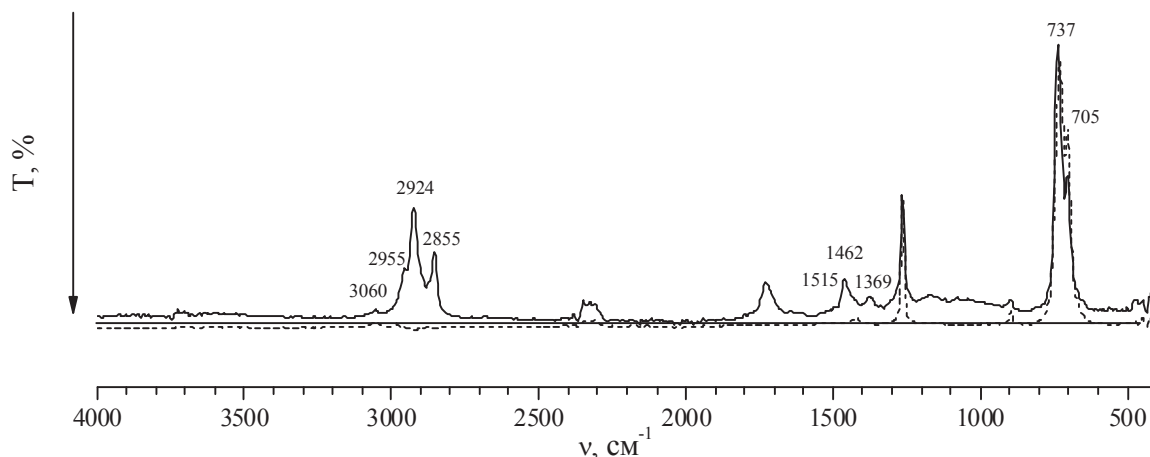


Рис. 2. Спектри (ІЧ спектрофотометр з Фур'є перетворенням Shimadzu IR Affiniti-1s) розчину екстрагованого коксу (суцільна лінія) та розчинника (пунктир)

Отже встановлено, що модифікування гексафторсилікатом амонію цеолітного катализатора метилування толуолу, окрім підвищення селективності алкілування до стиrolу й етилбензолу, сприяє також стабільній роботі катализатора внаслідок запобігання утворенню коксу на позбавленій активних центрів зовнішній поверхні катализатора. Дезактивація зовнішньої поверхні катализатора крекінгу є менш визначальною для збереження його крекінгової активності, оскільки коксоутворення на ньому починається всередині цеолітних порожнин.

Основну роль в дезактивації цеолітних катализаторів алкілування толуолу метанолом у бічний ланцюг відіграє кокс, утворений за участю вуглеводневих молекул із залученням кислотних центрів катализатора.

Література

- [1] Сидоренко Ю.Н., Галич П.Н., Гутыря В.С. и др.: Докл. АН СССР., 1967, 173, 132.
- [2] Волошина Ю., Крилова М., Иваненко В. и др.: В зб.: Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: Матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції. Національний університет "Львівська політехніка", Львів, 2014, 161.
- [3] Voloshyna Yu.G., Pertko O.P., Krylova M.M. et al.: In: Abstracts of XIV Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application", Zakopane, Poland, September 9-13, 2014, P. 141.
- [4] Vayssilov G.N., Lercher J.A., Rösch N.: J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 8614.
- [5] Cañizares P., Carrero A.: Appl. Catal., A., 2003, 248, 227.
- [6] Han S., Shihabi D.S., Chang C.D.: J. Catal., 2000, 186, 375.
- [7] Волошина Ю.Г., Репецький І.А., Патриляк Л.К., Патриляк К.І.: Хімія, фізика та технологія поверхні, 2008, 14, 429.
- [8] Itoh H., Miyamoto A., Murakami Yu.: J. Catal., 1980, 64, 284.
- [9] Jia L.Y., Al Farouha, Pinard L. et al.: Appl. Catal., B, 2017, 219, 82.
- [10] Fan Y., Cai Y., Li X. et al.: J. Ind. Eng. Chem., 2017, 46, 139.

ПІДГОТОВКА НАФТИ ДО ТРАНСПОРТУВАННЯ І ЗБЕРІГАННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДІВ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ

Костянтин Замікула, Олена Тертишина

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна 8, Дніпро, Україна; ughtu@dicht.dp.ua*

При транспортуванні і зберіганні нафти, особливо при низьких температурах, можуть виникати серйозні проблеми через накопичення відкладів на поверхні обладнання, в резервуарах та трубопроводах. Це призводить до втрат вуглеводневої сировини, погіршує технологічні показники виробництва та екологічний стан навколишнього середовища.

Утворення осадів обумовлено фазовими перетвореннями систем природних парафінових вуглеводнів. Знання закономірностей фазових переходів, вміння їх прогнозувати та аналізувати дозволить наблизитися до вирішення проблеми утворення нафтових відкладів.

Фазові перетворення вуглеводнів визначали термодинамічним методом, який базувався на вивченні властивостей нафтової системи при взаємодії її складових на основі аналізу перетворень енергії в цій системі.

Парафінові вуглеводні, які є складовою відкладів, кристалізуються з нафти за температур нижчих за температуру помутніння. Процес утворення дисперсної фази у нафтовій системі може описуватися декількома параметрами: температурою помутніння, температурою початку кристалізації, температурою початку масової кристалізації [1].

Особливістю сумішей твердих вуглеводнів, що входять до фракцій нафти, є наявність двох алотропних форм. Модифікації, які відповідають цим алотропним формам істотно відрізняються одна від одної, як за фізичними властивостями, так і за кристалічною структурою. Одна з них – здатна існувати при підвищених температурах аж до температури плавлення даного парафіну, інша є стійкою при знижених температурах майже до температури переходу [2].

Мета роботи – розробка математичної моделі фазової рівноваги в системі рідина-тверда фаза для розрахунку рівноважного фазового складу чистих зразків нафти і модельних сумішей із додаванням депресорних присадок рослинного походження та визначення температури утворення центрів кристалізації парафіну з нафти. Результати оцінювались за кількістю твердої фази в зразках нафти та зразках нафти із додаванням присадки при зниженні температури.

В якості депресанта використали присадку, яка є побічним продуктом переробки рослинних олій (ППРО) в процесі одержання біодизельного палива [3,4]. Присадка синтезована в лабораторних умовах шляхом гліцеролізу ріпакової і рицинової олій складу (% мас.): ріпакової – 75-80% та рицинової – решта:



де R, R', R'' – радикали C₁₇H₃₃; C₁₇H₃₁; C₁₇H₂₉ будь-якої комбінації.

Температуру утворення центрів кристалізації парафінів розраховували для 16 зразків нафти українського та казахського походження в чистому вигляді, а також при додаванні 0,09% депресорної присадки. Експериментально депресорну дію випробували на 5 з 16 зразках нафти. Їхня характеристика за складом осадоутворюючих компонентів наведена в таблиці. Вихідними даними для побудови математичної моделі обрано фракційний склад

нафти з наступним розрахунком констант фазної рівноваги вуглеводневої системи для кожного її компонента.

$$K_i = \frac{f_i^{(S)}}{f_i^{(L)}} = e^{\frac{\mu_i^{(S)} - \mu_i^{(L)}}{RT}}$$

Для більш якісного опису параметру розчинності компонентів до виразу константи рівноваги вводили додатковий множник:

$$K_i = \frac{\gamma_i^{(S)}}{\gamma_i^{(L)}} \cdot \frac{f_i^{(S)}}{f_i^{(L)}},$$

де $\gamma_i^{(S)}$ та $\gamma_i^{(L)}$ – коефіцієнти активності i -го компоненту у твердій та рідкій фазах відповідно [5].

Відношення фугітивностей визначали із загальних уявлень молекулярної термодинаміки за рівнянням Клайперона-Клаузіуса, яке з урахуванням існування двох алотропних форм кристалів парафіну приймало вид:

$$\ln \frac{f_i^{(L)}}{f_i^{(S)}} = \frac{\Delta h_i^t}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_i^t} \right] + \frac{\Delta h_i^f}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_i^f} \right] - \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \Delta C_{pi} dT + \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta C_{pi}}{T} dT,$$

де Δh_i^t – питома ентальпія алотропного перетворення i -го компонента, Дж/кг; Δh_i^f – питома ентальпія фазного переходу i -го компонента, Дж/кг; T_i^t – температура алотропного перетворення i -го компонента, К; T_i^f – температура фазного переходу i -го компонента, К; ΔC_{pi} – зміна теплоємності при фазному переході i -го компоненту, Дж/(кг·К).

Питома ентальпія фазного переходу вуглеводнів:

$$\Delta h_i^f = -209,3 - 163,3 \cdot M_i,$$

де M_i – молярна маса компонента, г/моль.

Для оцінки температури алотропного перетворення використовували наступні рівняння:

Для непарних вуглеводнів із кількістю атомів карбону від 7 до 49

$$T_i^t = 0,0039nC_i^3 - 0,425nC_i^2 + 17,28nC_i + 93,1,$$

$$\Delta h_i^t = 39805 - 6180,1nC_i + 347,9nC_i^2 - 4,96nC_i^3.$$

Для парних вуглеводнів із кількістю атомів карбону від 6 до 50

$$T_i^t = 0,0032nC_i^3 - 0,325nC_i^2 + 12,78nC_i + 157,2,$$

$$\Delta h_i^t = 44019,6 - 6181,7nC_i + 348,7nC_i^2 - 4,96nC_i^3,$$

де nC_i – кількість атомів карбону в i -му компоненті.

$$\Delta C_{pi} = 0,3033M_i - 4,635 \cdot 10^{-4}M_iT$$

Різницю молярних об'ємів рідкої та твердої фаз можна виразити як

$$\Delta v_i = 4,075 \cdot 10^{-3}M_i$$

Відношення коефіцієнтів активності рідкої та твердої фаз розраховується за кореляцією, запропонованою в роботі Вона

$$\frac{\gamma_i^{(S)}}{\gamma_i^{(L)}} = e^{\left[\frac{V_m}{RT} \{ (\delta_m - \delta_i)^2 - (\delta_m - \delta_i)^2 \} \right]},$$

де δ_i – параметр розчинності i -го компоненту, який розраховується за кореляцією Петерсена

$$\delta_i^S = 8,5 + 5,763(\ln nC_i - \ln 7),$$

$$\delta_i^L = 7,41 + 0,5914(\ln nC_i - \ln 7),$$

$$\delta_m = \sum \delta_i \varphi_i,$$

$$\varphi_i = \frac{V_i x_i}{V_m},$$

де φ_i – об'ємна частка i -го компоненту,

$$V_m = \sum V_i x_i,$$

Питомий об'єм рідкої фази розраховували за кореляцією Чанга [6]:

$$V_i^L = 3,8 \cdot 10^{-3} M_i^{0,786}$$

Результуючий вигляд моделі для визначення відношення фугітивностей наступний:

$$\ln \frac{f_i^{(L)}}{f_i^{(S)}} = \frac{\Delta h_i^t}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_i^t} \right] + \frac{\Delta h_i^f}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_i^f} \right] - \frac{0,3033 M_i}{R} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 - \ln \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{4,635 \cdot 10^{-4} M_i}{2R} \left(\frac{(T_i^f)^2}{T} - 1 - 2T_i^f \right)$$

Після розрахунку за наведеною моделлю констант фазної рівноваги компонентний склад рідкої та твердої фази розраховували за наступними рівняннями:

$$\sum x_i = \sum \frac{z_i}{1 + \bar{n}_S \left(\frac{1}{K_i} - 1 \right)} = 1,$$

$$\sum s_i = \sum \frac{z_i}{1 + \bar{n}_L \left(\frac{1}{K_i} - 1 \right)} = 1,$$

де z_i – молярні частки компонентів рідкої фази. Отримані рівняння розраховували ітераційним методом. За значеннями n_S або n_L та наступним підсумовуванням визначали склад рідини або твердої фракції, залежно від рівняння, яке використовували.

Експериментально вимірювали температури застигання та температурні депресії зразків нафти в чистому вигляді та із додаванням 0,09% депресорної присадки ППРО. За допомогою створеного в середовищі Mathcad програмного продукту на основі запропонованої математичної моделі розраховували ідентичні показники модельних сумішей нафти з додаванням 0,09% депресорної присадки ППРО. Результати роботи програмного продукту в порівнянні з експериментальними даними наведені в таблиці.

Вплив додавання 0,09% депресорної присадки на температуру застигання нафти

№ зразка	1	2	3	4	5
Вміст парафінів Р, %	1,2	1,25	7,3	7,5	12
Вміст сірчаноокислих смол R, %	3	4	29	23	24
Вміст асфальтенів А, %	0,05	0,06	0,26	0,28	0,93
(R+A)/P	2,54	3,25	4,01	3,10	2,08
Температура застигання, °C					
Чиста нафта	-11	-14	-7	-9	13
Нафта з додаванням присадки (модель)	-15,3	-18,7	-13,1	-14,9	4,8
Нафта з додаванням присадки (експеримент)	-16	-19,7	-13,4	-15,2	4,6
Температурна депресія, °C (модель)	4,3	4,7	6,1	5,9	8,2
Температурна депресія, °C (експеримент)	5	5,7	6,4	6,2	8,4

Порівняння результатів роботи програмного продукту, аналіз даних щодо вмісту парафінів, смол та асфальтенів у зразках нафти та експериментальних значень виявило залежність між кількістю парафінових вуглеводнів у зразках та температурною депресією цих зразків, оскільки механізм дії депресорів базується на взаємодії присадки саме з н-алканами. Також на механізм дії присадок впливає дисперсійне середовище, а саме – його полярність та вміст смолисто-асфальтенових компонентів у нафті. Так, для зразка 4, який містить 23% сірчаноокислих смол, можна спостерігати меншу температурну депресію, ніж для зразка 3, який містить 29% смол, хоча останній зразок містить на 0,2% більше парафінів. Такий ефект пояснюється наявністю поверхневої активності у смолистих речовин, яка, у свою чергу, запобігає утворенню кристалів парафіну.

За допомогою створеного програмного продукту додатково були розраховані температури утворення центрів кристалізації парафінів для 16 зразків нафти в чистому вигляді, а також при додаванні депресорних присадок у кількості 0,09%. В усіх випадках спостерігається зниження температури початку утворення твердої фази від 1,2 до 7 °С.

Наступним кроком було виявлення залежності температури утворення центрів кристалізації парафіну в залежності від природи нафти було проведено регресійний аналіз в пакеті STATISTICA.

Результати розрахунку наведені в наступних рівняннях та на рисунку 1.

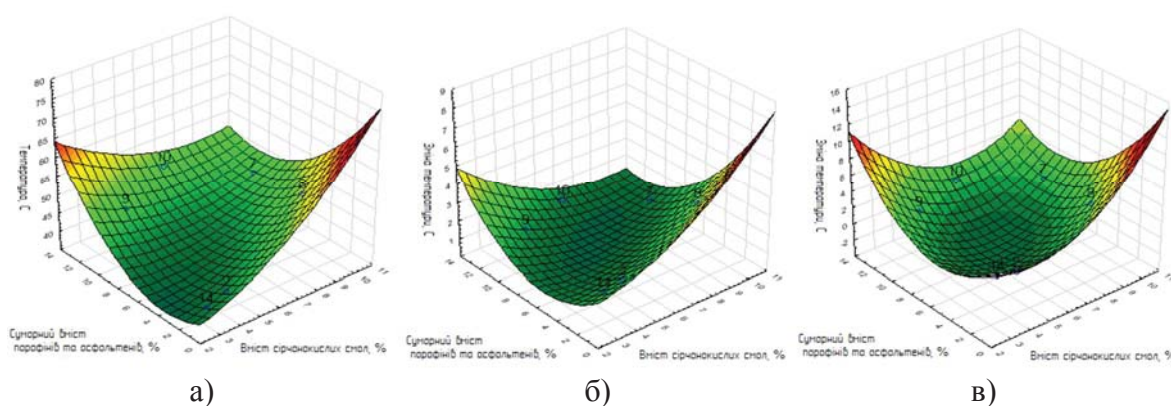
$$t = 37,943 + 0,51R - 0,801(P+A) + 0,269R^2 - 0,392R(P+A) + 0,236(P+A)^2$$

$$\Delta t = 2,36 - 0,079R - 0,345(P+A) + 0,0582R^2 - 0,0772R(P+A) + 0,048(P+A)^2$$

$$\Delta t = 8,056 - 2,152R - 0,952(P+A) + 0,255R^2 + 0,131R(P+A) + 0,119(P+A)^2$$

де t – температура утворення центрів кристалізації парафінів у нафті, °С; Δt – зниження температури утворення центрів кристалізації парафінів, °С; R – вміст сірчаноокислих смол у нафті, %; P – вміст парафінів у нафті, %; A – вміст асфальтенів у нафті, %.

Рівняння ідеально апроксимують результати роботи програмного продукту.



Залежність температурних властивостей нафти від вмісту парафінів, смол та асфальтенів:
 а – залежність температури виникнення центрів кристалізації парафінів з нафти від вмісту смол, парафінів та асфальтенів; б – залежність зміни температури виникнення центрів кристалізації парафінів при додаванні 0,09% рапсової олії від вмісту смол, парафінів та асфальтенів;
 в – залежність зміни температури виникнення центрів кристалізації парафінів при додаванні 0,09% касторової олії від вмісту смол, парафінів та асфальтенів.

Таким чином розроблено математичну модель та створено на її основі програмний продукт, який дозволяє розраховувати рівноважні фазові склади нафтових дисперсних систем та оцінювати вірогідність виникнення центрів кристалізації парафінів в залежності від температури. Результати теоретичних термодинамічних розрахунків підтверджено експериментально.

- [1] Иванова Л. В. Регулирование низкотемпературных свойств нефтяных систем разного уровня сложности. дисс. докт. хим. наук 02.00.13 – М., 2016, 323с.
- [2] Богданов, Н.Ф., Переверзев А.Н. Депарафинизация нефтяных продуктов. М.: Гостоптехиздат, 1961. – 249с.
- [3] Кириченко, В. И. Химико-технологические аспекты комплексной переработки технических растительных масел новые экологически безопасные продукты. Вопросы химии и химической технологии – Днепропетровск : УГХТУ, 2008. – № 1. – 141-144 с.
- [4] Кириченко В.І. Композиційні матеріали із технічних олій: нанотехнології ефективного використання. Проблеми трибології (Problems of Tribology), 2012–№ 2.–67-73 с.
- [5] EvrenOzbayogluM., Demiral B., Kok M.V.Mathematical Modelingof Wax Depositionin Horizontal Wells. Middle East Technical University, Ankara, Turkey – World Academy of Science, Engineering and Technology, 2007.
- [6] Ting-Horng Chung, “Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation”. SPE 24851, October 1992, 67th Annual Technical Conference and Exhibition — Washington, DC.

ВПЛИВ МІКРОБІОЛОГІЧНОГО ЗАБРУДНЕННЯ НА КОМПОНЕНТНИЙ СКЛАД АВІАЦІЙНИХ ПАЛИВ

Ірина Шкільнюк

*Національний авіаційний університет, м. Київ, пр.-т Космонавта Комарова, 1,
i_shkilniuk@ukr.net*

Специфічні вимоги до якості авіаційних палив диктуються жорсткими умовами роботи паливної системи літальних апаратів. Палива повинні забезпечувати повну безаварійність, надійний запуск двигуна в будь-яких умовах, повне згоряння без диму і нагару, високу швидкість і дальність польоту літального апарату.

Палива для реактивних двигунів є середнестіліяними нафтовими фракціями, що містять вуглеводні різних класів, гетероатомні з'єднання і неорганічні домішки. Компонентний (груповий) склад палив залежить від природи нафти і застосовуваних технологій її переробки [1]. Узагальнені дані поширених марок палив для реактивних двигунів представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Склад палив для повітряно-реактивних двигунів

Марка палива	Компонентний вуглеводневий склад, % мас.				Елементний склад, % мас.	
	парафінові	олефінові	нафтонові	ароматичні	С	Н
ТС-1	42-52	1,1-2,0	30-49	11-21	85,7-85,8	14,0-14,1
РТ	53-58	0,2-0,3	25-30	11-22	85,8-86,1	13,9-14,2

Груповий склад характеризує вміст у паливі вуглеводнів різних гомологічних рядів. Він визначає основні фізико-хімічні властивості палива і впливає на процеси випаровування, займання і горіння палива.

У складі парафінових вуглеводнів в паливах для реактивних двигунів переважають ізопарафінові вуглеводні, що мають низьку температуру плавлення, високу хімічну стабільність при зберіганні, високу масову теплоту згоряння, але більш низьку густину і об'ємну теплоту згоряння. Вміст ароматичних вуглеводнів в авіаційних допливах обмежується в зв'язку з їх підвищеною схильністю до нагароутворення і димлення. Нафтонові вуглеводні займають проміжне положення між парафіновими і ароматичними, мають високу стабільність за високих температур, більшу густину, ніж парафіни [1].

Теплофізичні константи сумішей вуглеводнів залежать від відповідних властивостей вхідних компонентів і тісно пов'язані з густиною, молекулярною масою, температурою кипіння, співвідношенням кількості окремих класів вуглеводнів в складній суміші. Вплив складу на фізичні і теплові властивості палив враховується теплоємністю. Відомо, що середня вагова теплоємність збільшується в ряду: ароматичні вуглеводні-нафтонові-парафінові [2]. Найбільші значення відносяться до вуглеводнів парафінового ряду, найменші – у ароматичних. Теплоємність вуглеводнів зменшується в міру збіднення молекули воднем. Залежно від природи нафтопродуктів найбільша відмінність в теплоємності може доходити до 30%.

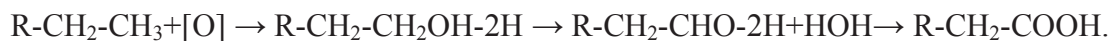
Властивість мікроорганізмів засвоювати вуглеводні нафтопродуктів стало причиною виникнення істотних проблем в сфері нафтовидобутку, нафтопереробки і нафтохімії, а особливо під час експлуатації нафтопродуктів.

В даний час існує 200 видів мікроорганізмів, що включають 30 родів, які здатні використовувати вуглеводні, як єдине джерело вуглецю та енергії. До них відносяться різні види мікроміцетів, дріжджів і бактерій. Описано понад 20 родів бактерій і більше 10 родів грибів, здатних до біодеградації різних нафтових вуглеводнів. У колоніях мікроорганізмів переважають бактерії, так як використання вуглеводнів серед бактерій є досить поширеним явищем. Основними мікроорганізмами, що викликають біоураження палив, є бактерії родів *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, гриби родів *Cladosporium*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Alternaria* та ін., при цьому в авіаційних паливах частіше, ніж в інших нафтопродуктах знаходять бактерію *Ps.aerugenosa* і гриб *Hormoconis (Cladosporium) Resinae* («керосиновий гриб») [1, 2, 4]. Останні дослідження виявили ще два активні біодеструктори авіаційних палив *Hormoconis resinae* та *Monascus floridanbs*.

Розвиток мікроорганізмів в паливних системах призводить до погіршення фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей палив в результаті зміни їх вуглеводневого складу, накопичення мікробної слизу і осаду, утворення стійких емульсій [4].

Процеси мікробіологічного окиснення вуглеводнів є дуже складними через вплив багатьох факторів: волога, кислотність середовища (Ph), температура, осмотичний тиск і так далі. Крім перерахованих факторів мають значення і фізіологічні особливості самих мікроорганізмів, які проявляються при окисненні індивідуальних вуглеводнів і їх сумішей [2]. Мікроорганізми володіють властивістю вибіркового відношення до різноманітних вуглеводнів, причому ця здатність визначається не тільки відмінністю в структурі речовини, але навіть і кількістю вуглеводневих атомів, які входять в їх структуру.

Першими стабільними продуктами окиснення вуглеводнів є первинні спирти. Наступний етап складають звичайні біологічні перетворення спирту в альдегід і альдегіду в кислоту. Загальна схема реакцій виглядає наступним чином [2]:



Наслідки, викликані мікробіологічним забрудненням палива, можна класифікувати за категоріями [3]:

- проблеми, викликані фізичним присутністю колоній мікроорганізмів;
- проблеми, викликані мікробіологічним метаболізмом;
- проблеми, викликані мікробіологічними метаболітами;
- проблеми, пов'язані із властивістю мікроорганізмів викликати корозію.

Споживання вуглеводнів авіаційних палив пов'язане з мікробіологічним метаболізмом. Швидкість і глибина мікробіологічного окиснення авіаційного палива залежать від його вуглеводневого складу. Вуглеводні, які мають лінійну будову молекул, швидше руйнуються, ніж їх розгалужені ізомери. Аліфатичні вуглеводні (парафіни) частіше менш біостійкі, ніж ароматичні. Тому і палива, які містять в основному парафінові вуглеводні можуть руйнуватись мікроорганізмами швидше, ніж ті, які містять більшу кількість ароматичних сполук [2, 3].

Від фізіологічних особливостей кожного роду мікроорганізмів залежить направленість процесу деструкції індивідуальних вуглеводнів і їх сумішей, які мають різний ступінь стійкості до окислення. Вуглеводні можуть руйнуватись мікроорганізмами досить швидко за аеробних умов і надзвичайно повільно – за анаеробних.

Процес біодеструкції авіаційних палив відбувається шляхом активного перенесення: речовина надходить в клітину напроти градієнту концентрації в середовищі; процес потребує затрат енергії і відбувається з допомогою специфічних білків-переносників (пермеаз).

Реакції мікробіологічного перетворення вуглеводнів є окиснювальними. Гранична відновлюваність цих речовин робить необхідними для їх окиснення присутність кисню. Гідрофобний характер молекули є причиною того, що процеси окиснення здійснюються оксигеназами, на відміну від окиснення більш гідрофільних речовин, яке відбувається під дією дегідрогеназ. Гідрофобність вуглеводневих субстратів і їх погана розчинність у воді визначають способи транспорту речовин в клітину.

Два фактори забезпечують мікробіологічне окиснення парафінів: наявність складних ферментів – оксидаз змішаних функцій (оксигеназ), які здійснюють введення одного атома кисню із його молекулярної форми в кінцеву метильну групу вуглеводню, і наявність в клітині структур, які забезпечують поглинання гідрофобного і нерозчинного в воді субстрату, якими є *n*-алкани. Ферменти, які відповідають за окиснення вуглеводнів, пов'язані з мембранними структурами клітин. Алкани з розгалуженим ланцюгом вуглеводневих атомів є практично недоступними до біохімічного окиснення, що, імовірно, пов'язано з конформацією молекул субстрату і ферменту [2].

До штамів, які здатні до біодеградації циклічних алканів, відносяться бактерії родів *Cordia*, *Xanthobacter* та ін. Штами, які здатні до біодеструкції циклоалканів, мають специфічні ферментні системи, які відрізняються від ферментних систем, що використовуються мікроорганізмами для окислення нециклічних алканів. Деградація циклоалканів нерідко передуює їх ароматизації. *Micobacterium vaccae*, який здатний засвоювати ізоалкани, зокрема 2-метилбутан, окислює циклічні алкани до відповідних кетонів суспензіями відмитих клітин. Нижче на рис. 2 і 3 наведені типові приклади окиснювальних трансформацій циклоалканів [2]:

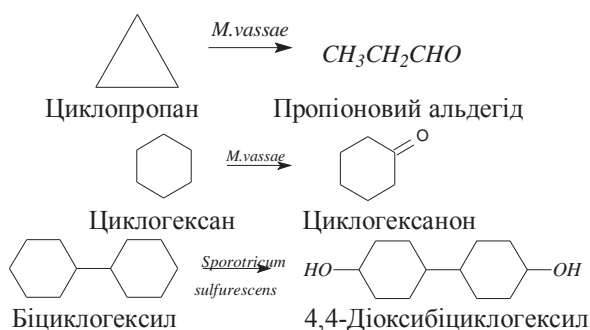


Рис.1. Схема реакцій окислення циклопропану

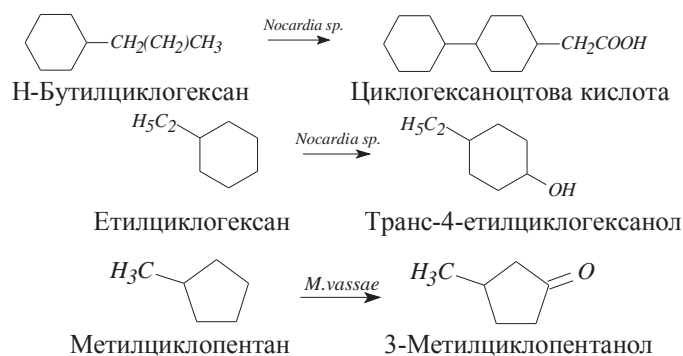


Рис.2. Схема реакцій окислення *n*-бутилциклогексану, етилциклогексану і метил циклопентану

Великий деструктивний (катаболітичний) потенціал по відношенню до ароматичних вуглеводнів мають бактерії роду *Pseudomonas*. Вони здатні повністю розщеплювати або частково трансформувати такі сполуки, як нафталін, фенатрен, флуорен ті ін.

Характерною особливістю процесу асиміляції вуглеводнів у якості джерела вуглецю є накопичення проміжних продуктів, яке часто зустрічається в культуральному середовищі мікроорганізмів, що ростуть за рахунок таких субстратів [9].

У Випробувальній інтерактивній лабораторії «АвіаТЕСТ» Українського науково-дослідного та навчального центру хімотології і сертифікації паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин Національного авіаційного університету (м. Київ) з допомогою хроматографічного аналізу були проведені дослідження ряду зразків авіаційних палив з різною тривалістю мікробіологічного зараження від одного тижня до 3 років.

Компонентний склад сумішей вуглеводнів авіаційних палив є інформативним показником, але метод їх визначення досить трудомісткий і не дозволяє оперативно отримувати інформацію про склад сумішей вуглеводнів, що було б вкрай необхідно в реальних умовах авіапаливозабезпечення в аеропортах.

Результати досліджень показали, що для інтерпретації результатів досліджень потрібно враховувати тривалість мікробіологічного зараження палива, умови зберігання досліджуваних зразків, об'єм досліджуваних зразків, склад колоній мікроорганізмів тощо.

Результати показали зменшення вмісту парафінів в паливах, що підтверджує невисоку біостійкість. Зниження парафінового потенціалу палива відбувається за рахунок видалення з сумішей вуглеводнів *n*-алканів як речовин, які переважно споживають мікроорганізми.

Кількість циклоалканів змінюється менш істотно у контрольних і заражених зразків авіаційних палив, тобто циклоалкани важче піддаються мікробіологічній деградації, в порівнянні з алканами, що пов'язано з наявністю циклічної структури. За результатами досліджень різних зразків авіаційних палив можна зробити висновок, що важче піддаються ароматичні вуглеводні, їх кількість не істотно змінюється і у чистих і у заражених зразків, зокрема зразків з тривалим мікробіологічним ураженням.

Біодеструкція вуглеводнів авіаційних палив призводить до накопичення органічних кислот і кетонів та інших кисневмісних сполук, які можуть викликати серйозні пошкодження, особливо при тривалому впливі всередині застійних ділянок паливної системи (аж до появи течії кесонних баків). Зміна компонентного складу призводить до зміни фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей авіаційних палив. Повнота згоряння палива залежить від його компонентного складу. Паливо, збагачене ароматичними вуглеводнями, схильне до утворення сажі і нагару, внаслідок чого в газовому потоці полум'я з'являються розпечені мікрочастинки вуглецю, що підвищують яскравість полум'я. З підвищенням яскравості збільшується радіація (радіаційний) полум'я, перегрівається стінки камер згоряння і зменшує термін служби двигуна.

Список літератури:

- [1] Кулик Н., Аксенов А., Бойченко С., Яновский Л.: *Авиационная химмотология*. Киев: НАУ. 2015.
- [2] Шкільнюк І., Бойченко С., Безпальчук О. *Дослідження механізму біодеструкції авіаційних палив // Наукоємні технології: науковий журнал* – Київ: НАУ, №1(17), 2013.
- [3] GAYLARDE C. C., BENTO F. M., KELLEY J. *Microbial contamination of stored fuels and its control*, Revista de Micriobiologia, 1999, 9 p.
- [4] Shkilniuk I., Grinko V., Boichenko S. Research of influence of microbiological stability of furls for jet engines on reliability of work of airplanes fuel system // *Monografia № 3 "Systems and means of motor transport"* Seria: Transport. – 2012. - p. 291-294

INNOVATIVE CORROSION INHIBITOR FOR HYDROCARBON STREAMS IN REFINERY INDUSTRY AND OIL-FIELD APPLICATIONS

Roman Kempieński, Barbara Gaździk, Stefan Ptak, Kamil Pomykała, Michał Pajda.

PACHEMTECH, Kobialka 7a, 09-411 Płock, POLAND, office@pachemtech.eu,

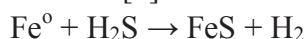
Oil and Gas Institute- National Research Institute, Lubicz25A, 31-503 Krakow, POLAND, gazdzik@inig.pl



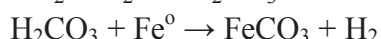
PACHEMTECH Company and Oil and Gas Institute-National Research Institute are conducting the Project "Innovative chemicals with the application of modified imidazoline for the refinery, oil, metallurgy and machinery industries", co-financed by The National Center for Research and Development, as part of the Applied Research Program. Innovative technology of corrosion inhibitor for use in oil-field industry (trade name Pachem-CWR-1011) and innovative corrosion inhibitor for refinery crude oil distillation units (trade name Pachem-CR-1012) have been developed as the result of the Project.

The phenomenon of corrosion is a serious problem, both in the oil production industry as well as during its processing in refineries. The produced crude oil is always accompanied by a stratal water. It contains inorganic salts, such as chlorides (of sodium, potassium, calcium, magnesium), sulphates (of sodium, potassium, magnesium) and carbonates. Electrochemical corrosion processes occur in solutions containing salts, caused by the action of galvanic cells, formed between a passivated metal surface and a surface that does not have such film [1].

Crude oil often contains even several percent of hydrogen sulphide, although crude oils containing more than a dozen percent of this compound are also known. Hydrogen sulphide when dissolved in water reduces its pH and causes very aggressive corrosion. Sulfide FeS and hydrogen H₂ are formed as a result of the hydrogen sulphide reaction with iron. Iron sulphide creates a coating on the metal surface which, in the first phase, inhibits "acidic" corrosion. However, even minor damage to the coating is the cause of intensive corrosion. "Acidic type" corrosion causes pitting and some hydrogen penetrates steel and becomes the cause of steel blisters and hydrogen embrittlement [2].

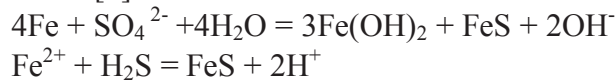


Large corrosive damage is caused by the presence of carbon dioxide during the production of crude oil. Corrosion caused by the presence of carbon dioxide is often called "neutral or sweet" corrosion. Carbon dioxide dissolved in water forms carbonic acid (H₂CO₃) that reacts with iron forming iron carbonate (FeCO₃) and hydrogen. A characteristic feature of corrosion caused by the presence of carbon dioxide are smoothed edges of the installation [3].



MIC (Microbiologically Induced Corrosion) is a process intensified by the action of bacteria, and the products of the bacterial metabolic transformations, such as hydrogen sulfide, organic and inorganic acids, cause corrosion and increase its rate. In oil mines, corrosion processes are caused mainly by the action of sulphate reducing bacteria (SRB) - the anoxic

Desulfovibrio Desulfuricans species, which multiply under anaerobic conditions in crude oil. These bacteria are the most active under the scale surface formed by sediment deposition. SRB bacteria cause the reduction of sulphate ions to hydrogen sulphide and/or sulphides according to the reaction [4]:



The corrosion rate in oil mines increases with the oxygen content in the system. It is also determined by the temperature and reaches a maximum at a temperature of about 70°C.

Corrosion rate can be from 1 to even several mm/year in oil/gas mines not protected by corrosion inhibitors. The reduction of the wall thickness of the installation apparatus and transfer pipes as well as deep pits (which can lead to leakage of the pipes and a strong decrease in their strength properties) are the effects of corrosive processes.

To prevent corrosion in oil mines, corrosion inhibitors are used. They are dosed continuously at typical rate of 10 - 50 ppm. It is assumed that proper corrosion protection should ensure a decrease in the corrosion rate of steel to the level below 100 micrometers/year.

Crude oil, after initial cleaning from deposits in the oil field, is delivered to the refinery. However, it still contains many impurities from the oil-field site, transportation pipes, reservoirs and other devices with which oil was in contact on its way to the refinery. These include mineral deposits, corrosion products, paraffins and asphaltenes.

The crude oil delivered to the refinery contains from 30 to 1500 mg/dm³ of inorganic salts and 0.1-1.0% (v/v) of water. Salts derived from seawater contain 70-80% (m/m) NaCl, 10-20% (m/m) MgCl₂ and 10-20% (m/m) CaCl₂. Magnesium and calcium chlorides are responsible for the most intense corrosion during refinery oil processing.

The chlorides content in the crude oil supplied to Distillation Unit should not exceed 10 mg/dm³ of oil, because it causes intense corrosion of the Unit, especially corrosion of top sections of the distillation columns.

The main corrosion factors at crude oil distillation units are acidic gases: H₂S and CO₂, inorganic acids: HCl, H₂SO₃, H₂SO₄, H₂CO₃ and organic naphthenic acids. High temperature of the process is the corrosion intensifying factor. Hydrocarbons containing water vapor, hydrogen chloride and hydrogen sulfide, are the most corrosive and cause intensive corrosion processes when leaving the distillation column at temperature of 120-130 °C [1.4 - 10].

Large corrosion damage in refineries is caused by the action of hydrogen chloride. Hydrogen chloride (HCl) is formed by the hydrolysis of calcium and magnesium chlorides during the heating up process of the crude oil or decomposition of organic chlorine compounds in the distillation of crude oil [9].

The effects of corrosion processes in the refinery include the Unit walls thickness reduction, deep pitting, and so-called steel bladder, hydrogen embrittlement, intergranular corrosion reducing the strength of construction materials and formation of deposits clogging heat exchangers, bundles of pipes, filters, pipes, valves and technological pipelines. Indirect effects of corrosion are necessity for earlier repairs of the installations, quality of distillates deterioration as well as increased pollution of the environment [8].

Corrosion prevention at crude oil distillation units (CDU) includes injection of the corrosion inhibitor as well as demulsifiers and acidic vapors neutralizers. Corrosion inhibitors are injected continuously to hydrocarbon streams at 5 to 20 mg/kg rate. It is assumed that proper corrosion protection should ensure the corrosion rate of steel below 0,11-0,25 [mm/year], the level of steel hydriding <0.2 [ppm H₂/month], and the sediments volume <2.0 [g/m²/day].

PACHEM-CWR-1011 is a corrosion inhibitor for protection of crude oil mining equipment and pipelines transporting crude oil in oil and gas mines. It is a film forming-type corrosion inhibitor. It contains components forming a durable protective film on the surface of the installation, which prevents pitting and uniform corrosion.

Parameter	PACHEM-CWR-1011
Appearance, 20°C	clear liquid, amber color
Density, 20 °C , according to PN-EN ISO 12185	0,900-0,940 g/cm ³
Flash Point, according to PN-EN ISO 2719	+ 56°C
Pour Point, according to PN-ISO 3016	- 78 °C
Solubility	it dissolves in crude oil, in aromatic and aliphatic solvents , disperses in water
Investigation of the tendency to form emulsions, according to ASTM G170	
Test conditions: 90 % (v/v) crude oil and 10 % (v/v) stratal water , test temperature 50 °C	
Separation below 30 seconds at 50 ppm treat rate.	complete phase separation for crude oil and stratal water, no interphase
Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications. According to NACE 1D182.	
Test conditions: 50 % (v/v) crude oil 50 % (v/v) stratal water, saturated with CO ₂ i H ₂ S; test bottles rotation speed 30 RPM; Sand blasted mild steel Shimstock plates; temperature 65°C, test duration 72 hours.	
protection level at 15 ppm dosing	97,5 %
Corrosion rate at 15 ppm dosing	0,029 mm/year

- dosage: 5 - 25 ppm , continuously, based on the volume of crude oil and water;
- creates extremely durable films protecting against corrosion, it perfectly protects the installations against uniform and pitting corrosion;
- perfectly prevents the formation of emulsions of oil-stratal water;
- no foaming tendency;
- cost effective;
- Industrial tests of PACHEM-CWR-1011 at oil-gas mine, proved that even at low dosage below 15 mg/l of crude oil and water, corrosion rate was below 0,1 mm/year.

PACHEM-CR-1012 is the corrosion inhibitor for protection of refinery installations, especially crude oil distillation units (CDU).

The corrosion inhibitor PACHEM-CR-1012 protects the distillation columns, condensation systems and pipelines from corrosion by injecting into the vapor pipes and reflux pipes of distillation columns. PACHEM-CR-1012 is a film-forming corrosion inhibitor. It contains components forming a durable protective film on the surface of the installation, which prevents pitting and uniform corrosion. It is a mixture of corrosion inhibitors, amines and surfactants in hydrocarbon solvents.

Parameter	PACHEM-CR-1012
Appearance at 20°C	clear liquid, amber color
Density at 20°C, according to PN-EN ISO 12185	0,860 – 0,930
Flash Point, according to PN-EN ISO 2719	above + 25
Pour Point, according to PN-ISO 3016	below - 25
Solubility in crude gasoline from CDU, according to ASTM G170	clear solution, no sedimentation
Investigation of the tendency to form emulsions, according to ASTM G170	
Test conditions: 90 % (v/v) crude oil and 10 % (v/v) stratal water , test temperature 40 °C	
Separation below 30 seconds at 50 ppm treat rate.	complete phase separation for crude gasoline and water, no interphase
Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Refinery Applications. According to NACE 1D182.	
Test conditions: 50 % (v/v) gasoline 50 % (v/v) water, saturated with CO ₂ i H ₂ S; test bottles rotation speed 30 RPM; Sand blasted mild steel Shimstock plates; temperature 65°C, test duration 72 hours.	
protection level at 15 ppm dosing	96,2 %
Corrosion rate at 15 ppm dosing	0,03 mm/year

- dosage: 5-15 ppm, continuously, based on the volume of gasoline from (CDU);
- it is perfectly soluble in light hydrocarbon fractions, i.e. in raw gasoline from CDU; the solution is completely clear, suitable for long-term storage;
- it shows high anti-corrosive properties in relation to carbon and alloy steels, even at low dosing of the inhibitor from 5 -20 mg/liter,
- it creates extremely long-lasting films protecting the surfaces of distillation columns, condensation systems and pipelines against corrosion, perfectly protects CDU against uniform and pitting corrosion;
- perfectly protects against the formation of hydrocarbon emulsions with steam/water;
- no foaming tendency;
- raw gasoline, obtained at CDU column, is a clear liquid, with no water or impurities;
- the water condensate from the settler is a transparent liquid, without suspensions or sediments, with low Chemical Oxygen Demand (what is beneficial for environment);
- cost effective.
- The Distillation Unit industrial tests of PACHEM-CR-1012 proved that, even at low dosage below 15 mg/liter, corrosion rate below 0,1 mm/year and iron ions content in condensate below 0,01 mg/liter were obtained.

References:

- [1] Baszkiewicz J., Kamiński M.: Korozja materiałów, OWPW, Warszawa, 2006.
- [2] Stachowicz A.: Korozja rur wydobywczych odwiertów gazowych z zawartością CO₂. Nafta-Gaz, 06, 2011, str.395-400.
- [3] Reiss Ł., Toporowski R.: Korozyjne niszczenie metali w górnictwie naftowym wywołane siarkowodorem. Konferencja Naukowo-Techniczna, AGH, Kraków, 2-3 VII, 1998 r.
- [4] Arora Anshul, Pandey Siddharth Kumar: Przegląd materiałów zabezpieczających przed występowaniem korozji w przemyśle naftowym. Rajiv Gandhi Institute of Petroleum Technology, Rae Bareli, Indie, 2012; na potrzeby prezentacji podczas Międzynarodowej Konferencji nt Korozji w Przemysle Naftowym w Aberdeen, Wielka Brytania, 28-29 maj 2012.
- [5] Chen Huey J., Hong T., Jepson W. P.: High temperature corrosion inhibition performance of imidazoline and amide, International Conferences CORROSION 2000, Houston, USA, 2000.
- [6] Groysman A.: Zabezpieczenia antykorozyjne, zarządzanie jakością i środowiskiem. Oil Refineries Ltd., P.O.Box 4, 31000 Hajfa, Izrael.
- [7] Kuznetsov Yu. I., Vagapov R.K.: On Steel Protection with Volatile Corrosion Inhibitors in H₂S-Containing Media. Protection of Metals, 2000, vol.36, no.5, , pp 474-478.
- [8] Papavinasam S.: Ocena i dobór inhibitorów korozji. CANMET Materials Technology Laboratory, Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, Edited by R. Winston Revie, John Wiley & Sons, Inc., 2000, (67), pp. 1169-1178.
- [9] Pawłowska B, Olszewska J.: Problemy korozji w rafinerii. [W:] Surygala J.: *Ropa naftowa: właściwości, przetwarzanie, produkty*”, Vademecum rafinera. WNT, 2006; s. 540-560.
- [10] Tishkevich L.F., Vartapetov A.S., Kamlyk A.S., Filippov N.G., Frolov K.I., Miklyasheva I.V.: Tests od Dodigen 481 Inhibitor in Corrosive Media at the Perm' Petroleum Refinery. Chemistry and Technology od Fuels and Oils, 1996, vol.32, no.1, pp 27-28.

INNOVATIVE CORROSION INHIBITOR AND SCALE INHIBITOR/ DISPERSANT PACKAGE FOR WATER COOLING SYSTEMS IN REFINERY, POWER PLANTS AND CRUDE OIL PRODUCTION

Barbara Gaździk, Roman Kempinski, Michał Pajda, Stefan Ptak, Kamil Pomykała
PACHEMTECH, Kobialka 7a, 09-411 Płock, POLAND, office@pachemtech.eu,

Oil and Gas Institute- National Research Institute, Lubicz25A, 31-503 Krakow, POLAND,
gazdzik@inig.pl



PACHEMTECH Company and Oil and Gas Institute-National Research Institute are conducting the Project "Innovative chemicals with the application of modified imidazoline for the refinery, oil, metallurgy and machinery industries", co-financed by The National Center for Research and Development, as part of the Applied Research Program. Innovative corrosion inhibitor and scale inhibitor/dispersant multifunctional package for water cooling systems in refinery, power plants and crude oil production has been developed as the result of the Project.

Water cooling is a basic technological process in refinery, petrochemistry, metallurgy, power plants and many other industries. In industrialized countries, nearly half of the total water consumption is used by water cooling units (closed, partially closed and open). Locally available water is used to replenish the cooling systems water loss. This water contains impurities which are introduced into the system in the form of insoluble solids, mineral salts, organic components and O₂ i CO₂ gases.

There are three main problems occurring in each water cooling system (including refinery and petrochemical units): the linear and pitting corrosion, the precipitation of inorganic salts (mainly calcium carbonate forming hard deposits called carbonate scale) and microbiological contamination. It results in corrosion of pipelines, cooling equipment, water reservoirs, scale and sludge deposition, development of microorganisms and algae.

All these factors reduce the energetical efficiency of the system, caused by heat transfer coefficient reduction. All cooling system apparatus require frequent cleaning and repairs.

Industrial water cooling units are mainly made of carbon steel, alloy steel, copper and its alloys (sometimes copper/aluminum alloys). recirculating cooling water is characterized by a high salinity, total alkalinity increase, calcium-type and general-type hardness increase, pH value increase and often microbiological contamination.

Water cooling units are subjected to strong electrochemical corrosion because of the saline water acting as an electrolyte. Water systems containing salts, electrochemical corrosion easily occurs and is caused by the action of galvanic cells formed between the passivated surface of the metal and the no passivated metallic surface. Pitting corrosion is the main effect of electrochemical corrosion. Industrial water cooling units are also exposed to intense corrosion resulting from the presence of oxygen. Increased pitting corrosion and aerobic bacteria growth is observed with increased water oxygen content. Corrosion rate is also dependent on temperature;

the higher temperature the faster the corrosion rate is. The durability of steel heat exchangers with no adequate protection against corrosion is $0.5 \div 2$ years.

To prevent the above phenomena, corrosion inhibitors, scale inhibitors, dispersants, bio-dispersants and biocides are dosed into industrial cooling water systems. The most common is application of single substances, which is very inconvenient because it requires many dosing pumps and many vessels (containers) for the chemicals and additionally is endangered by the chemicals incompatibility problems. Frequently, the application of one agent results in the deactivation of another one, either undesirable reactions between the used agents and their precipitation.

The disadvantage of some scale inhibitors used is their strong corrosive effect. Although, they prevent sedimentation of inorganic salts on the heat exchange surface, but often cause severe uniform and pitting corrosion. Certain commercial corrosion inhibitors for water cooling systems are toxic. Inhibitors containing toxic alkyl nitrites and Diethanoloamines are especially dangerous to the environment and personnel. Diethanoloamines form carcinogenic nitrosamines when contacted with nitrites naturally present in water. The disadvantage of some corrosion and scale inhibitors is the lack of compatibility with heavily salted circulation water streams resulting in insufficient corrosion and scale protection.

Currently, from the technical point of view, inhibitors for water cooling systems are required to be effective in a wide range of water parameters, economical and most importantly, to be multifunctional.

PACHEM-CR-1021 multifunctional corrosion/stone inhibitor dispersant package for water cooling systems, which was developed in the Project, was subjected to extensive investigations of physicochemical and functional properties. Water from industrial water cooling system was also tested.

The following analysis of water from refinery water cooling units were performed: pH value, total alkalinity, general-type hardness, calcium-type hardness, content of oxygen, ammonia, chlorides, sulphates, nitrates and iron, conductivity, corrosion properties, total number of bacteria and fungi and chemical oxygen demand (COD).

Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications, NACE 1D182 -2005.

Wheel Test Method, a typical, conventional method for determining metal plates weight loss (in a simulated continuous corrosive medium flow environment) is used for evaluation of corrosion/stone inhibitor dispersant packages for water cooling systems anticorrosion properties.

Water from refinery cooling system as well as corrosive water prepared according to NACE 1D182-2005 (initially purged with oxygen) were used in the studies.

Tested additive package was placed into the testing bottles containing already water from refinery water cooling system. Weighted Shim Stock steel plates were inserted to the bottles after that. The bottles were sealed and placed in wheel tester rotating with the speed 15 RPM at temperature 65.5 °C for 72 hours. After the test, the steel plates were cleaned, weighted and evaluated for pitting corrosion.

Corrosion protection rate was calculated based on the steel plate weight loss when the corrosion/stone inhibitor dispersant package was used $W(\text{package})$ and with no package $W(0)$.

$$\text{Corrosion protection rate } \% P = \frac{W(0) - W(\text{Package})}{W(0)} \times 100 \%$$



Fig. 1 Wheel test setup according to NACE ID182-2005, the rotation apparatus with testing bottles after the corrosion test, Steel plates after corrosion Wheel Test

Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution, NACE Standard TM0374-2007.

It is a static, laboratory test for evaluation of scale inhibitor efficiency in protection against calcium sulphate and carbonate precipitation.

The tests were conducted focusing on calcium carbonate precipitation. The following brine solutions were prepared for this purpose:

- Brine solution A containing Calcium: 12,15 g/l $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3,68 g/liter $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 33,0 g/l NaCl in 1 liter of demineralized water. Directly before the tests, the brine solution was saturated with carbon dioxide (CO_2).
- Brine solution B containing bicarbonate: 7,36 g/l NaHCO_3 , 33,0 g/l NaCl in 1 liter of demineralized water. Directly before the tests, the brine solution was saturated with carbon dioxide (CO_2).

Tested additive package was injected with a Hamilton syringe into the 100 ml testing bottles, followed by 50 ml of the brine solution A and 50 ml of the brine solution B. The mixture was mixed manually for 60 seconds and placed in an incubator for 24 hours at $71 \pm 1^\circ\text{C}$. A sample with no corrosion/stone inhibitor dispersant package was also prepared according to the same procedure. After the test, the samples were cooled down to $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 50 ml of the liquid from above the sediments was taken for Ca^{2+} ions determination using EDTA titration.

Calculation of the package efficiency presented as scale protection rate (%).

$$\text{scale protection rate (\%)} = (C_a - C_b) / (C_c - C_b) \times 100$$

where:

C_a – Ca^{2+} ions content in the tested sample, mg/l

C_b – Ca^{2+} ions content in the sample with no additive, mg/l

C_c – Ca^{2+} ions content in the sample with no additive without incubation for 24 hours at $71 \pm 1^\circ\text{C}$, mg/l

PACHEM-CR-1021 - Innovative corrosion inhibitor and scale inhibitor/dispersant multifunctional package for water cooling systems in refinery, power plants and crude oil production

- Contains corrosion inhibitors protecting against corrosion caused by presence of O_2 , CO_2 , inorganic salts,

APGIP-9

Ukraine, Lviv, May 14–18, 2018

- Contains scale inhibitors and dispersants
- Protects against formation and precipitation of inorganic salts deposits, mainly Calcium carbonates,
- Protects against uniform and pitting corrosion,
- Efficient under broad range of circulating water parameters,
- dosing: 50 do 500 ppm, in relation to water volume

Parameter	corrosion inhibitor and scale inhibitor/ dispersant multifunctional package PACHEM-CR-1021
Appearance at 20°C	clear liquid, yellow color
Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications according to NACE 1D182. <u>Dynamic test conditions:</u> 100 % (v/v) circulating water from refinery cooling system, testing bottles rotation speed 30 RPM; Sand blasted mild steel Shimstock plates; temperature 65°C, test duration 72 hours	
protection level at 300 ppm dosing	98,5 %
Corrosion rate at 300 ppm dosing	0,008 mm/year
Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution, according to NACE Standard TM0374-2007. <u>Static test conditions:</u> 50 % (v/v) Brine solution A and 50 % (v/v) Brine solution B, test temperature 71°C, test duration 24 hours	
protection level at 300 ppm	98,66

ОСОБЛИВОСТІ СУМІСНОГО ТЕРМОЛІЗУ ВИСОКОМЕТАМОРФІЗОВАНОГО ВУГІЛЛЯ З РІЗНИМИ ВИДАМИ БІОМАСИ

Анджей Стройвас¹, Тарас Щудло², Тетяна Шендрік³, Наталія Дунаєвська²

¹*Institute of Chemistry, Jan Kochanowski University in Kielce,
15G Swietokrzyska 5 Str., 25-410 Kielce, Poland, walentyna.zubkowa@ujk.edu.pl*

²*Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, вул. Андріївська, 19, 04070, м. Київ,
Україна, e-mail: ilv.golenko@gmail.com*

³*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ,
вул. Харківське шосе, 50, м. Київ, Україна, 02160, office.ipoc@nas.gov.ua*

Серед інших проблем теплової енергетики України нагального вирішення сьогодні потребує питання покриття в паливно-енергетичному балансі дефіциту вугілля антрацитової групи та скорочення шкідливих викидів у довкілля [1]. Ці проблеми можуть бути подолані за рахунок впровадження на українських ТЕС та ТЕЦ технологій спільного спалювання високометаморфізованого вугілля та твердої біомаси. Застосування технологій спільного спалювання біомаси та вугілля (ССБВ) дозволяє знизити викиди вуглекислого газу, оскільки біомаса вважається CO₂ – нейтральним паливом, скоротити викиди SO₂ за рахунок значно меншого вмісту сірки в біомасі, а також золи - завдяки низькому вмісту мінералів у цій сировині. Ще одним позитивним чинником тут є компенсація леткими компонентами біомаси малого вмісту летких у високометаморфізованому вугіллі, що значно покращує умови його запалювання.

Наразі виявився недостатнім обсяг знань щодо фізико-хімічних процесів взаємодії антрациту (чи іншого виду вугілля) та твердої біомаси. Саме це і стало метою дослідження нами сумісного термолізу вугілля високої стадії метаморфізму і поновлюваної сировини вітчизняного походження для визначення, зокрема, основних шляхів взаємодії компонентів твердої біомаси і активних центрів органічної маси вугілля під час термолізу як першої стадії будь-якого термічного процесу.

Для експериментів обрано один зразок високометаморфізованого вугілля, яке наразі використовується на Дарницькій ТЕС, та 2 види біомаси (wheat straw – пшенична солома (ВМ1), pine wood – деревина (пелети) сосни (ВМ2)). Обидва об'єкти є вагомим вітчизняним ресурсом поновлюваної біосировини. Характеристики об'єктів подано в табл. 1-3.

Таблиця 1

Характеристика вугілля

Проба	%W ^a	%A ^d	%V ^{daf}	%C ^{daf}	%H ^{daf}	%N ^{daf}	%S ^{daf}
Пил для факельного спалювання	4,49	21,8	7,3	89,3	1,4	0,75	0,52

Таблиця 2

Технічний та елементний аналізи біомаси

Біомаса, %	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	ΣN+O ^{daf}	S ^{daf}	Cl ^d
Пшенична солома (ВМ1)	7,6	8,9	81,8	50,3	6,24	43,3	0,17	0,07
Пелети сосни (ВМ2)	8,4	0,4	85,9	51,9	6,33	41,77	0,03	0,04

Компонентний склад дослідженої біомаси [4]

Біомаса	Вміст компоненту, %		
	Целюлоза	Геміцелюлоза	Лігнін
Солома пшениці	30	50	15-20
Тирса сосни	45-50	25-35	25-35

Дослідження перебігу процесу піролізу окремої біосировини (соломи пшениці (wheat straw (BM1) і сосни (pine wood (BM2), а також їх ретельно приготовлених сумішей з вугіллям в співвідношенні 1:1 проведено в термовагах Q50 фірми TA Instruments [2]. Нагрівання проводили до температури 750 °C в атмосфері чистого азоту, швидкість нагріву - 4 К/хв. Криві втрати маси і швидкості втрати маси від температури подано на рис.1 і 2. Летючі продукти піролізу за допомогою інтерфейсу TGA-IR передавалися на спектрометр Nicoletis10 фірми Thermo Scientific з метою реєстрації їх спектрів FT-IR. Обробка спектрів проводилася за допомогою програмного забезпечення OMNIC9.

Перебіг піролізу сумішей антрациту з біомасою ілюструють криві Грам-Шмідта (Г-Ш) [3] та термогравіметричні дані рис. 1.

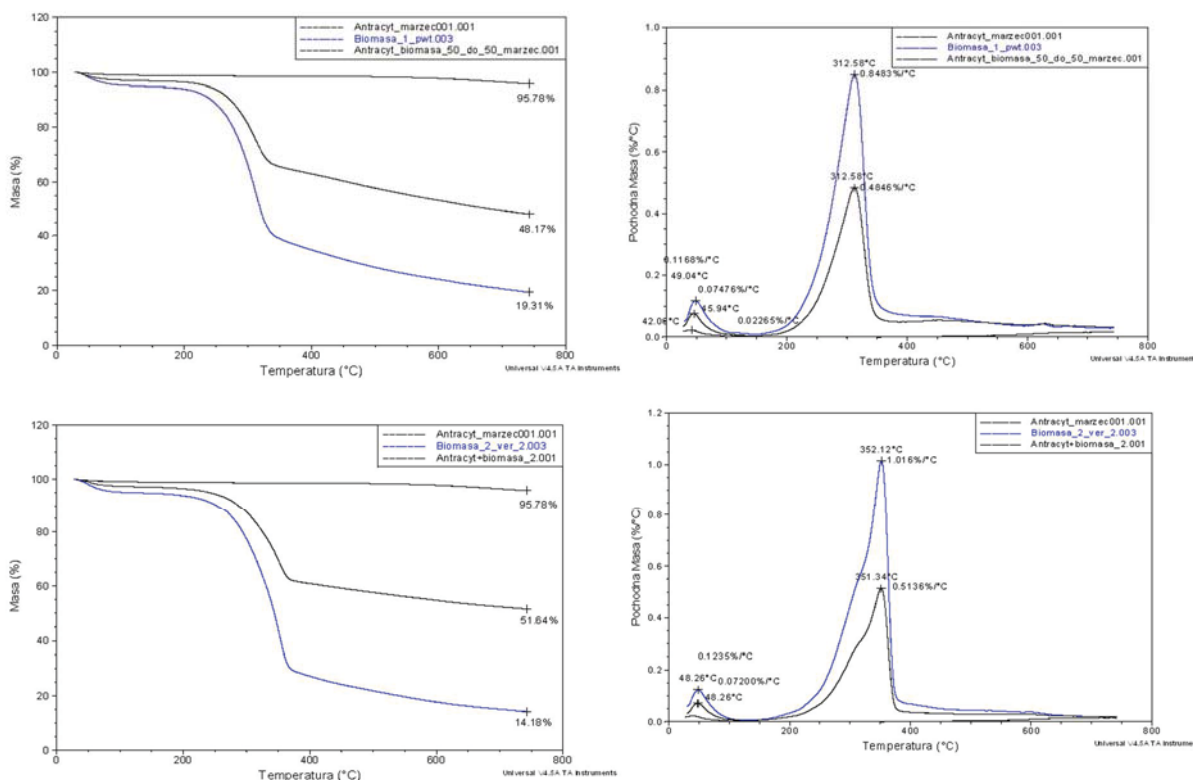


Рис.1. Порівняння кривих ТГ и ДТГ сумішей біомаси з антрацитом

Із порівняння кривих Г-Ш [3] для вихідної біомаси з кривими для суміші антрациту з BM1 і BM2 видно значне відхилення форми кривої для антрациту з BM1 від форми кривої для суміші А+BM2, яке спостерігається від 110 хв до 170 хв. піролізу. Це свідчить про більш значний вплив на термодеструкцію вугілля хімічних сполук пшеничної соломи. При цьому криві Г-Ш для вихідних зразків біомаси відрізняються несуттєво.

Кінцевий результат термолізу (750 °C, 180 хв) (рис.1) виявив той факт, що у випадку сумішей антрациту з біомасою твердий залишок (ТЗ) для А+BM1(пшениця) складає

48,17%, а розрахований за правилом адитивності суттєво більший – 57,54%; де відхилення від адитивності складає 9,37%. Для суміші А+ВМ2 (сосна) експериментально визначений відсоток ТЗ складає 51,64%, а розрахований за правилом адитивності – 54,98%, тобто, відхилення від простої суми виходів складає 3,34%. Виходить, що під впливом більш реакційних компонентів суміші (тобто, біомаси) зростає і ступінь термічної конверсії антрациту, при цьому більш активно взаємодіють органічна маса антрациту і солома пшениці (ВМ1). Це, безперечно, пов'язано з особливостями компонентного складу біомаси (табл.3), та їхньою хімічною структурою. Відомо, що лігнін є більш термостабільним компонентом біомаси, ніж целюлоза і геміцелюлоза [4]. Саме його високим вмістом можна пояснити більш високу температуру основного термічного розкладу суміші А+ВМ2 (350⁰ С) у порівнянні з сумішшю А+ВМ1 (біля 310⁰ С). Відомо також, що для деревини сосни характерний високий вміст смол (від 3 до 7% мас.) - наприклад, наявність соснової живиці (складається з 75% каніфолі і 19% скипидару). Для біомаси соломи пшениці характерними є інші класи органічних сполук [4], такі як, наприклад, пектинові речовини та пентозани, вміст яких у соломі у 2 рази більший, ніж у складі деревини сосни. Натомість вміст смолистих речовин в соломі у 3 рази нижчий, а вміст золи в декілька разів вищий (табл.3), ніж у сосновій речовині.

Для з'ясування особливостей процесу і повнення знань щодо продуктів сумісного термолізу обраних компонентів отримано спектри летких речовин (ЛР), що при цьому утворюються (рис.2).

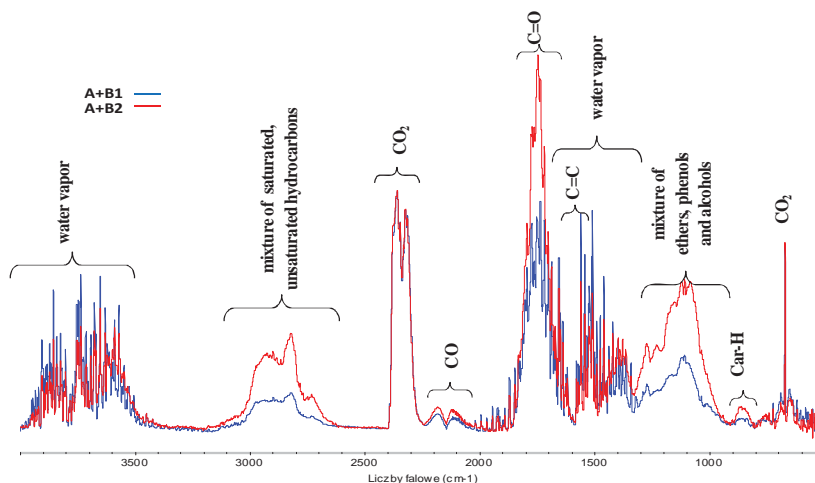


Рис. 2. Спектри FT-IR летких продуктів антрациту з ВМ1 та ВМ2

Порівняння спектрів летких продуктів вихідних біозразків з леткими речовинами сумішей показало, що у сумішевих ЛР підвищений вміст води, пов'язаний з додатковими реакціями компонентів (вірогідно, поліконденсації). Інші відмінності у складі летких речовин, що вивільняються при термолізі сумішей, узагальнено у таблиці 4.

Таблиця 4

Відносні інтенсивності (I x/2350) смуг поглинання (см⁻¹) ІЧ-спектрів летких продуктів термолізу біомас та їх сумішей з вугіллям

Зразок	3750	3700	3600	2900	2800	1750	1500	1380	1100	850	650
Пшениці ВМ1			0,13	0,13	0,14	0,63		0,17	0,38	сл	0,11
Суміш А+ ВМ1	0,58	0,64	0,64	0,12	0,16	0,94	0,90	0,22	0,30	сл	0,16
Сосни ВМ2	-	-	0,42	0,27	0,33	1,04		0,29	0,62	сл	0,77
Суміш А+ ВМ2	0,26	0,40	0,30	0,32	0,40	1,56	0,62	0,40	0,60	сл	0,80

Видно, що найбільш помітні зміни відбуваються в області гідроксильного поглинання (з'являються у сумішевих ЛР при 3750-3600 cm^{-1}), карбонільних груп (з $\nu = 1750 \text{ cm}^{-1}$) в т.ч у складі карбоксильних, інтенсивність яких підвищується у сумішах у 1,5 рази, C=C – ароматичних фрагментів (поглинання в області $\nu = 1500 \text{ cm}^{-1}$ проявляються тільки у ЛР сумішей). Спостерігається посилення поглинання, пов'язане з виділення CO_2 , при взаємодії компонентів суміші (тонка смуга в області $\nu = 650 \text{ cm}^{-1}$) [5]. Більш детальний аналіз буде зроблено у розширених матеріалах доповіді.

Проведено мікроаналіз (методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (Energy-dispersive X-ray spectroscopy (ЕДХ) зерен піролізованого вугілля та ТЗ сумішей. З них видно, що в зразках ТЗ вугілля немає рефлексів, характерних для калія (К). В той же час на поверхні зерна з суміші вугілля і соломи пшениці ВМ1 фіксується пік калія, в окремих випадках підвищений вміст кремнію. На поверхні зерен ТЗ антрацита з ВМ2 рефлексів калія не знайдено. Очевидно, сполуки калію є генетичною належністю пшеничної соломи, які при умовах термолізу сконцентрувалися у ТЗ суміші у вигляді, скоріш за все, силікатів (вміст K_2O у золі соломи - 11.75%). Відсутність натрію і заліза у піролізатах свідчить про те, що вони знаходяться у сировині у складі менш тугоплавких сполук (можливо, як карбонати, хлориди) та видаляються в процесі піролізу.

Визначено та розраховано теплоти згоряння компонентів та їх сумішей (табл.5).

Таблиця 5

Теплоти згоряння вихідних компонентів та сумішей

Нижча теплота згоряння на робочу масу	Вугілля	Пелети пшениці ВМ1	Пелети сосни ВМ2	Калорійність суміші 1:1 (мас).			
				експеримент		розрахунок	
				вугілля + ВМ1	вугілля+ ВМ2	вугілля+ ВМ1	вугілля + ВМ2
Q_i^r , МДж/кг	23,31	15,05	17,62	18,94	19,79	19,16	20,45
Q_i^r , Ккал/кг	5563	3596	4211	4527	4729	4580	4887

Порівняння розрахункових та експериментальних даних теплот згоряння сумішей свідчить, що відхилення значень для системи вугілля – пшенична солома лежать у межах $\pm 1\%$ (відн), для системи вугілля – сосна – в межах $\pm 2\%$ (відн).

Визначені показники калорійності такого композиційного палива можуть бути взяті для розрахунку режимних параметрів процесу спалювання на існуючих ТЕС.

Окремий інтерес при цьому викликають леткі продукти термолізу, які можуть представляти перспективну сировину для подальшої переробки у нові цінні продукти.

Література

- [1] Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions // Official Journal L 334, 17.12.2010, p.17-119.
- [2] Zubkova at.al. Fuel Processing Technology. 2014.- N128.- p.265.
- [3] Дослідження механізму сумісного термолізу антрациту і біомаси / А. Стрйвас, В.В. Зубкова, Т.С. Щудло, Н.І. Дунаєвська, Т.Г. Шендрік // Зб. наук. праць 13-ї Міжнар. наук. - практ. конф. «Вугільна тепло енергетика: шляхи реконструкції і розвитку». Київ. 26-28 вересня 2017 р. Київ, 2017. С. 80-85.
- [4] Справочник химика 21-chem21.info. Химический состав соломы, с.74
- [5] Орлов Д.С., Осипова Н.Н. ИК - спектры почв и почвенных компонентов. М.: Изд-во МГУ.- 1988. – с.42-87.

НОВІТНІ РОЗРОБКИ, ДОСЯГНЕННЯ ТА ПРОДУКТИ ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ БУРІННЯ ТОВ «ПАЛТЕХ»

Андрій Пушак

*ТОВ «ПАЛТЕХ», : 08024, Київська обл., Макарівський район, с. Небелиця, вул. Миру, б. 1Д;
palteh@hotmail.com*

Власний видобуток природного газу, газового конденсату та нафти є стратегічним для України та національної безпеки, але на жаль на сьогоднішній день власний видобуток є недостатнім. Останнім часом в стадії розробки та проектування знаходиться значна кількість свердловин для буріння. Буріння свердловин особливо на значні глибини має ряд технологічних проблем. Велику частину витрат при бурінні свердловин складає використання бурових розчинів. В свою чергу бурові розчини повинні задовольняти вимогам нормативних документів та задовольняти наступні цілі:

- Охолодження поверхонь доліт і їх мащення. Оскільки робота такого обладнання супроводжується виникненням великого тертя, основним призначенням складу є змащення і зменшення температури, що підвищує зносостійкість бурового інструменту.
- Очищення забою. Більшість типів розчинів дозволяє ефективно вимити з свердловини вибурену породу, а також виносити її на поверхню. Якість і ступінь очищення визначається фізико-хімічними властивостями складу бурового розчину, а також геологічними особливостями, тому в приготуванні потрібно врахувати також склад порід родовища.
- Створення захисного очисного шару на стінках стовбура свердловини. Формована кірка повинна мати невисоку проникність, тому вона повинна забезпечувати стійкість порід і розділяти свердловину і проникні шари.
- Попередження проявів викиду нафти, газу і пластової води.
- Захист від обвалів стінок, які можуть статися в разі наявності в складі нестійких порід.
- Ще одне призначення - забезпечення високої якості розкриття горизонтів: більшість видів сучасних розчинів дозволяє не допустити їх забруднення в процесі буріння, а також уникнути повного закупорювання, що робить розробку складною.
- Боротьба з поглинаннями бурового розчину.
- Зниження витрат на фіксацію шарів порід за допомогою обсадних колон.
- Отримання даних для аналізу при роботі розвідувальних свердловин є одним з допоміжних призначень розчину; предметом вивчення є шлам, що виносяться до частини породи.
- Підвищення стійкості труб і устаткування до корозії.
- Останнє призначення - забезпечення техніки безпеки в процесі розробки і мінімізація шкоди для навколишнього середовища і екологічної обстановки району.

В свою чергу бурові розчини можна класифікувати наступним чином:

1. Водні розчини, які діляться на:

- безглинисті бурові, такі, як звичайна технічна вода, різного роду суспензії і розчини на полімерній основі і так далі;
- глинисті розчини на основі мінералізованої або прісної води, а також розчини, в складі яких присутні гіпс, глинисті частинки і хлорні елементи.

2. Розчини на неводних основах:
 - вуглеводневі сполуки;
 - нафтопродукти з мінімальним вмістом газу.
3. Піни і аеровані рідини.
4. Реагенти, що знаходяться в газоподібному стані.

Для зменшення енергетичних витрат при бурінні та зниження коефіцієнту тертя бурильних доліт і відповідно зменшення їх зношування, буровий розчин має володіти хорошими мастильними властивостями. Для забезпечення потрібних мастильних характеристик до бурових розчинів додаються спеціальні мастильні присадки.

ТОВ «Палтех» пропонує високоефективну мастильну присадку InnoLube E для бурового розчину.

InnoLube E переважно застосовується в процесі буріння, в ситуаціях, коли можуть виникати проблеми, пов'язані зі зниженням крутного моменту або зі зниженням здатності переміщення бурильної колони.

Переваги **InnoLube E**:

- ефективний для застосування у всіх типах бурових розчинів на водній основі;
- не взаємодіє із гумовими ущільненнями;
- нетоксичний;
- вогнебезпечний;
- вибухобезпечний
- не потребує особливих заходів безпеки при транспортуванні.

ТОВ «Палтех» пропонує також високоефективні компоненти до бурових розчинів **FRAC-ATTACK**, **STRATA-VANGUARD** та **STRATA-FLEX**.

FRAC-ATTACK® є галузевим рішенням для попередження великих втрат бурового розчину. **FRAC-ATTACK®** - це швидкодіючий і надзвичайно економічно ефективний реагент для запобігання втрати бурового розчину в багатьох видах свердловин з різними розломами, нестабільними утвореннями, слабкими каналами і глибинними проривами. **FRAC-ATTACK®** змішується з буровою водою і сумісний з усіма типами гідравлічних систем.

FRAC-ATTACK має ряд переваг:

- покращує формування твердої структури, яка витримує перепади тиску;
- надзвичайно економічно ефективний;
- використовується в свердловинах по всьому світу;
- зважена і пакетована суміш готова відразу до використання;
- не потребує попередньої підготовки;
- не вимагає додаткових добавок (активаторів, прискорювачів, сповільнювачів);
- легко змішується з буровою водою незалежно від суспензії
- змішується в звичайних ємностях (не потрібно спеціальних змішувальних ємностей, обладнання або насосів)
 - не піддається впливу перепадів рівня рН і температури.

STRATA-VANGUARD® являє собою унікальну суміш неорганічних герметизуючих і в'язучих реагентів, які використовуються в якості інноваційного підходу до первинної проблеми поглинання бурових розчинів.

STRATA-VANGUARD® спеціально була розроблена компанією Strata для ефективного зв'язування і герметизації пластів піддаються сильному проникненню, незбалансованих утворень або гідравлічно-індукованим розломів.

STRATA-VANGUARD® має ряд переваг:

- гомогенізовані і упакована суміш;
- використовується з усіма рідкими системами;
- змішується з рідинами, які застосовуються для бурового обладнання
- з використанням **STRATA-VANGUARD®** відпадає необхідність використання інших реагентів для запобігання поглинання бурового розчину.
- зменшує транспортні витрати з доставки і поверненню залишків реагентів для запобігання поглинання бурового розчину.
- економить місце для бурового обладнання та мінімізує відходи;
- екологічно безпечний і нетоксичний продукт.

STRATA-FLEX® - унікальний, тонко дисперсний, інертний, еластомерний ущільнюючий матеріал. Даний матеріал має високий ступінь стиснення і високими деформаційними властивостями, а також високою міцністю на розтяг и зсув. Завдяки цим властивостям **STRATA-FLEX®** ефективно працює за межами показників, які показують поширені матеріали з волокнистою структурою, оскільки **STRATA-FLEX®** здатна витримувати високі перепади тиску при герметизації мікротріщин та ущільнення пісків з високою проникністю. **STRATA-FLEX®** використовується для контролю втрат при інфільтрації в вироблених пластах, запобігає різниці налипання і поглинання бурового розчину. **STRATA-FLEX®** входить в наступні покоління матеріалів для рідин та суспензій.

STRATA-FLEX® має ряд суттєвих переваг:

- запобігає різниці налипання;
- герметизує мікротріщини;
- використовується як додатковий засіб при запобіганні втрат бурового розчину;
- має високу міцність на розтягнення і зсув;
- володіє високим ступенем на стиснення і деформацію;
- характеризується відмінними ущільнювальними властивостями;
- екологічно безпечний и нетоксичний;
- не ушкоджує бурову апаратуру.

ТОВ «Палтех» пропонує бурильним компаніям багатокомпонентні склади для приготування високоефективних бурових розчинів із використанням останніх розробок **Pure-Bore®** та **Pure-Bore® LV**.

Pure-Bore® - зареєстрований (CEFAS – Центр наукових досліджень в області охорони навколишнього середовища, рибальства і аквакультури), схвалений згідно з Правилами про водопостачання, природний буровий розчин, що біорозкладається, який може бути використаний в ряді бурових операцій. Спеціально розроблений, сухий, рідкотекучий полімер **Pure-Bore®** забезпечує чудову стабільність стовбура свердловини і винос шламу в різних породах.

Pure-Bore® LV – це натуральний, екологічно нешкідливий, який піддається біорозкладу склад, створений за технологією нового покоління, яка може бути використана в широкому спектрі складних умов буріння. При приготуванні розчину **Pure-Bore®**, нанохімічні властивості **Pure-Bore® LV** забезпечують підвищення ступеня герметизації глини і сланців, а також контроль поглинань бурового розчину.

Pure-Bore® LV підсилює характеристики системи розчину **Pure-Bore®** в протизабійній частині пласта, а також дозволяють одночасно контролювати еквівалентну циркуляційну щільність. Система розчину **Pure-Bore®** забезпечує високу стабільність стовбура і винос шламу в різних складних геологічних умовах.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ТРИБОТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ІНДУСТРІАЛЬНИХ ОЛИВ

*Анатолій Ранський¹, Ольга Гордієнко¹, Тарас Тітов¹,
Наталія Діденко², Олександр Гуменчук³*

¹*Вінницький національний технічний університет, 21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ranskiy@gmail.com*

²*Вінницький національний медичний університет імені М. І. Пирогова,
21018, м. Вінниця, вул. Пирогова, 56*

³*Вінницький науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України,
21021, м. Вінниця, вул. В. Порика, 8*

Раніше нами [1] були проведені ґрунтовні дослідження триботехнічних властивостей (I_g, f_{TP}) мастильних композицій на основі індустриальних олиव та органічних додатків із класу тіоамідів та їх метал-хелатів. В рамках фундаментальної залежності «структура – властивості» вперше було проведено аналіз залежності експлуатаційних характеристик мастильних композицій від складу та будови тіоамідів та координаційних сполук купруму(II) на їх основі [2]. Так, було встановлено, що структурні особливості досліджених додатків суттєво впливають на ефективність роботи вузлів тертя в режимі вибіркового перенесення [3]. В продовження цих робіт нами досліджено утворення координаційних сполук купруму(II) при активації металевих поверхонь пари тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» в присутності розширеного кола органічних додатків, які суттєво покращують протизношувальні та антифрикційні властивості мастильних композицій.

Метою дослідження було встановлення розчинення металеві міді в трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – органічний додаток – олива І-20А – сталь 45» та утворення під дією органічних додатків і механічних напружень координаційних сполук купруму(II), які суттєво покращують триботехнічні властивості мастильного середовища. Приготування мастильних композицій та методика дослідження наведені в роботі [4]

Розчинення металів під дією апротонних розчинників в парі тертя «бронза – сталь». Питанню розчинення (окиснення) металів в апротонних розчинниках в науковій літературі присвячена значна кількість робіт [5]. Так, в роботі [6] неодноразово відзначалось, що окислювальна розчинність металів, тобто прямий синтез металоорганічних і координаційних сполук, визначається як природою металу (потенціалом іонізації U , стандартним окисно-відновним потенціалом φ^0 , резонансним потенціалом I_r), так і природою органічного апротонного розчинника (дипольним моментом μ , діелектричною проникністю ε^{20} , донорним числом (DN_{SbCl_5})). В роботі [7] констатується, що швидкість окиснення металів W залежить від донорних чисел DN_{SbCl_5} органічних розчинників і має екстремальний характер, тобто має місце залежність $W = f(DN_{SbCl_5})$. Це можна пояснити їх вибірковою адсорбцією на металевих поверхнях різної природи. Так, В. П. Купріним [8] була встановлена залежність адсорбції органічних речовин (розчинників) на міді та бронзі від їх резонансного потенціалу (I_r), яка також має подібний екстремальний характер. Тобто, можна констатувати, що між донорною силою органічних розчинників (DN_{SbCl_5}) і їх резонансними потенціалами (I_r) існує прямий зв'язок, коли адсорбція органічних речовин (розчинників) на металевій поверхні, окиснення металів цієї поверхні з утворенням катіонів M^{n+} і вірогідність їх комплексоутворення в розчині є максимальною (потрійний умовний «резонанс») і, внаслідок цього, пара тертя має мінімальні значення зношування (I_g) та коефіцієнту тертя (f_{TP}) у випадку використання таких трибохімічних систем.

В зв'язку з вище зазначеним, нами була досліджена трибохімічна система «бронза БрАЖ 9-4 – органічний додаток – олива І-20А – сталь 45» на предмет утворення координаційних сполук купруму(ІІ) під дією механічного активування металевих поверхонь пари тертя та органічних додатків. Останні складали ряд сполук (табл. 1), які раніше використовувались нами виключно як органічні розчинники для переведення малорозчинних метал-хелатів купруму(ІІ) з тіоамідами різного заміщення в гомогенний розчин оливи. Так, наприклад, в роботі [9] був використаний дипропіловий естер щавлевої кислоти. Однак, в даній роботі органічні добавки (розчинники) були досліджені нами в першу чергу як хімічно активні складові, що сприяють утворенню координаційних сполук купруму(ІІ) та суттєвому покращенню триботехнічних характеристик досліджених мастильних композицій.

Таблиця 1

**Склад мастильних композицій «олива І-20А + органічний розчинник»,
їх фізичні, протизношувальні та антифрикційні властивості**

Композиція	Склад композиції			Фізичні властивості			Триботехнічні властивості	
	Органічний розчинник		Базова олива І-20А	μ , Кл·м $\times 10^{-30}$	ε^{20}	DN_{SbCl_5} , кДж/моль	I_g , мГ	$f_{тр}$
	назва	% мас.						
1	дипропіловий естер щавлевої кислоти	3,0	до 100	–	–	60,00	0,5106	0,32
2	етилацетат	3,0	до 100	6,03	18,51	71,57	0,3215	0,23
3	ТХМ	1,5	до 100	–	–	84,00	0,2128	0,19
	ДМФА	1,5						
4	ДМФА	3,0	до 100	12,70	36,7	111,33	0,0928	0,12
5	ДМСО	3,0	до 100	13,03	48,9	124,73	0,0733	0,10
6	І-20А	100	–	–	–	–	0,6004	0,42

Примітка. Дослідження триботехнічних властивостей мастильних композицій 1–5 проводили при контактному навантаженні 8,0 МПа в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» за температури 25 °С протягом 3 годин.

Наведені в табл. 1 дані показують, що кращі експлуатаційні характеристики (I_g , $f_{тр}$) мають мастильні композиції, до складу яких входили органічні добавки з високими значеннями електронодонорної активності (DN_{SbCl_5}). Так, додавання до ДМФА ($DN_{SbCl_5} = 111,3$ кДж/моль, комп. 4) такої ж кількості тетрахлорметану ($DN_{SbCl_5} = 0,0$ кДж/моль, комп. 3) приводить до зменшення загального значення DN_{SbCl_5} системи та до суттєвого погіршення триботехнічних характеристик I_g та $f_{тр}$, відповідно, в 2,3 та 1,6 рази. Слід відмітити, що додаткове розбавлення ДМФА на 50 % тетрахлорметаном ($DN_{SbCl_5} = 0$ кДж/моль) знижує загальне значення дононої активності ($DN_{SbCl_5} = 84,4$ кДж/моль) та збільшує зношування в 1,6 рази порівняно з «чистим» ДМФА, що ще раз підтверджує важливу роль апротонних розчинників та їх донону активність при розчиненні (окисненні) металів. Тобто, швидкість окиснення металеві міді, яка входить до складу бронзи БрАЖ 9-4, визначається як електронодонорною активністю органічних додатків $W = f(DN_{SbCl_5})$, так і їх вибірковою адсорбцією (резонансними потенціалами) на бронзовій поверхні $W = f(I_r)$ [8].

Дослідження протизношувальних та антифрикційних властивостей пари тертя «бронза – сталь» в присутності органічних додатків.

Відомо [5, 9], що в парі тертя «бронза – сталь» механічний вплив тертя приводить не лише до зношування її поверхонь, а і за наявності в мастильному середовищі

комплексоутворюючих реагентів – до утворення різних за складом та своєю будовою металокомплексних сполук. Вперше це явище було зафіксовано в парі тертя «мідний сплав – сталь» в гліцерині, де останній, окиснюючись, як ліганд, утворював складні металокомплексні сполуки. Наступними наполегливими дослідженнями цієї пари тертя в присутності N-, O-вмісних органічних лігандів було підтверджено утворення координаційних сполук купруму(II), наявність яких суттєво покращувала триботехнічні властивості мастильних композицій [5]. Тобто зменшення зношування (I_g) та коефіцієнту тертя ($f_{тр}$) однозначно пов'язували з окисненням металів пари тертя в мастильному середовищі та утворенням їх координаційних сполук.

Отримані нами результати досліджень протизношувальних і антифрикційних властивостей мастильних композицій 1–5 (табл. 1) в широкому діапазоні контактних навантажень наведено, відповідно, в табл. 2, 3 і подані графічно на рис. 1. Дані, що наведені на рис. 1а свідчать про те, що в діапазоні контактних навантажень 4–24 МПа мастильні композиції, до складу яких входять органічні розчинники з високими значеннями донорних чисел DN_{SbCl_5} (композиції 4, 5), мають в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» найкращі протизношувальні властивості, що однозначно вказує на вирішальну роль донорної активності органічних апротонних розчинників при окисненні міді в складі бронзи. Визначальний вплив донорної активності органічних розчинників в складі мастильних композицій на зменшення зношування залишається без змін незалежно від контактного навантаження (4–24 МПа) в дослідженій парі тертя.

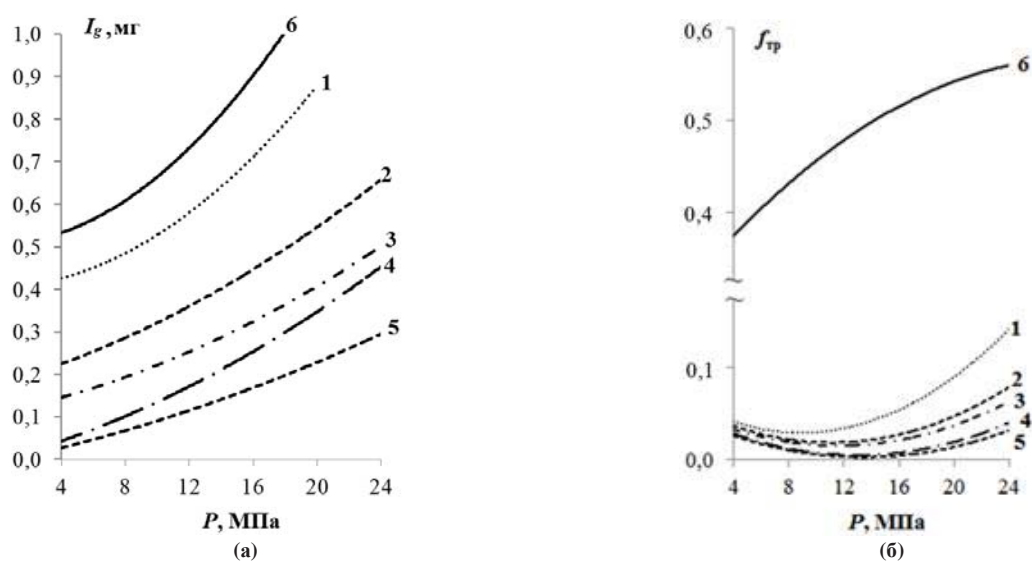


Рис. 1. Залежність зношування (а) та коефіцієнту тертя (б) від контактного навантаження в парі тертя «бронза БрАЖ 9-4 – сталь 45» з мастильною композицією «олива I-20A + органічний розчинник» ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3,00\text{ год}$):
1 – дипропіловий естер щавлевої кислоти, 2 – етилацетат, 3 – ТХМ : ДМФА = 1 : 1;
4 – ДМФА; 5 – ДМСО; 6 – «чиста» олива I-20A

Встановлена також подібна залежність зменшення коефіцієнту тертя від збільшення донорної активності органічних апротонних розчинників в діапазоні навантажень 4–24 МПа для досліджених мастильних композицій (рис. 1б). Слід відмітити суттєво менший діапазон зміни значень коефіцієнту тертя в означеному діапазоні контактних навантажень. Очевидно, що це пов'язано з іншим механізмом антифрикційної дії складових композицій 1–5 порівняно з механізмом протизношувальної дії цих же розчинників.

Таблиця 2

Протизношувальні властивості мастильних композицій «олива І-20А + органічний розчинник» при різних контактних навантаженнях

Композиція	Зношування зразка I_g , мг, при контактному тиску P_k , МПа					
	4	8	12	16	20	24
1	0,4134	0,5106	0,5747	0,6933	0,8892	–
2	0,2200	0,2856	0,3805	0,4301	0,5408	0,6647
3	0,1402	0,2008	0,2567	0,3200	0,4001	0,5066
4	0,0433	0,0928	0,1867	0,2534	0,3332	0,4607
5	0,0267	0,0733	0,1005	0,1800	0,2267	0,2940
6	0,6003	0,6004	0,7406	0,9002	–	–

Таблиця 3

Антифрикційні властивості мастильних композицій «олива І-20А + органічний розчинник» при різних контактних навантаженнях

Композиція	Коефіцієнт тертя $f_{тр}$ при контактному тиску P_k , МПа					
	4	8	12	16	20	24
1	0,41	0,32	0,33	0,51	0,96	1,41
2	0,37	0,23	0,19	0,27	0,48	0,80
3	0,34	0,19	0,15	0,21	0,40	0,63
4	0,29	0,12	0,06	0,08	0,19	0,41
5	0,27	0,10	0,03	0,05	0,15	0,32
6	0,38	0,42	0,49	0,52	0,52	0,56

Таким чином, підсумовуючи вище наведене, можна зробити наступні узагальнення та висновки:

– органічні добавки, як потенційні комплексо́ни, приймають активну участь в формуванні граничного поверхневого шару пари тертя «бронза – сталь» та впливають на її триботехнічні властивості;

– суттєве покращення триботехнічних властивостей ($I_g, f_{тр}$) пари тертя «бронза – сталь» на базі індустріальних олів визначається утворенням координаційних сполук купруму(II) з потенційними комплексонами або їх модифікованими (видозміненими) хімічними формами;

– активування металевих поверхонь пари тертя «бронза – сталь» при граничних навантаженнях $P_k = 8\text{--}16$ МПа відповідає мінімальним значенням I_g та $f_{тр}$ та оптимальним умовам утворення відповідних хелатів купруму(II) в середовищі індустріальних олів;

– в трибохімічній системі «бронза БрАЖ 9-4 – органічний додаток – олива І-20А – сталь 45» досліджено вплив органічних добавок на триботехнічні характеристики мастильних композицій. Встановлено, що кращі протизношувальні та антифрикційні властивості відповідають мастильним композиціям, до складу яких входять органічні добавки з високими значеннями електронодонорної активності (DN_{SbCl_5}).

– суттєве покращення триботехнічних характеристик мастильних композицій, до складу яких входять органічні добавки, порівняно з «чистою» оливою І-20А, залежить як від електронодонорної (DN_{SbCl_5}), так і від адсорбційної (I_r) активності досліджених органічних добавок.

В роботі досліджена трибохімічна система «бронза БрАЖ 9-4 – органічний додаток – олива І-20А – сталь 45» на предмет утворення координаційних сполук купруму(II) під дією механічного активування металевих поверхонь пари тертя та органічних добавок. Встановлено, що кращі протизношувальні та антифрикційні властивості відповідають мастильним композиціям, до складу яких входять органічні добавки з високими значеннями електронодонорної активності (DN_{SbCl_5}).

- [1] Ранський А. П., Бойченко С. В., Гордієнко О. А. *та ін.*: Композиційні мастильні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез. Дослідження. Використання : монографія. ВНТУ, Вінниця, 2012.
- [2] Ранський А. П.: Координаційні сполуки деяких 3d-металів з ароматичними та гетероциклічними тіоамідами : дис. докт. хім. наук : 02.00.01. Дніпропетровськ, 2003.
- [3] Ранський А. П., Діденко Н. О., Тітов Т. С., Безвозюк І. І.: Наукові праці Вінницького національного технічного університету, 2010, 4. <https://praci.vntu.edu.ua/index.php/praci/article/view/230/228>.
- [4] Гордієнко О. А., Тітов Т. С., Ранський А. П., Диха О. В.: Проблеми трибології, 2017, 2, 43.
- [5] Скопенко В. В., Гарновский А. Д., Кокозей В. Н. *и др.*: Прямой синтез координационных соединений. Вентури, К., 1997.
- [6] Масленников С. В.: Окисление металлов органическими соединениями в апротонных растворителях : дис. докт. хім. наук : 02.00.08, 02.00.04. Нижний Новгород, 2005.
- [7] Масленников С. В., Спирина И. В., Пискунов А. В., Масленникова С. Н.: Журнал общей химии, 2001, 71, 1837.
- [8] Куприн В. П.: Избирательная адсорбция органических веществ на металлах и подготовка поверхности перед нанесением покрытий : дис. докт. хім. наук : 02.00.05. Днепропетровск, 1993.
- [9] Бовыкин Б. А., Плошенко И. Г., Ранский А. П. *и др.*: А. с. 1409643 А1 СССР, опубл. 15.07.1988.

АГРЕГАЦІЯ АСФАЛЬТЕНІВ У НАФТОВИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ

Костянтин Замікула, Олена Тертишина, Олег Тертишиний
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна 8, Дніпро, Україна; ughtu@dicht.dp.ua)

Асфальтени, як найбільш полярна складова нафти, виявляють значну поверхневу активність. Точні і експресні методики визначення початку випадання асфальтенів сприятимуть вирішенню завдання прогнозування фазової поведінки асфальтенів, що дозволить мінімізувати витрати по ліквідації наслідків утворення асфальтенових відкладів на етапах транспортування та зберігання нафти.

Асфальтени існують у формі індивідуальних молекул тільки при малих концентраціях нижче 100 мг/л. У міру збільшення концентрації молекули агрегують. В області концентрацій 100-5000 мг/л асфальтени представляють собою наноагрегати з 8-10 молекул. При концентраціях вище 5000 мг/л утворюються кластери наноагрегатів. Ці кластери можуть перебувати в стабільній колоїдній суспензії, поки концентрація асфальтенів не досягне 50000 мг/л.

Мета дослідження – встановлення закономірностей агрегації асфальтенів в нафтових дисперсних системах.

Об'єкти дослідження : асфальтени нафти типу BLEND, модельні нафтові суміші.

Основна задача дослідження – оцінка складу сольватних оболонки середньостатистичних агрегатів асфальтенів при визначеній концентрації в модельних нафтових системах в момент втрати агрегативної стійкості.

Асфальтени, які використовувались для формування модельних нафтових систем, виділяли з нафти типу BLEND за схемою рис.1. Модельні нафтові системи представляли собою розчини асфальтенів в толуолі у визначеному співвідношенні.



Рис. 1. Процедура виділення асфальтенів

Модельні нафтові системи представляли собою розчини асфальтенів в толуолі у визначеному співвідношенні. Наважку асфальтенів розчиняли у відповідній кількості

толуолу при кімнатній температурі та перемішували. Приготовлені розчини витримували в щільно закритому посуді, щоб уникнути випаровування толуолу протягом 12 годин до повного розчинення наважки. В процесі титрування фіксували кількість осадника, необхідне для ініціації випадання асфальтенів з розчинів заданих концентрацій. В якості осадника були обрані н-гептан і н-гексан (щоб уникнути помилок, викликаних випаровуванням, що більш імовірно в разі пентану). 10 мл розчину асфальтенів поміщали в колбу, далі, зі швидкістю 0,2 мл/хв додавали порції осаджувача при постійному перемішуванні. Швидкості етапів експерименту були підібрані на підставі рекомендацій ASTM D6703-01 процедури визначення початкової точки флокуляції асфальтенів в розчині.

Початок флокуляції асфальтенів (точка «онсет») визначали по мінімальній кількості алкана-осадника, необхідної для початку осадження асфальтенів в розчині толуолу. Вимірювання проводили реєстрацією оптичної густини на приборі КФК-3 при фіксованих довжинах хвиль: 700 нм, 740 нм, 750 нм. Титрування розчину асфальтенів в толуолі в концентрації 2 г/л проводили н-гептаном.

Мінімум оптичної густини виявився при довжині хвилі 750 нм. Цю довжина хвилі було обрано для подальших експериментів. Чисельно точку «онсет» характеризували молярною часткою толуолу в такій суміші: за формулою

$$\frac{X_T}{X_T + X_P} = \dots$$

де X_T і X_P – кількість молей толуолу і гептану, відповідно.

За результатами вимірювань (рис. 2) початок флокуляції настав при молярній частці толуолу $\gamma = 0,413$.

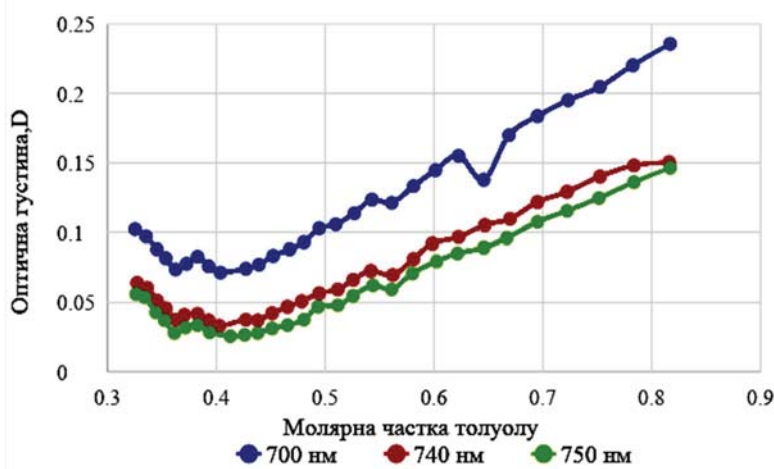


Рис. 2. Криві оптичної густини на різних довжинах хвиль при титруванні асфальтенів в розчині толуолу при концентрації 2 г/л н-гептаном

На рисунку 3 представлені результати вимірювання оптичної густини при довжині хвилі 750 нм при титруванні алканами для толуольних розчинів асфальтенів в діапазоні концентрацій 2-15 г/л.

По мірі зростання концентрації асфальтенів в толуолі зменшується кількість осадника, необхідного для початку процесу їх випадіння. При малих концентраціях, асфальтени ефективно розчинені в толуолі, і великі кількості осадника необхідні для початку процесу агрегації. При великих концентраціях, осадника потрібно значно менше.

Для розрахунку і оцінки складу сольватних оболонок агрегатів асфальтенів в момент втрати агрегативної стійкості при даній концентрації у дослідних нафтових системах була прийнята математична модель.

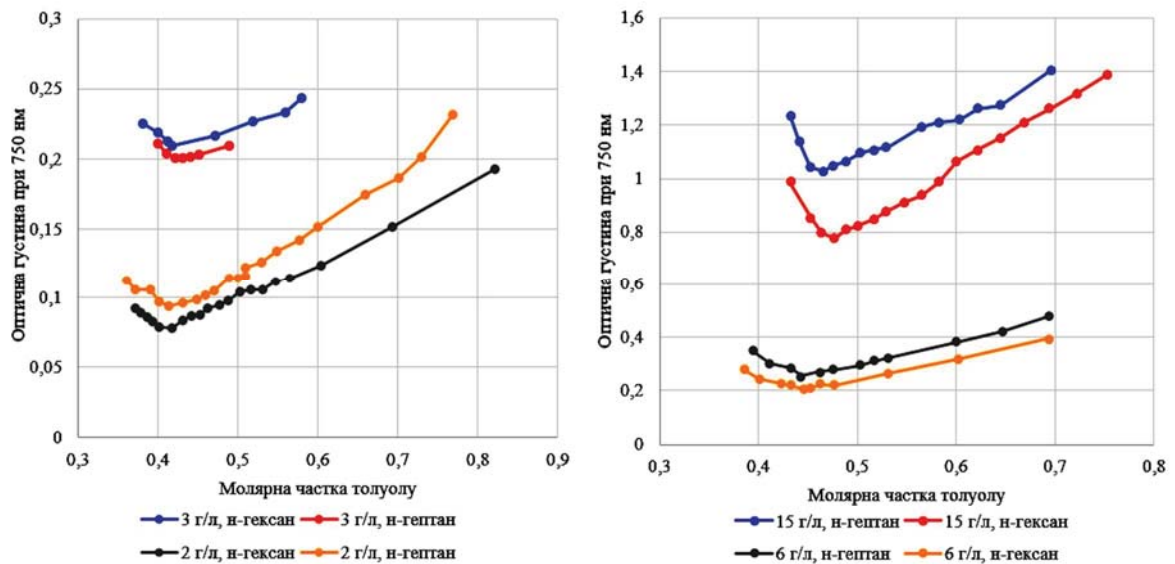


Рис. 3. Оптична густина на довжині хвилі 750 нм розчинів асфальтенів в толуолі в діапазоні концентрацій 2-15 г/л при титруванні гептаном і гексаном

Для дослідження впливу числа С-атомів в насиченому розчині вуглеводні-осадник на значення початку випадіння провели вимірювання концентраційної залежності точок «онсет» при використанні двох типів осадників н-гексану і н-гептану. Результати експерименту представлені на рис. 4.

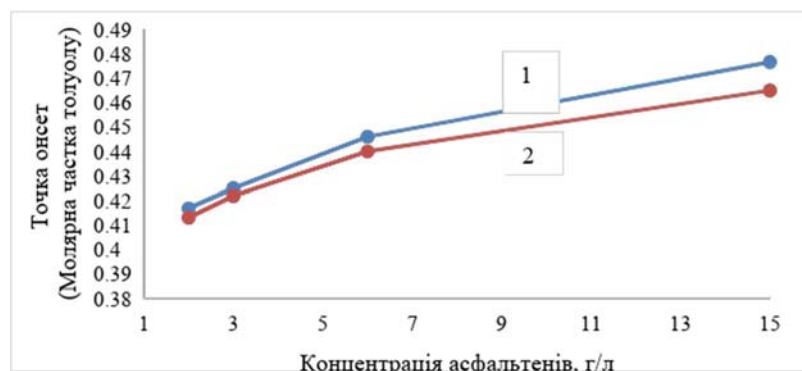


Рис.4. Концентраційна залежність початку флокуляції асфальтенів в толуолі при дії осадників: 1 – н-гексан; 2 – н-гептан

Для асфальтенів даного типу, титрування н-гептаном призводить до затримки точки «онсет», порівняно з гексаном. Значення початку флокуляції, отримані оптичним методом, вказують на те, що н-алкани з малою кількістю атомів карбону (шість) призводять до відносно "швидкого" онсет.

Для модельної нафтової системи, що складається з молекул асфальтенів (А), розчинника – толуолу (Т) і осадника – н-гептану або н-гексану (Р), визначали розподіл ймовірностей перебування молекул толуолу ($U = 0$) у нульовому наблизенні, тобто енергіями взаємодії А-Т А-Р і Т-Р нехтували, а молекули А, Т, Р, представляли як тверді невзаємодіючі сфери, в сольватній оболонці при різних значеннях мольної частки толуолу в розчині, які виражали наступною формулою:

$$y = \frac{Z_T}{Z_T + Z_A}$$

де y – молярна частка толуолу, $(1-y)$ – молярна частка осадника, Z – кількість молекул в сольватній оболонці асфальтену, Z_T – кількість молекул толуолу в сольватній оболонці асфальтену.

Наступне наближення полягало у врахуванні енергії взаємодії розчиненої речовини з молекулами розчинника U, що характеризує різницю енергії зв'язку між молекулою асфальтена А з молекулами бінарного розчинника Р і Т до енергії теплового руху kT .

де U_{AT} – енергія взаємодії асфальтен-толуол; U_{AP} – енергія взаємодії асфальтен-гептан; k_B – постійна Больцмана; T – температура, К.

На основі закону розподілу Гіббса користувались наступною формулою:

$$\Phi(Z_T, Z) = C_Z^{Z_T} \cdot \left[\frac{X_T \exp\left(-\frac{U_{AT}}{k_B T}\right) dV}{X_T \exp\left(-\frac{U_{AT}}{k_B T}\right) dV + X_P \exp\left(-\frac{U_{AP}}{k_B T}\right) dV} \right]^{Z_T} \cdot \left[\frac{X_P \exp\left(-\frac{U_{AP}}{k_B T}\right) dV}{X_T \exp\left(-\frac{U_{AT}}{k_B T}\right) dV + X_P \exp\left(-\frac{U_{AP}}{k_B T}\right) dV} \right]^{Z_P},$$

де X_T , X_P – молярні частки толуолу, гептана.

При фіксованому значенні U для розчинів різного молярного складу число молекул осадника в сольватній оболонці ($Z-Z_T$) приймає ряд значень. Результат відображає схильність асфальтенів оточувати себе сольватною оболонкою, що складається з молекул толуолу.

Для розрахунку енергії взаємодії U трьохкомпонентної системи використовували параметр розчинності. Розрахункова формула мала вигляд:

$$U = \frac{U_{AA}^{1/2} (\delta_T \cdot V_{Tm}^{1/2} - \delta_P \cdot V_{Pm}^{1/2})}{k_B T}$$

де δ_T та δ_P – параметри розчинності толуолу і осадника, $(\text{МДж/м}^3)^{0,5}$; V_{Tm} та V_{Pm} – молярні об'єми толуолу і осадника, $\text{см}^3/\text{моль}$.

Для систем з гептаном і з гексаном, на підставі розрахованих U, були складені енергетичні карти, що відображають максимальну ймовірність композиції сольватної оболонки асфальтену в суміші із заданим складом γ . В момент втрати стійкості, при титруванні гептаном, сольватна оболонка даного агрегату буде складатися на 57,8% з молекул гептану, а решта посадочних місць будуть зайняті толуолом. У разі титрування гексаном, для втрати агрегатом його стійкості, сольватній оболонці буде досить на 38,3% складатися з молекул осадника.

Таким чином, використовуючи експериментальні значення γ в момент втрати агрегативної стабільності при заданій концентрації, можна визначати склад сольватних оболонок асфальтенових агрегатів. З моменту досягнення сольватними оболонками агрегатів такого критичного складу, коли колоїдний розчин асфальтенів втрачає стійкість, і енергетично вигідним стає об'єднання двох нестабільних агрегатів.

В результаті асоціації двох агрегатів з радіусами R_A і координаційними числами Z_1 утворюється асоційований асфальтеновий агрегат з координаційним числом Z_2 і радіусом R_{DA} .

Координаційне число Z_1 для середнього агрегату асфальтену при концентрації 2 г/л склало 107. При збільшенні частки осадника Р в системі, сольватна оболонка такого агрегату буде втрачати молекули толуолу Т. Координаційне число Z_2 для асоційованого агрегату асфальтену склало 159, що на 55 молекул менше сумарної кількості посадкових місць двох окремих агрегатів, які втратили стійкість ($159 < (107 \cdot 2)$).

Таким чином, для реалізації прагнення агрегатів асфальтенів містити в сольватній оболонці переважно молекули розчинника Т система реорганізується, і стає вигідним процес асоціації найближчих агрегатів.

СУЧАСНІ СПОСОБИ ЗАПОБІГАННЯ ВТРАТАМ БЕНЗИНІВ. ЕКОЛОГІЧНИЙ АСПЕКТ

Лариса Черняк

*Національний авіаційний університет, пр. Космонавта Комарова, 1, м. Київ,
specially@ukr.net*

Цивільна авіація на сучасному етапі розвитку суспільства є галуззю, що стрімко розвивається, що відповідно призводить до зростання кількості палив використовуються. Тому, актуальності набувають питання раціонального використання та визначення рівня небезпеки об'єктів служб паливно-мастильних матеріалів (ПММ). Адже вони є одним із основних джерел викидів та втрат вуглеводневої пари нафтопродуктів на території сучасних аеропортів.

Збиток, що наноситься цими втратами, складається не тільки в зменшенні паливних ресурсів і вартості продуктів, що втрачаються, але й у негативних екологічних наслідках, що є результатом забруднення навколишнього середовища нафтопродуктами. Зменшення кількості втрат нафтопродуктів має не тільки економічний ефект, але і є життєво важливим для забезпечення екологічної безпеки об'єктів служби ПММ аеропортів.

Метою дослідження була оцінка кількісних втрат бензину з паливного резервуару для зберігання нафтопродуктів на складах ПММ із застосуванням сучасної комп'ютерної системи моніторингу фактичних втрат.

Як відомо основними джерелами втрат палив на складах ПММ аеропортів є [1]:

- резервуари з нафтопродуктами (випаровування нафтопродуктів – «великі і малі дихання»);
- об'єкти очисних споруд (випаровування нафтопродуктів і скидання залишків (після очистки) в систему каналізації);
- аварійні і ненавмисні розливи нафтопродуктів на території;
- герметичність технологічного устаткування і комунікацій;
- відходи при очищенні резервуарів.

Серед усіх видів втрат нафтопродуктів в аеропортах, найбільшого значення набувають втрати бензинів від випаровування. Тому, визначення фактичних значень цих втрат дасть можливість ефективно підібрати засоби для їх зменшення.

Для встановлення кількісних характеристик викидів вуглеводневої пари на складах ПММ розрахунки фактичних втрат було виконано саме для автомобільного бензину марки А-95 для складу ПММ, що містить чотири резервуари РВС – 5000м³, які призначені для прийому, зберігання та видачі палив для заправлення транспортних засобів. Розрахунки виконувались за допомогою спеціальної програми, розробленої представниками хімотологічної наукової школи НАУ.

Аналізуючи отримані результати ми бачимо підтвердження того, що фактична кількість викидів вуглеводневої пари нафтопродуктів, у першу чергу залежить від ступеня заповнення резервуарних ємкостей, тобто від їх раціонального використання (рис. 1-3).

А також від кількості операцій приймання-видачі бензину (рис. 4-5). Тобто від кількості «великих дихань резервуарної ємкості». А сумарні фактичні втрати з резервуарної ємкості з паливом залежать і від терміну зберігання палива у резервуарах і від кількості операцій з паливом (рис. 6).

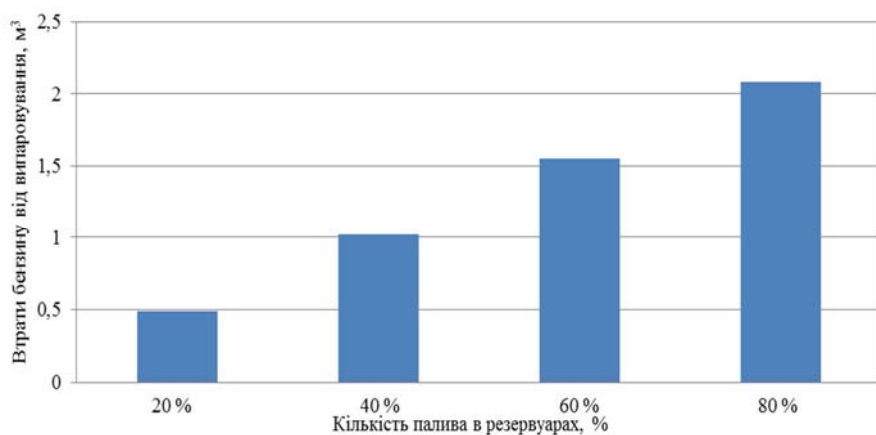


Рис. 1. Втрати бензину від «великих дихань» під час зберігання 1 місяць

Отримані результати розрахунків фактичних втрат бензину підтвердили, що втрати у разі «великих дихань» зростають під час великої кількості циклів «приймання – видача» палив з резервуарів. Як видно з рис. 1. під час зберігання палива протягом 1 місяця без операцій «приймання – видача» втрати будуть, але не такі значні.

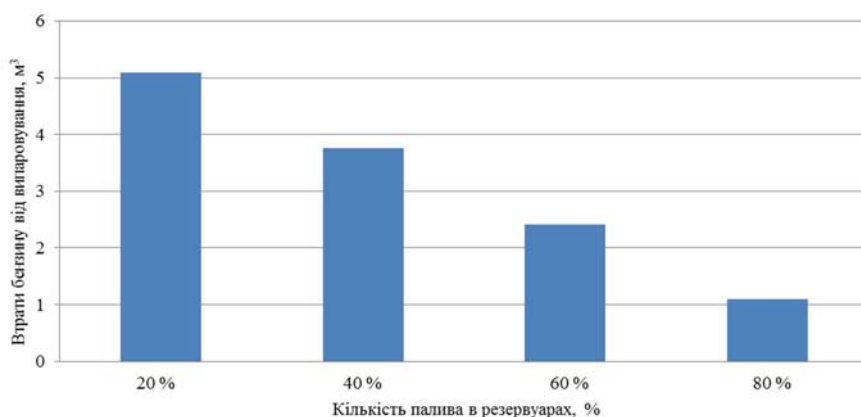


Рис. 2. Втрати бензину від «малих дихань» під час зберігання на протязі 1 місяця

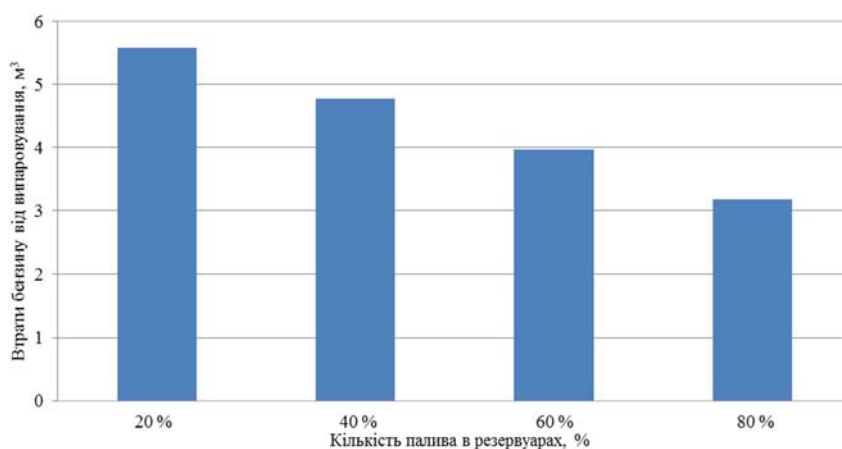


Рис. 3 Сумарні втрати бензину під час зберігання на протязі 1 місяця

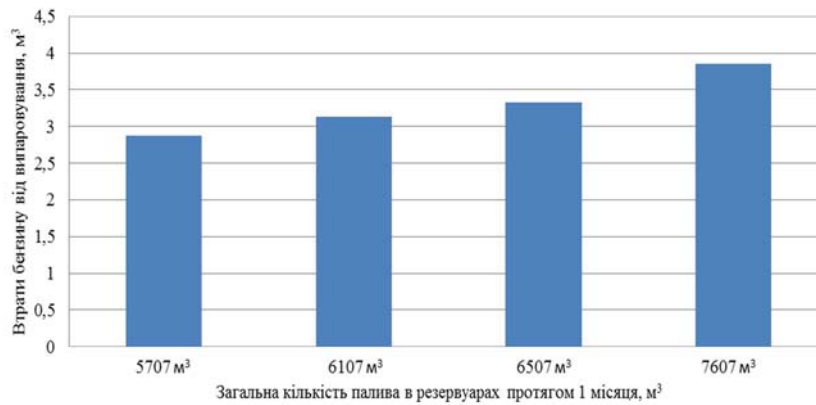


Рис. 4 Втрати бензину під час операцій «приймання – видача» палива протягом 1 місяця

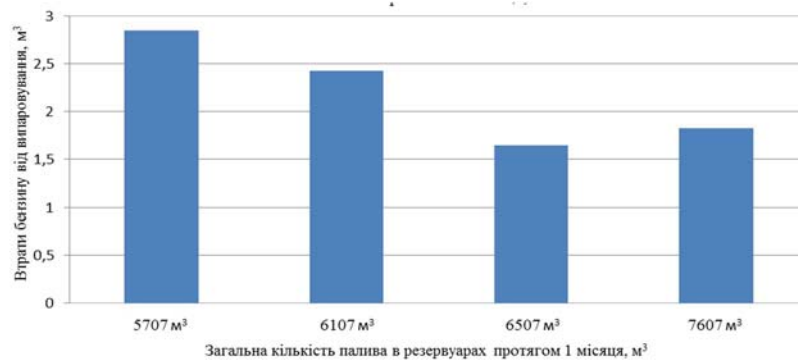


Рис. 5. Втрати бензину під час операцій «приймання – видача палива» протягом 1 місяця

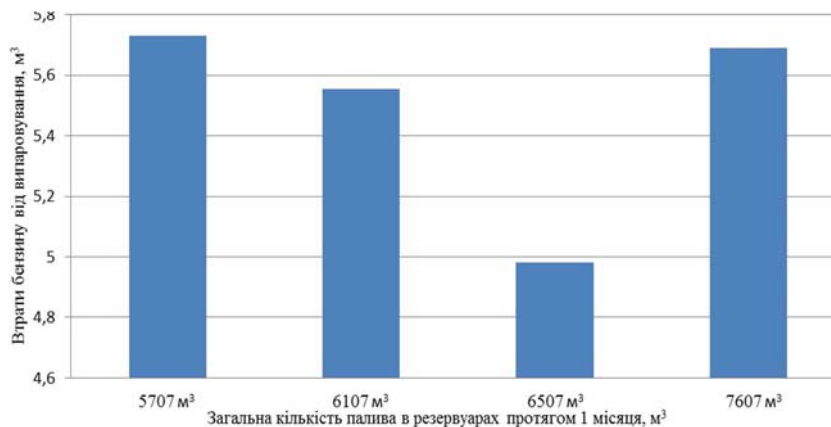


Рис. 6. Загальні втрати бензину під час операцій «приймання – видача палива» протягом 1 місяця

Отже, бачимо, що інтенсивність втрат від випаровування при зберіганні світлик нафтопродуктів визначається як зовнішніми, так і внутрішніми факторами. До перших відноситься тиск і температура навколишнього середовища, до других – фракційний склад палив, що визначає тиск їх насичених парів [1-2].

Результатом впливу даних факторів є підвищення рівня екологічної та пожежної небезпеки резервуару зі збільшенням зони загазованості резервуару, що було підтверджено у результаті розрахунків, що були отримані з використанням даних щодо фактичних втрат бензину з резервуарних ємкостей (рис. 7).

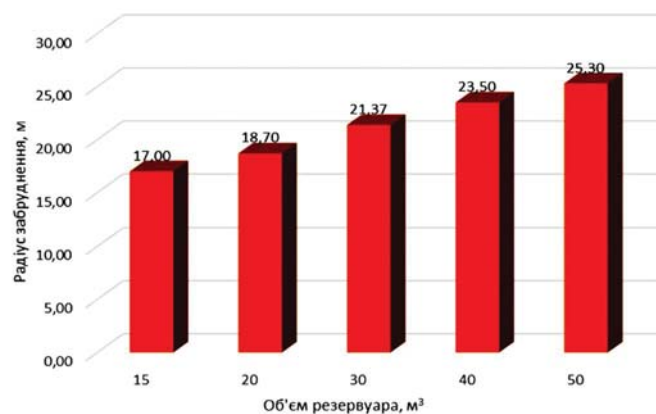


Рис. 7. Радіус зони загазованості влітку в залежності від об'єму резервуара

Як бачимо, розміри зони загазованості резервуару з автомобільним бензином зростають з підвищенням температури. Наслідком цього є зміна вуглеводневого складу палива, що зберігається та його експлуатаційних характеристик, а також підвищення рівня пожежної та екологічної небезпеки складу ПММ аеропорту. Отже, можемо зробити висновок про те, що втрати від випаровування – це важлива еколого-енергетична проблема об'єктів сфери нафтопродуктозабезпечення, що вимагає вирішення. Тому, під час зберігання автомобільного бензину, з метою зменшення техногенного навантаження на навколишнє середовище, необхідно застосовувати сучасні вискоефективні засоби запобігання втратам від випаровування, з урахуванням фактичних втрат бензинів від випаровування на кожному конкретному об'єкті сфери нафтопродуктозабезпечення. Основними засобами, що можуть бути використані, є:

- Оснащення резервуарів з бензинами, що мають велику оборотність понтонами та плаваючими ківлями (ефективність 80 – 90%);
- Обладнання резервуарів зі бензинами дисками-відбивачами (20 – 30%);
- Герметизація резервуарів і дихальної арматури, своєчасний профілактичний ремонт трубопроводів і запірної арматури (30 – 50%);
- Фарбування зовнішньої поверхні резервуарів покриттями з низьким коефіцієнтом випромінювання (ϵ 27 – 45);
- Нижній налив в автоцистерни і автоматизація процесу наливу (до 70%);
- Герметизація наливу в транспортні засоби з використанням установок уловлювання та рекуперації вуглеводневої пари палив (80 – 90%).

Та задля ефективного вирішення проблеми викидів вуглеводневої пари палив на об'єкта сфери нафтопродуктозабезпечення, добре відомий хімотологічний трикутник з вершинами «паливно-мастильні матеріали», «експлуатація», «техніка», повинен видозмінитися в квадрат (ромб) з новою вершиною «екологічні проблеми» [3], або в об'ємну фігуру – піраміду з рівнобічним трикутником в основі.

Література

- [1] Запорожець О. І. Транспортна екологія. Навчальний посібник / О. І. Запорожець, С. В. Бойченко, О. Л. Матвеева, С. Й. Шаманський, Т. І. Дмитруха, С. М. Маджд. – К.: Видавництво «Центр учбової літератури», 2017. – 508 с.
- [2] Бойченко С. В. Предотвращение естественных потерь нефтепродуктов при хранении / С. В. Бойченко // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. - № 4. – с. 25 – 28.
- [3] Смазочные материалы в техносфере и биосфере: экологический аспект: [монография] / А. Ю. Евдокимов, И. Г. Фукс, И. А. Любинин. – К. : Атика-Н, 2012. – 292 с.

ХІНГІДРОННИЙ МЕТОД ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ. ВИБІР МАСООБМІННОГО ОБЛАДНАННЯ

Андрій Слюзар, Ярослав Калимон, Зеновій Знак, Роксоляна Буклів, Марія Бортник
Національний університет «Львівська політехніка», вул.С.Бандери,12, м. Львів, Україна,
[savasl2000@yahoo.com](mailto:savas12000@yahoo.com)

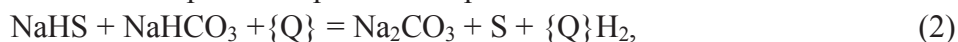
Описано технологічну схему хінгідронного методу очищення газів від сірководню. На основі розрахунку коефіцієнтів масовіддачі для процесів хемосорбції сірководню і кисню поглинальним розчином за різних початкових умов запропоновано масообмінне обладнання.

У світовій практиці для очищення природних і технологічних газів від сірководню широко використовують методи рідинно-фазового окиснення сірководню з одержанням сірки [1]. В Україні промислове застосування має тільки арсено-содовий метод для очищення коксового газу на деяких коксохімічних підприємствах. Хінгідронний метод очищення газів від сірководню мав промислове застосування для очищення вентиляційних газів від сірководню на гірничо-хімічних підприємствах з одержання сірки [2,3]. Метод проходить випробування для очищення вуглеводневих (паливних) газів.

Технологічна схема хінгідронного, як інших рідинно-окисних методів очищення вуглеводневих газів від сірководню включає 2 основні апарати – абсорбер і регенератор [3]. В абсорбері відбувається хемосорбція сірководню з газів лужним поглинальним розчином



В абсорбері, частково або повністю, відбувається також окиснення хемосорбованого сірководню хінгідронним каталізатором з одержанням сірки



де $\{\text{Q}\}$, $\{\text{Q}\}\text{H}_2$ – відповідно окисна і відновна форма хінгідронного каталізатора, відповідно.

У регенераторі здійснюють регенерацію поглинального розчину, тобто окиснення відновної форми хінгідронного каталізатора до окисної киснем повітря



Якщо в абсорбері відбувається часткове окиснення хемосорбованого сірководню каталізатором, то його завершення відбувається в регенераторі під час хінонооберту - багаторазового переходу каталізатора з окисної (хіноної) форми у відновну (гідрохінону). Після відділення утвореної дрібнодисперсної (1...10 мкм) сірки регенований поглинальний розчин повертають на стадію хемосорбції сірководню.

У промислових процесах очищення газів від сірководню рідинно-окисними методами використовують різну масообмінну апаратуру [1]. Спільним є те, що для належного функціонування апаратури в процесах з утворенням дрібнодисперсної сірки є необхідність уникнення процесів її налипання і забивання комунікацій. Очевидно, що такі процеси більш ймовірні у абсорберах з насадками і тарілками з переливом.

У більшості методів для регенерації розчинів киснем повітря використовують пустотілі колони або ємності, які заповнені розчином, через який барботує повітря і флотує сірку. Для абсорбції сірководню поглинальним розчином використовують масообмінну апаратуру різних типів. Так, у широко розповсюдженому процесі LO-CAT з окисником на основі хелатних комплексів Феруму для очищення газів за низького тиску використовують пристрій Вентурі і барботажний абсорбер. У методі Giammarco-Vetrocoke з окисником на основі сполук Арсену використовують колонний розпилюючий абсорбер. У методах Pegoх і

Takahax, з окисниками на основі хінонних сполук, використовують насадкові абсорбери, а у процесі Stretford – барботажні колони з провальними тарілками [1].

Як відомо [1,3], поглинання сірководню з газів лужними розчинами – це хемосорбційний процес з швидкою хімічною реакцією і для низькоконцентрованих за сірководнем газів контролюється опором газової фази. Регенерація окисника киснем повітря є також хемосорбційним процесом, на першій стадії якого відбувається абсорбція кисню з повітря поглинальним розчином, а на другій - окиснення відновної форми каталізатора абсорбованим киснем. Основним опором процесу абсорбції кисню повітря водними розчинами є опір зі сторони рідинної плівки.

Очевидно, що залежно від типу і концентрації окисника-каталізатора, концентрацій інших компонентів поглинального розчину, гідродинамічних умов, концентрацій сірководню в газі, тиску, температури тощо швидкість цих стадій для двох хемосорбційних процесів є різною і це впливає на вибір масообмінної апаратури процесів.

У хінгідронному методі, залежно від рекомендованих схем очищення газів, поглинальний розчин може містити різні концентрації компонентів, кг/м³: хінгідрону – 5...15, Na₂CO₃ – 10...40 і Na₂S₂O₃ – 200...350. Розчин із високою концентрацією натрію карбонату має вищу поглинальну здатність і може використовуватись, наприклад, для очищення газів під тиском, а висока концентрація натрію тіосульфату в розчині створює передумови ефективного використання відпрацьованого розчину для виробництва полімерної сірки [2,3]. Очевидно, що збільшення концентрації компонентів поглинального розчину, змінить його фізико-хімічні властивості і впливатиме на коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі, а збільшення тиску газу впливатиме на коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі і коефіцієнт розподілу, що разом вноситиме корективи у вибір масообмінних апаратів.

Для обґрунтування вибору масообмінної апаратури стадій хемосорбції сірководню і кисню поглинальним розчином у хінгідронному методі очищення газів нами розраховано коефіцієнти масовіддачі в рідинній і газовій фазах при використанні поглинального розчину з різними концентраціями компонентів в основних типах абсорберів за таких вихідних даних: продуктивності за газами - 100000 м³/год, вміст H₂S у природному газі - 0,17 % об.

Коефіцієнти масовіддачі в газовій (β_g) і рідинній (β_p) фазах пов'язані з фізико-хімічними властивостями розчину та гідродинамічними умовами в масообмінних апаратах співвідношеннями між критеріями подібності процесів масопередачі [4,5]

$$Nu' = A \cdot Re^m \cdot (Pr')^n \quad (4)$$

де Nu' , Re , Pr' - критерії Нусельда, Рейнольдса і Прандтля, відповідно, $Nu' = \beta \cdot d/D$; $Re = \omega d/\nu$, $Pr' = \nu/D$; β - коефіцієнт масовіддачі, м/с; A , m і n - коефіцієнти; d – визначальний діаметр, м; D – коефіцієнт дифузії, м²/с; ω - швидкість потоку, м/с; ν - кінематична в'язкість, м²/с.

Для більшості промислових масообмінних апаратів та основних міжфазних систем коефіцієнти A , m і n є визначені [4]. Рекомендовані коефіцієнти в рівнянні (4) для кожного типу апаратів, які використовувались нами у розрахунках, зведені у таблицю.

Рекомендовані коефіцієнти критеріальних рівнянь процесів масопередачі

Тип абсорбера	Газова фаза			Рідинна фаза		
	A	M	N	A	M	N
Насадковий	0,4	0,67	0,33	0,002	0,77	0,5
Барботажний	$0,12(d/4)^{0,5}$	0,7	0,5	$1,2(d/4)^{0,5}$	0,7	0,5
Диспергуючий	0,01	0,72	0,33	0,38	0,41	0,5

Хемосорбція сірководню з газів хінгідронним поглинальним розчином

Вплив концентрації компонентів поглинального розчину. Цей параметр, як і температура, впливають на коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі через зміну коефіцієнту дифузії. Розрахунки показують, що, наприклад, для насадкового абсорбера, заповненого кільцями Рапіга $50 \times 50 \times 5$ внавал, коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі за температури 308 К, тиску 0,1 МПа для розчину з концентраціями хінгідрону – 5 кг/м^3 , натрію карбонату – 10 кг/м^3 і натрію тіосульфату - 200 кг/м^3 (скорочено 5-10-200) рівний $3,45 \times 10^{-5} \text{ м/с}$, а при збільшенні концентрації натрію тіосульфату в 1,5 рази, зменшується майже в 2 рази. Як і очікувалось, застосування концентрованішого поглинального розчину в більшій мірі впливає на коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі і дифузійний опір цієї фази зростає.

Підвищення температури від 294 до 308 К для розчину 5-10-200 приводить до збільшення β_p в 1,2, а для розчину 5-30-300 – в 2,8 рази. Тобто підвищенням температури можна зменшувати опір рідинної фази і, чим концентрованіший розчин, тим в більшій мірі.

Вплив тиску газу. Залежність коефіцієнта масовіддачі в газовій фазі від тиску зумовлена впливом останнього на коефіцієнт дифузії газу і є обернено пропорційною [4,5]. Для оцінки впливу тиску на хемосорбційний процес використовували поняття фугітивності. Розрахунки для насадкового абсорбера показують, що для процесу під тиском 10 МПа, порівняно з процесом під атмосферним тиском, коефіцієнт масовіддачі зі сторони газової фази зменшується від $3,53 \times 10^{-2}$ до $1,64 \times 10^{-3} \text{ м/с}$, тобто в 21,4 рази. Отже, із збільшенням тиску дифузійний опір газової фази буде збільшуватись. Так, за тиску 10 МПа для насадкового абсорбера значення $1/\beta_g$ рівне 608,3.

Розрахункові формули для різних абсорберів (табл.) значно відрізняються значенням коефіцієнта А, тому абсолютне значення коефіцієнтів масовіддачі в рідинній фазі для барботажного і диспергуючого абсорберів повинне бути більшими (опір – меншим), ніж для насадкового. Крім того, гідродинамічні умови в абсорберах відрізняються як за величинами швидкостей газу і густини зрошування рідини, так і визначальною поверхні. Якщо умовно прирівняти гідродинамічний режим (величини U і d) для насадкового і барботажного абсорберів, то коефіцієнт масовіддачі в рідинній фазі для другого більший у ~ 200 раз.

На дифузійний опір рідинної фази, крім коефіцієнта β_p , впливає константа фазової рівноваги. Константа фазової рівноваги (m) є складовою дифузійного опору в рідинній фазі (m/β_p) і залежить від температури та складу розчину. Під час збільшення температури константа m різко зростає. Так, для системи сірководень – вода за температури 293 К константа m рівна 490×10^2 , а за 308 – $685 \times 10^2 \text{ кПа}$ [4]. Розрахунки безрозмірної константи m_c дають значення 0,362 і 0,482, відповідно.

Умовно для розрахунків скористались значеннями m для системи H_2S – вода. Відтак опір рідинної фази (m/β_p) для розчину 5-30-300 за температури 308 К в насадковому абсорбері рівний $0,482/(1,79 \times 10^{-5})=26927,4$. Коефіцієнт масовіддачі в газовій фазі не залежить від властивостей поглинального розчину. Згідно наших розрахунків для насадкового абсорбера коефіцієнт β_g за тиску 0,1 МПа рівний $3,53 \times 10^{-2} \text{ м/с}$, а $1/\beta_g = 28,4$, що майже на три порядки менше опору рідинної фази.

У такому випадку найдоцільнішим масообмінним апаратом буде такий, в якому можливе швидке оновлення поверхневого шару рідини. Як відомо, насадкові абсорбери створюють розвинуту турбулентність переважно у газовій фазі, тому їх не доцільно використовувати для цього процесу за таких умов. У барботажних і диспергуючих абсорберах, як показують розрахунки, опір рідинної фази також є більшим, ніж опір газової,

але ці величини одного порядку. У такому випадку потрібен апарат, в якому здійснюється швидке оновлення як газової, так і рідинної плівки (низький дифузійний опір газової і рідинної фаз). У барботажних абсорберах, особливо з ситчатими тарілками, контакт між газом і рідиною здійснюється не тільки шляхом барботажу, але і в зонах піни, бризок та туману. Отже, відбувається ефективне оновлення поверхневого шару рідини і газу.

Хемосорбції кисню з повітря хінгідронним поглинальним розчином

Розрахунки коефіцієнтів масовіддачі системи повітря – поглинальний розчин 5-10-200 показують, що для бульбашок повітря $\varnothing=3$ мм у барботажному режимі і температури 293 К $\beta_p= 3,78 \times 10^{-4}$ м/с і $\beta_r= 2,97 \times 10^{-2}$ м/с. Константа m для системи кисень – вода за температури 293 К рівна 40500×10^2 кПа [4]. Відповідно опір масовіддачі m/β_p у рідинній вазі стає значно більший від опору газової фази і використання концентрованіших за компонентами поглинальних розчинів буде його збільшувати.

Так як основним опором процесу абсорбції кисню повітря водним розчином є опір зі сторони рідинної плівки, то різкого зменшення цього опору досягають шляхом застосування апаратів, у яких проходить швидке оновлення поверхні з боку рідинної плівки за рахунок барботажу. Необхідну інтенсивність абсорбції кисню у барботажних апаратах можна досягти дрібнішим диспергуванням повітря та збільшенням його витрати. Це пояснює переважне використання для регенерації розчинів повітрям барботажних колон.

Фізико-хімічним основам процесів хемосорбції сірководню і кисню також повністю відповідає горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами (ГАКД) [3]. Кожен механічний диспергатор в абсорбері (рекомендовано 3...4 шт/м довжини валу) створює щільну крапельну завісу, яка перпендикулярна потоку газу. Це створює інтенсивний багатоступеневий контакт між газом і рідиною. Крапля рідини, яку диспергували в масу газу, неперервно проходить через нові його шари, що сприяє швидкому оновленню поверхневого шару газу. За рахунок «ударного ефекту» - розбивання крапель рідини під час їх ударів в стінки апарату чи між собою, в абсорбері ГАКД здійснюється також швидке оновлення поверхневого шару рідини. Однією з переваг цього апарату є низький гідравлічний опір і тому в процесах хемосорбції сірководню хінгідронним поглинальним розчином за атмосферного тиску абсорбер ГАКД матиме перевагу над барботажним. Однак цей апарат не придатний для роботи під тиском.

Висновки. Збільшення концентрацій компонентів у хінгідронному поглинальному розчині зменшує коефіцієнти масовіддачі як сірководню, так і кисню в рідинній фазі, тобто збільшується її опір. Із підвищенням тиску збільшується опір газової фази.

Для насадкових абсорберів розрахунковий основний дифузійний опір процесу зосереджений в рідинній фазі, хоча при збільшенні тиску все більшу роль відіграє опір газової фази. У барботажних і диспергуючих абсорберах на процес впливає опір як газової, так і рідинної фаз, а із збільшенням тиску основний опір зосереджується в газовій фазі.

Апаратом, який найбільше відповідає фізико-хімічним основам очищення вуглеводневих газів від сірководню під атмосферним тиском як на стадії хемосорбції сірководню з газів, так і регенерації поглинального розчину є абсорбер ГАКД. Під час очищення газів під тиском доцільніше використовувати барботажні абсорбери.

[1] Kohl, A. Gas Purification / A. Kohl, R. Nielsen. Houston : Gulf Publishing Company, 1997.

[2] Yavorskiy V., Slyuzar A., Kalymon Y. Chemistry and Chemical Technology, 2016, 10, 4(s), 613-619.

[3] Яворський В.: Технологія сірки і сульфатної кислоти. Вид-во НУ «Львівська політехніка», Львів, 2010.

[4] Рамм В.М.: Абсорбция газов. Химия, Москва, 1976.

[5] Лобойко А.Я. и др.: Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ. Из-во «Основа» при Харьковском ун-те, Харьков, 1993.

ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ НАФТОЗАВОДСЬКОГО ОБЛАДНАННЯ НА ОСНОВІ ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ СИРОВИНИ

Петро Топільницький, Вікторія Романчук
«Львівська політехніка», м. Львів, вул. Ст.Бандери, 12,
topoil@polynet.lviv.ua

Проведено синтез нових інгібіторів корозії на основі жирів рослинного та тваринного походження взаємодією з ди- або триетаноламінами, підбрано оптимальні умови синтезу. Досліджено інгібуючу здатність синтезованих інгібіторів гравіметричним методом на зразках зі сталі, алюмінію та міді. Результати порівнювали з антикорозійним ефектом відомих інгібіторів корозії. Встановлено, що інгібуючий ефект амідів на основі диетаноламіну і кислот яловичого жиру достатньо високий навіть у порівнянні з відомими інгібіторами корозії.

Ключові слова: корозія, інгібітори корозії, захист від корозії.

Обладнання нафтопереробних заводів зазнає корозії через вміст в нафті сірковмісних сполук і соляної кислоти, яка утворюється при гідролізі солей, що знаходяться в нафті. Локальні корозійні процеси руйнування металу, які викликані наявністю цих речовин, є найбільш небезпечними в роботі нафтопереробного обладнання. Досвід боротьби з корозією показує, що використання інгібіторів є найбільш простим та відносно недорогим методом захисту технологічного обладнання [1, 2].

Інгібітор корозії, введений в агресивне середовище, гальмує процес корозійного руйнування металів. Ефективні концентрації інгібіторів зазвичай невеликі і не повинні змінювати ні властивості середовища, ні її складу. Але жоден з розроблених в Україні інгібіторів так і не знайшов застосування на практиці через недоступність сировини для виробництва на українському ринку. Тому пошук нових джерел сировини та розробка на їх основі інгібіторів корозії є актуальним завданням.

Метою даної роботи було одержати нітрогенвмісні речовини з рослинної та тваринної сировини та дослідити їх властивості як інгібіторів корозії.

При взаємодії кокосової, соєвої, соняшникової олій та суміші жирних кислот яловичого жиру з ди- або триетаноламіном одержуються аміди, які можуть бути використані як інгібітори корозії. Кислотний склад олій та жиру, які використані в роботі, наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Склад олій та яловичого жиру, %

Кислоти	Формула	ММ	Тпл.	Кокосова	Соєва	Соняш-никова	Яловичий жир
Пальмітинова	$C_{16}H_{32}O_2$	256	62,9	9	-	-	32,5
Стеаринова	$C_{18}H_{36}O_2$	284	69,9	2	3-5	3-6	14,5
Олеїнова	$C_{18}H_{34}O_2$	282	13,2	7	22-31	14-35	48,3
Ерукова	$C_{22}H_{42}O_2$	333	33,5	-	-	-	-
Лінолева	$C_{18}H_{32}O_2$	280	-	1	43-58	59-75	2,7
Ліноленова	$C_{18}H_{30}O_2$	278	-	-	6-11	-	-
Лауринова	$C_{12}H_{24}O_2$	200	43,6	48	-	-	-
Міристинова	$C_{14}H_{28}O_2$	228	58,0	17	-	-	-

Для одержання інгібіторів суміш кислот або олію завантажували у трьохгорлу колбу, додавали розраховану кількість ди- або триетаноламіну при перемішуванні. Колбу ставили

на нагрівальний пристрій і піднімали температуру до заданої величини. При заданій температурі суміш витримували до 5 годин. В одержаних продуктах визначали густину, показник заломлення і захисний протикорозійний ефект.

Дослідження захисної дії проводили гравіметричним методом, розробленим авторами [3,4]. Корозійне середовище складалось з водного розчину солей та реактивного палива у співвідношенні 2:1.

В таблиці 2 наведено умови та результати синтезу інгібіторів корозії з суміші кислот яловичого жиру з ди- та триетаноламіном. Густина і показник заломлення одержаних продуктів змінювались у вузьких межах.

Таблиця 2

Умови синтезу інгібіторів корозії з суміші кислот яловичого жиру, рослинних олій та ди- або триетаноламіну та їх фізичні показники

№ проби	Тем-ра, °С	Час синтезу год	Співвідношення компонентів синтезу	n_D^{20}	ρ_4^{20}
№1	120±5	3	25%(диетаноламін):75%(жирні к-ти)	1,4867	0,9646
№2	130±5	3	25%(диетаноламін):75%(жирні к-ти)	1,4866	0,9859
№3	140±5	3	25%(диетаноламін):75%(жирні к-ти)	1,4866	0,9741
№4	130±5	3	35%(диетаноламін):65%(жирні к-ти)	1,4865	0,9914
№5	130±5	3	15%(диетаноламін):85%(жирні к-ти)	1,4865	0,9570
№6	130±5	4	25%(диетаноламін):75%(жирні к-ти)	1,4652	0,9771
№7	130±5	3	38,5%(триетаноламін):61,5%(жир к-ти)	1,4861	0,9979
№8	130±5	5	25%(диетаноламін):75%(жирні к-ти)	1,4663	0,9781
№9	130±5	4	22%(диетаноламін):78%(соняш.ол.)	-	-
№10	130±5	4	22%(диетаноламін):78%(соєва ол.)	-	-
№11	130±5	4	26%(диетаноламін):74%(кокос.ол.)	-	-

В таблиці 3 наведено результати досліджень захисного ефекту інгібіторів корозії на основі кокосової, соєвої та соняшникової олій (проби № 9, 10 та 11) на пластинках зі сталі Ст 20, міді та алюмінію. Витрата цих інгібіторів складала 0,6 мл на 300 мл корозійного середовища, температура дослідів становила 60 °С.

Таблиця 3

Захисний ефект інгібіторів корозії

Інгібітор корозії	Захисний ефект, %		
	сталь Ст 20, $S_{\text{пластинки}} = 3256 \text{ мм}^2$	мідь, $S_{\text{пластинки}} = 4462 \text{ мм}^2$	алюміній, $S_{\text{пластинки}} = 3632 \text{ мм}^2$
з соняшникової олії (№9)	80,34	-26,9	-28,0
з соєвої олії (№10)	54,26	-27,1	-1,9
з кокосової олії (№11)	43,62	-19,1	38,3

Інгібітори на основі рослинної сировини захищають сталь досить неефективно (43-80 %), а мідь та алюміній не захищають, а навпаки сприяють корозії.

Продукти, які були одержані з жирних кислот яловичого жиру в умовах, наведених в таблиці 2, досліджували при раніше описаних умовах на можливість використання як інгібіторів корозії. Витрата інгібіторів складала 0,6 мл на 300 мл корозійного середовища, температура 60 °С. Окрім того, були взяті для порівняння імпорتنі інгібітори Dodigen 481

(на основі амідів поліамінафтеноних кислот, виробляється у Швейцарії) та Philm Plus (продукт взаємодії жирних кислот таллової олії з (Z)-N-9-октадеценіл-1,3-пропандіамін, виробництво США). Їх витрата становила від 0,2 до 0,9 мл на 300 мл середовища. Результати щодо визначення захисної дії від корозії на сталених, мідних та алюмінієвих зразках наведені в таблиці 4.

Таблиця 4

Захисна дія (Z) синтезованих інгібіторів корозії на різних металах

Інгібітор	Витрата, мл	Z(сталь), %	Z(мідь), %	Z(алюміній), %
№1	0,6	26,09	-64,75	21,54
№2		48,91	-79,51	35,38
№3		47,83	-94,26	20,0
№4		46,74	-84,43	57,69
№5		-22,39	-24,59	63,08
№6		74,66	2,85	22,42
№7		53,03	-30,57	-160,6
№8		64,88	-1,16	-48,0
Dodigen	0,6	63,29	60,16	-78,18
Philm Plus	0,4	69,05	46,51	-50,4

Найвищий захисний ефект показав продукт №6, синтезований при температурі 130°C, тривалості синтезу 4 год і співвідношенні диетаноламін:жирні кислоти 1:3. Захисний ефект для сталі склав 74,66 %, міді 2,85 % та алюмінію 22,42 %. Захисний ефект для сталі був дещо кращий, ніж в імпортованих інгібіторах. Всі проби, окрім проби №5, достатньо добре захищають сталь, сприяють корозії міді і захищають алюміній. Продукт, одержаний при використанні триетаноламіну (проба №7), показав захисний ефект дещо менший ніж при використанні диетаноламіну. Захисна дія на сталі Ст20 синтезованих інгібіторів була дещо меншою ніж в імпортованих, але алюмінієву пластинку вони захищали значно краще.

Висновки.

1. Проведено порівняльні випробування синтезованих інгібіторів корозії на основі відновлювальної сировини з інгібіторами корозії відомих фірм.
2. Показано, що інгібуєчий ефект амідів на основі диетаноламіну і кислот яловичого жиру достатньо високий навіть у порівнянні з відомими інгібіторами корозії.
3. Захисний ефект інгібіторів, одержаних з рослинних олій нижчий, тому необхідні додаткові дослідження щодо оптимізації умов одержання і використання таких інгібіторів.

1. Topilnytskyy P. Corrosion Protection of Oil Production and Refinery Equipment / Petro Topilnytsky //Chemistry and chemical technology. – Vol. 1. – 2007. – № 1. – P. 45–54. 2
2. Topilnytskyy P. Investigation of reagents with different chemical compositions for protection of oil primary refining equipment // Petro Topilnytskyy, Victoria Romanchuk/ Chemistry & Chemical Technology. -Vol. 4, No 3, 2010 p.231-236.
3. Пат. 64703 Україна МПК⁵¹ C23F 11/10, C10 G 75/00, C10 G 7/00 Спосіб визначення ступеня захисту інгібіторів корозії для нафтозаводського обладнання/ Романчук В.В., Топільницький П.І.; заявник та патентовласник Національний університет «Львівська політехніка».- № у 2011 06534; заявл. 24.05.2011, опубл. 10.11.2011, бюл. №21
4. Романчук В.В. Антикоровий захист нафтозаводського обладнання нітроген- та оксигенвмісними інгібіторами: автореф.на здобуття наук.ступ.канд.тех.наук: 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів: Романчук Вікторія Володимирівна.- Львів.- 2013,-21 с.

МОДИФІКУВАННЯ ДОРОЖНІХ НАФТОВИХ БІТУМІВ СМОЛАМИ, ОТРИМАНИМИ З ФЕНОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ

Володимир Гунька¹, Юрій Демчук¹, Юрій Липко¹, Юрій Сідун¹, Сергій Пиш'єв¹

*¹Національний університет «Львівська політехніка,
Україна, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, 79013, vgunka@gmail.com*

Анотація: Методом поліконденсації з формальдегідом синтезовано смоли з фенольної фракції кам'яновугільної смоли. Одержано феноло-крезоло-формальдегідні смоли з широкої фенольної фракції і «сирих» фенолів, виділених з неї. Встановлено можливість ефективного використання одержаних смол у якості модифікатора дорожніх нафтових бітумів.

Близько 85 % нафтових бітумів використовуються в якості в'язучого в різних видах укладання асфальту: тротуарів, автомобільних доріг, аеропортів тощо. Це – основний в'язучий матеріал, що використовується при будівництві автошляхів. При застосуванні дорожніх бітумів виникає ряд проблем, проте найбільш гострою є недостатньо високі адгезійні властивості товарних бітумів (навіть, якщо вони відповідають вимогам нормативних документів) [1].

Одним із засобів вирішення цієї проблеми є модифікування товарних дорожніх бітумів. Однак, використання модифікаторів обмежується внаслідок значної їх вартості. Тому важливим є пошук недорогих речовин, які б покращували експлуатаційні характеристики бітумів, першочергово, адгезійні.

Для модифікації дорожніх бітумів найчастіше застосовують блок-кополімери стиrolу типу СБС, що зумовлено їх здатністю не тільки підвищувати міцність бітуму, але і надавати полімерно-бітумній композиції еластичності, в т.ч. при низьких температурах [1-3].

Головним недоліком, що стримує темпи зростання випуску модифікованих термоеластопластами бітумів, є їх вже згадувана висока вартість (в 1,5-2,5 рази дорожчі, аніж немодифіковані [1, 2]).

На кафедрі «Хімічної технології переробки нафти та газу» Національного університету «Львівська політехніка» ведуться дослідження, пов'язані з одержанням відносно дешевих і ефективних модифікаторів нафтових бітумів з побічних продуктів коксування вугілля [4-7].

Відомо [1, 3], що при модифікуванні нафтових бітумів досить ефективними модифікаторами є феноло-формальдегідні смоли. Але ці смоли, які одержані з чистого фенолу, з ряду технічних й економічних причин не знайшли широкого застосування в якості полімерних модифікаторів. З іншого боку, одним з продуктів коксохімічних підприємств є фенольна фракція з виходом 1,5-2,5 % мас. на шихту, в якій зосереджені основна частина фенолів і крезолів (близько 65 %), що утворюються під час процесу коксування. Вартість ж фенольної фракції кам'яновугільної смоли, яка містить 35-50 % мас. фенолів, в 35-40 разів нижча за вартість синтетичного фенолу [8].

Метою цих досліджень було показати доцільність модифікування нафтових бітумів феноло-крезоло-формальдегідними смолами, одержаними з побічних продуктів процесу коксування кам'яного вугілля.

Для досліджень було відібрано широку фенольну фракцію (ШФФ) на ПрАТ «Запоріжжкокс».

Одержання феноло-крезоло-формальдегідних смол здійснювали з використанням широкої фенольної фракції, а також з «сирих» фенолів, виділених з фенольної фракції кам'яновугільної смоли.

З ШФФ за допомогою 20 %-ого розчину NaOH вилучали феноли; відповідно було одержано «сирі» феноли (СФ). Вилучення фенолів розчином NaOH базувалося на тому, що фенол і його похідні утворюють водорозчинні феноляти. Останні переводили у феноли концентрованою хлоридною кислотою. Вихід «сирих» фенолів (СФ) становив 32,3 % мас.

Процес поліконденсації фенолів з формальдегідом проводили за методикою, поданою у [9]. Сировину вміщували в тригорловий реактор та при перемішуванні нагрівали до 100 °С у термостаті. Потім додавали необхідну кількість формаліну (масовий вміст формальдегіду у формаліні становив 37 %) і концентрованої хлоридної кислоти (каталізатор), після чого фіксували початок процесу, який здійснювали протягом 60 хв. По закінченні синтезу проводили відгонку води і непрореагованих компонентів під вакуумом, після чого смолу висушували у вакуумній шафі протягом 3 год за 100 °С. Вихід отриманих смол визначали за результатами зважування сировини та одержаних феноло-крезоло-формальдегідних смол (ФіКС-Ф).

Методом поліконденсації з формальдегідом з широкої фенольної фракції і вилучених з неї «сирих» фенолів було одержано новолачні феноло-крезоло-формальдегідні смоли ФіКС-Ф1 і ФіКС-Ф2. Умови синтезу смол подані у табл. 1, їхні виходи – у табл. 2.

Таблиця 1

Умови синтезу феноло-крезоло-формальдегідних смол

Параметр	Значення
*Мольне відношення «сирі» феноли / формальдегід	1,42
Масове відношення «сирі» феноли / формалін (вміст формальдегіду в формаліні 37 % мас.)	1,78
Масовий вміст каталізатора (конц. HCl), % на «сирі» феноли	1,0
Температура, °С	100
Тривалість процесу, хв.	60

*Молекулярну масу «сирих» фенолів приймали 94,1.

Таблиця 2

Виходи феноло-крезоло-формальдегідних смол

Смола	Вихід на широку фенольну фракцію, % мас.
ФіКС-Ф1	18,2
ФіКС-Ф2	29,7

Отже, при використанні в процесі синтезу концентрованих фенолів – «сирих» фенолів – спостерігається значно більший вихід смоли на сировину (29,7 % мас.; табл. 2).

Для одержання бітумів, модифікованих полімерами (БМП), використовувався залишковий (дистиляційний) нафтовий дорожній бітум марки БД 60/90, відібраний на Франківському шляхо-ремонтному управлінні (м. Львів), характеристика якого подана у табл. 3, а також окиснений нафтовий бітум марки БНД 60/90, відібраний на ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук), характеристика якого подана у табл. 4.

Таблиця 3

Характеристика залишкового (дистиляційного) дорожнього бітуму БД 60/90

Показник	Вимоги до БД 60/90	Методика
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, $m \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	80	ГОСТ 11501-78
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	43	ГОСТ 11506-73
Адгезія з поверхнею скла, %	60	ДСТУ Б В.2.7 – 81 із доповненням відповідно до п 8.6 ДСТУ 4044
Адгезія з поверхнею щебню, бал	3	ДСТУ Б В.2.7-89-99

Таблиця 4

Характеристика окисненого дорожнього бітуму БНД 60/90

Показник	Вимоги до БНД 60/90	Методика
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, $m \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	70	ГОСТ 11501-78
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	46	ГОСТ 11506-73
Адгезія з поверхнею скла, %	47	ДСТУ Б В.2.7 – 81 із доповненням відповідно до п 8.6 ДСТУ 4044
Адгезія з поверхнею щебню, бал	4	ДСТУ Б В.2.7-89-99

Бітуми, модифіковані полімерами (БМП), готували у наступній послідовності: вихідний бітум нагрівали при перемішуванні ($Re = 1200$) до температури модифікування (190 °С), після цього додавали певну (2,4 % на суміш) кількість модифікатора (ФіКС-Ф) та витримували впродовж 1 год. Результати модифікування залишкового бітуму подано у табл. 5

Таблиця 5

Умови приготування та характеристики бітумів, модифікованих полімерами

Показник	БД 60/90	Якість БМП, модифікатор	
		ФіКС-Ф1	ФіКС-Ф2
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, $m \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	80	75	65
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	43	44	46
Адгезія з поверхнею скла, %	60	87	94
Адгезія з поверхнею щебню, бали	3	5	5

З даних, наведених у табл. 5, видно, що введення в БД 60/90 смол синтезованих з «сирих» фенолів (ФіКС-Ф2), приводить до більшого зростання температури розм'якшення, і, особливо, адгезії, залишкового нафтового бітуму в порівнянні зі смолами синтезованими з

ШФФ (ФіКС-Ф1). Проте при цьому дещо більше знижується пластичність (пенетрація) бітуму. Виходячи з вищенаведеного, найбільш доцільно для одержання ефективних модифікаторів нафтових бітумів проводити синтез з використанням не фенольної фракції кам'яновугільної смоли, а виділених з неї «сирих» фенолів.

У табл. 6 наведено порівняння ефективності модифікування ФіКС-Ф2 залишкового і окисненого бітумів.

Таблиця 6

Порівняння основних характеристик залишкового і окисненого бітумів модифікованих ФіКС-Ф2

Показник	БД 60/90	БД 60/90 + ФіКС-Ф2 (2,4 % мас.)	БНД 60/90	БНД 60/90 + ФіКС-Ф2 (2,4 % мас.)
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	80	65	70	60
Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	43	46	46	49
Адгезія з поверхнею скла, %	60	94	47	97
Адгезія з поверхнею щебню, бали	3	5	4	5

На основі даних табл. 6 можна стверджувати, що модифікування феноло-крезоло-формальдегідною смолою ФіКС-Ф2 однаково ефективне, як для дистиляційного (БД 60/90), так і для окисненого (БНД 60/90) дорожніх нафтових бітумів. При вмісті 2,4 % мас. модифікатора спостерігається збільшення температури розм'якшення на 3 °С, і особливо, адгезії одержаних бітум-полімерних сумішей.

Література

- [1] Polymer modified bitumen: Review / S. Pyshyev, V. Gunka, Y. Grytsenko, M. Bratychak // Chemistry and Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10. – №4 (s). – P. 631-636.
- [2] Кіщинський С. В. Фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих комплексним модифікатором Полідом / С.В. Кіщинський // Вестн. ХНАДУ. – 2008. – Вып. 40. – С. 28-32.
- [3] Jiqing Zhu. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges / Jiqing Zhu, Björn Birgisson, Niki Kringos // European Polymer Journal. – 2014. – Vol. 54. – P. 18-38.
- [4] Pyshyev S. Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen / S. Pyshyev, V. Gunka, Y. Grytsenko, M. Shved, V. Kochubei // International Journal of Pavement Research and Technology. – 2017. – Vol. 10. – Issue 4. – P. 289-296.
- [5] Pyshyev S.V. Production of Indene-coumarone Resins as Bitumen Modifiers / S.V. Pyshyev, Y.B. Grytsenko, H.I. Bilushchak, R.S. Pyshyeva, N.M. Danyliv // Petroleum and Coal. – 2015. – Vol. 57, Issue 4. – P. 303-314.
- [6] Пиш'ев С.В. Влияние природы полимера на свойства модифицированных битумов / С.В. Пиш'ев, Ю.Б. Гриценко, Ю.Я. Хлибишин, Г.М. Страп, Т.М. Коваль // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2014. – № 2/11 (68). – С. 4-8.
- [7] Пиш'ев С.В. Одержання інден-кумаронових смол для модифікації нафтових дорожніх бітумів / С.В. Пиш'ев, Ю.Б. Гриценко, І.Є. Никулишин, З.Я. Гнатів // Углекимический журнал. – 2014. – № 5. – С. 41-48.
- [8] Павлович Л.Б. Разработка новых полимерных материалов на базе отходов коксохимического производства / Л.Б. Павлович, Н.Ю. Соловьева // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2016. – №1 (15). – С. 35-39.
- [9] Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.М. Белгородская, В.М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.

РЕГЕНЕРАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ НАФТОВИХ ОЛИВ: АКТУАЛЬНІСТЬ, ПРОБЛЕМИ ТА ШЛЯХИ ЇХ ВИРІШЕННЯ

Богдан Корчак, Олег Гринишин, Тарас Червінський
Національний університет «Львівська політехніка»
м. Львів, вул. С. Бандери 12, 79013, kor4ak93@gmail.com

Зростання об'єму виробництва мастильних матеріалів призводить до збільшення кількості відпрацьованих мастильних матеріалів (ВММ), які є складними багатокомпонентними системами, що утворюються в процесі експлуатації мастильних матеріалів. Збільшення термінів експлуатації ВММ, у більшості випадків, призводить до утворення й накопичення у їх складі токсичних та канцерогенних сполук, що обумовлено термічним розкладом, окисненням й радикальними перетвореннями вуглеводневих компонентів мастильних матеріалів. Багатьма науковими дослідженнями встановлено, що збільшення канцерогенної активності деяких відпрацьованих нафтових олив (ВНО), у порівнянні із свіжими, відбувається внаслідок накопичення в них біологічно активних поліциклічних ароматичних вуглеводнів, що є продуктами неповного згорання палива й термічного розкладу олив. Деякі поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПА) є не тільки сильними канцерогенами, але і здатні до синергічної взаємодії з іншими сполуками цього ж класу, будучи, таким чином, коканцерогенами, проканцерогенами і промутагенами. До числа коканцерогенів з бенз(α)пірену відносяться флуорантрен, пірен, бенз(α)фенантрен, бенз(g,h,i)перілен тощо [1,2].

На сьогоднішній світовий збір відпрацьованих олив (ВО) складає більше 15 млн. т/рік, при цьому переважна їх кількість використовується в якості котельних палив і лише незначна кількість піддається регенерації, з метою повторного використання у різних галузях промисловості. [3].

Порівняльні дані по забрудненню екосистем та напрямках утилізації ВО в країнах Європи та країнах СНД подані нижче, % від споживання:

країни Європи:

скидання в ґрунт і водоймища	25
збір	75
в тому числі:	
на вторинну переробку	25
використовується в якості палива	49
утилізується	1

країни СНД:

скидання в ґрунт і водоймища	26-77
збір	40-48
в тому числі:	
на вторинну переробку	14-15
використовується в якості палива або утилізується	26-33

На сьогоднішній стан проблеми з відпрацьованими нафтовими олівами в Україні можна охарактеризувати, як катастрофічний. Тому, необхідно створити нову ефективно діючу в умовах ринку систему раціонального збору ВНО, як небезпечних, високотоксичних нафтових відходів[4].

Найбільша частка у загальному споживанні нафтових олив в Україні припадає на моторні (74,1 %) та індустріальні (21,4 %) оливи. З огляду на це, найбільш актуальною є проблема щодо відновлення їх ресурсу[4].

На сьогоднішній, Україна, споживаючи більше 1 млн т/рік товарних олив, а в умовах відсутності нормативного збору офіційно збирає близько 500 тис т/рік ВНО, має значне

джерело вторинної нафтової сировини. Однак, 90% обсягу ВО використовується некваліфіковано або скидається у доквілля, що обумовлено відсутністю потужностей з використанням сучасних технологій регенерації відпрацьованих олив. Водночас, у розвинутих країнах світу регенерація ВО досягає 70%, що дає змогу повертати їх у вторинний товарообіг. Серед сучасних промислових процесів утилізації ВНО, розрізняють групи за основним способом очищення, які зображені на рис. 1 [5].



Рис.1. Узагальнена структура методів утилізації відпрацьованих нафтових олив

Основними критеріями заміни будь-якої оливи, окрім спрацювання пакету присадок, є утворення продуктів окиснення. Нагрівання олив, навіть до їх експлуатаційних температур, за наявності кисню повітря, зменшує термоокиснювальну стабільність вуглеводнів і призводить до утворення продуктів окиснення та асфальто-смолистих речовин (АСР), які забруднюють оливу. Тому в процесах регенерації ВНО вирішальне значення має їх очищення від кислих продуктів та АСР [6].

Поряд з численними відомими методами регенерації ВНО без використання агресивних середовищ на особливу увагу заслуговують методи з використанням комплексотворних сполук (карбаміду чи тіокарбаміду). Такі методи регенерації ВНО передбачають змішування ВНО з певною кількістю водного розчину реагента, нагрівання суміші до заданої температури й витримування за цих умов впродовж певного проміжку часу. За таких умов реагент у ВНО проявляє адсорбційні властивості й зв'язує деякі кислі продукти «старіння» відпрацьованої оливи [7]. Однак, це призводить до введення в очищену оливу додаткової кількості води, утворення оливної емульсії й нерозчинних у ній продуктів взаємодії. Саме тому необхідно створити новий метод очищення ВНО у присутності безводного комплексотворного реагента.

У роботі встановлено принципову можливість хімічного очищення ВНО карбамідом без використання його водних розчинів, й запропоновано метод термоокисної регенерації ВНО.

Для проведення досліджень вихідними ВНО слугували оливи марок М-10ДМ (вилучена з картера дизельного двигуна з турбонаддувом сільськогосподарського трактора після закінчення весняно-осінніх польових робіт у західному регіоні Львівської обл.) та NORMAL 15W40 (вилучена з картера бензинового двигуна легкового автомобіля). Характеристика вихідних ВНО подана у таблиці.

Характеристика експлуатаційних властивостей ВНО

Показник	Відпрацьована олива NORMAL 15W40	Відпрацьована олива М-10ДМ
В'язкість, мм ² /с:		
ν_{50}	69,81	51,65
ν_{100}	13,96	12,22
Індекс в'язкості	110	88
Кислотне число, мг КОН/г	2,5	2,71
Лужне число, мг КОН/г	3,46	0,35
Вміст води, % мас.	0,15	0,14
Коксивність, %	1,71	2,30
Зольність, %	0,53	0,94

В основі процесу хімічного очищення карбамідом поставлено завдання створити новий спосіб очищення ВНО, який би характеризувався відсутністю використання водних розчинів карбаміду і забезпечив очищені оливи нижчим значенням кислотного числа, відсутністю води та вищим значенням кінематичної в'язкості. Поставлене завдання вирішується тим, що карбамід за 135-140°C здатен розкладатись з утворенням біурету та аміаку. Продукти розкладу карбаміду здатні реагувати з кислими забрудненнями відпрацьованої оливи з утворенням нерозчинних у ній осадів. Водночас, частина карбаміду, що не розклалась й не прореагувала, здатна адсорбувати на своїй поверхні більш важчі високомолекулярні забруднення та осаджувати їх. Деякі результати проведених досліджень з встановлення можливості використання кристалічного карбаміду для очищення ВНО зображено на рис. 2.

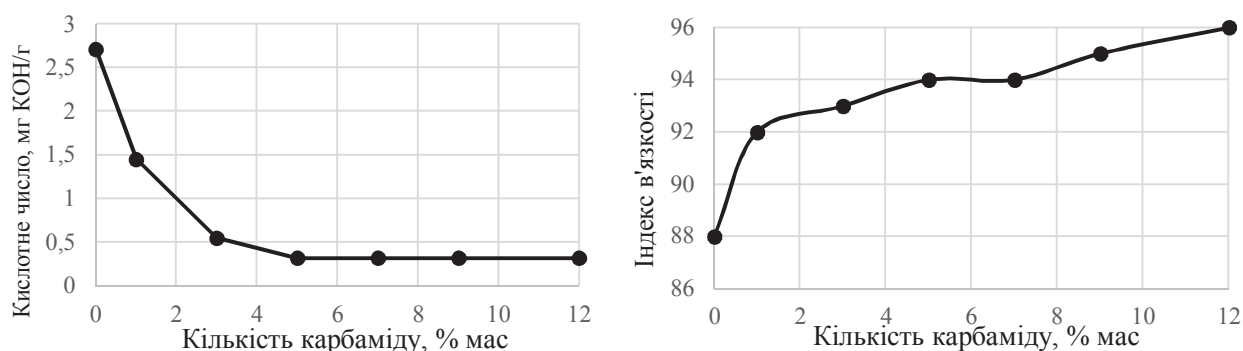


Рис. 2. Зміна кислотного числа (А) та індексу в'язкості (Б) в процесі карбамідного очищення відпрацьованої оливи М-10ДМ

Як бачимо з рис. 2, із збільшенням кількості карбаміду, що подається на регенерацію ВО, зменшується кислотне число (КЧ) та зростає індекс в'язкості олив. Мінімальне значення КЧ може бути досягнуте при використанні 5% мас. реагента. Водночас, із подальшим збільшенням його кількості від 5% мас. до 12% мас. значення КЧ залишається незмінним. Збільшення в'язкості очищених карбамідом олив є, очевидно, результатом взаємодії продуктів розкладу карбаміду з кислими речовинами ВО та утворення речовин із високим значенням молекулярної маси. Отже, оптимальною кількістю карбаміду, що подається для процесу очищення, є 5 % мас. в розрахунку на ВО. Однак, недоліком такого методу є неможливість вилучення з ВНО АСР та продуктів конденсації й ущільнення. Тому, очищену карбамідом від кислих продуктів нафтову оливу слід додатково очищати від АСР та високомолекулярних забруднень. На нашу думку, найбільш ефективним процесом додаткового очищення міг би слугувати процес термоокисної регенерації оливи, який відрізняється від відомих відсутністю використання агресивних середовищ (кислот, лугів тощо) та був ефективно використаний для очищення дизельних й керосинових фракцій від сіркових та смолистих сполук [8].

Схема лабораторної установки термічного окиснення ВНО показана на рис.3. Установка складається з реакторного блоку, системи стиснення та очищення повітря, охолодження та вловлювання газоподібних продуктів реакції і приладів для регулювання та вимірювання температури, тиску і витрати окисника.

Запропонований нами процес термічного окиснення ВНО полягає в доокисненні продуктів «старіння» нафтової оливи до утворення продуктів ущільнень і вилучення їх з допомогою вакуумного розділення.

У роботі встановлено вплив температури, тиску й тривалості процесу на техніко-експлуатаційні характеристики регенованих моторних олив. На основі отриманих результатів досліджень встановлено оптимальні умови проведення процесу.

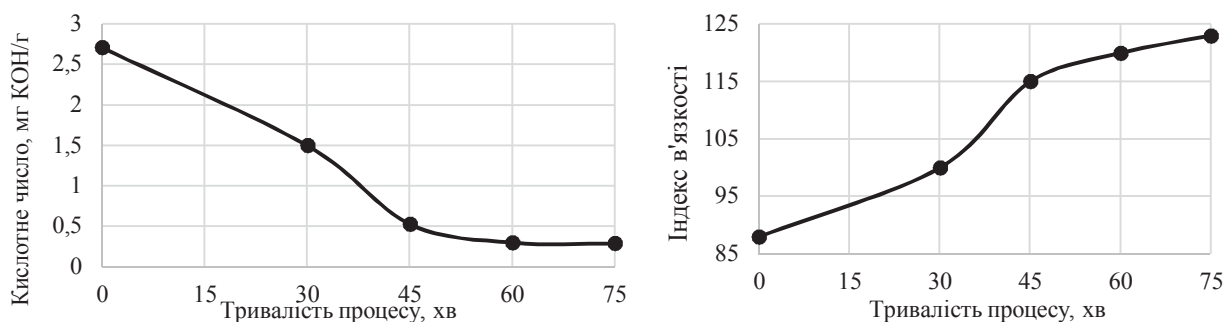


Рис. 3. Зміна кислотного числа та індексу в'язкості регенованої оливи М-10ДМ в залежності від тривалості процесу термоокисної регенерації ВНО

Аналіз результатів досліджень свідчить про принципову можливість регенерації ВНО методом термічного окиснення. Регенована олива за експлуатаційними показниками відповідає компоненту базової оливи, може бути використана для отримання товарних моторних олив, або в інших галузях народного господарства.

На основі проведених досліджень можемо констатувати, що за допомогою процесу термічного окиснення можемо відновлювати деякі експлуатаційні властивості (кінематична в'язкість, індекс в'язкості, кислотне число) ВНО.

Література

- [1] Проданчук М.Г. Масильні матеріали як еколого-гігієнічна проблема / Проданчук М.Г., Рожковська Г.П., Бобильова О.О. // Современные проблемы токсикологии. - № 3. - 2008. - с. 6-11.
- [2] Катрушов О.В. Патогенна дія відпрацьованих моторних масел: недооцінена небезпека / Катрушов О.В., Костенко В.О., Батухіна І.В., Соловійова Н.В. Філатова В.Л. / Вісник Української медичної стоматологічної академії. – Т. 9. – Випуск 3. – 2009. – с. 188-193.
- [3] Евдокимов А.Ю. Смазочные материалы в техносфере и биосфере: экологический аспект / Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Любишин И.А. – К. : Атика-Н. – 2012. – 292 с.
- [4] Чайка О.Г. Моніторинг утворення відпрацьованих олив в Україні / Чайка О.Г., Ковальчук О.З., Чайка Ю.А. // Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування», 2009. - № 644. с. 221-224.
- [5] Андрійшин М.П. Газ природний, палива та оливи : монографія / Андрійшин М.П., Марчук Я.С., Бойченко С.В., Рябоконт Л.А. – Одеса : Астропринт, 2010. -232 с.
- [6] Кустовська А. Регенерація та використання відпрацьованих олив / Кустовська А., Єфіменко В., Атаманенко Н., Єфіменко О. // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-масильних матеріалів. Монографія. – К.: «Видавництво «Центр учбової літератури». – 2017. – С. 86-88.
- [7] Пат. 2246533 Россия, МПК С10М175/02. Способ очистки отработанного масла / Толтинова Л.А.; Солянов А.Н.; Хорошев С.В.; Сиротина В.В. – № 2002134870/04. – опубл. 20.02.2005
- [8] Пат. 61680 Україна, МКП (2011.01) С10G27/00. Спосіб знесірчування дизельних фракцій / Пиш'єв С.В., Братичак М.М., Лазорко О.І.; заявник і власник патенту – НУ «Львівська політехніка». – №u201100087; заявл. 04.01.2011; опубл. 25.07.2011, Бюл. №20.

ОПТИМАЛЬНІ УМОВИ ПРОЦЕСУ ОКСИДАЦІЙНОГО ЗНЕСІРЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ З МЕТОЮ ОДЕРЖАННЯ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПИЛОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА

*Юрій Присяжний¹, Марія Швед¹, Сергій Пиш'єв¹,
Галина Білушак¹, Анастасія Пиш'єва¹, Мар'ян Рудкевич²*

*¹Національний університет «Львівська політехніка,
Україна, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, 79013, prysiazhnyi@ukr.net*

²ТОВ «Оргтехдіагностика», м. Львів, вул. Наукова, 7а, 79013

Анотація: Розроблено експериментально-статистичну модель, яка дозволила встановити оптимальні умови досліджуваного процесу оксидативного знесірчення кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива.

Згідно останніх даних, опублікованих у BP Statistical Review of World Energy [1-6], світові доведені запаси вугілля з часом не зменшуються і навіть демонструють невеликий приріст. Також розвідані запаси вугілля займають значно більшу частку порівняно з іншими горючими копалинами [6]: буре і кам'яне вугілля разом – 891531 млн. тон.; нафта – 239400 млн. тон.; газ – 133072 млн. тонн.

Проте можливим є зменшення видобутку та споживання вугілля, наприклад, у 2015 році порівняно з 2014 роком [1-6]. Однією з причин цього є незадовільна якість вугілля (першочергово, високий вміст сірки в ньому).

Залежно від напрямку застосування вугілля, воно повинно задовольняти певні вимоги щодо якості. Особливо це стосується вугілля для коксохімічної промисловості, яке повинно володіти специфічними властивостями. Часто, з тих чи інших причин, в коксохімічних комбінатів виникає дефіцит у відповідній сировині, наприклад, якщо вони географічно далеко розташовані від родовищ чи у зв'язку зі змінами цін на якісне металургійне вугілля. Це, своєю чергою, призводить до проблем у роботі металургійних підприємств, які в такій ситуації змушені шукати альтернативні сировинні ресурси, найпоширенішим з яких є пиловугільне паливо (ПВП) [7-9].

Впровадження технологій вдування ПВП у доменному виробництві має декілька переваг:

- економічна (зниження собівартості чавуну за рахунок зменшення витрати коксу до 250 кг/т чавуну та заміни дорогого природнього газу [10-11]);
- стратегічна (дана перевага стосується країн, які не мають власних сировинних запасів газу і вугілля для металургії, проте володіють значними запасами низько- і високометаморфізованого вугілля, які дозволяють стати менш енергетично залежними).

До вугілля, з якого можна виробляти пиловугільне паливо висуваються доволі жорсткі вимоги, першочергово щодо вмісту сірки (табл. 1).

Аналізуючи подані в табл. 1 вимоги до сировини для виробництва ПВП і враховуючи якість світових запасів вугілля, можна стверджувати, що сировинна база для виробництва пиловугільного палива є невеликою:

- вугілля з найнижчим ступенем метаморфізму (буре вугілля та частину кам'яного вугілля марок Д, ДГ) не можна застосовувати, оскільки вміст легких перевищуватиме допустиму норму;
- поклади вугілля з вмістом сірки більше 1,2-1,5% та зольністю до 10-12% мас. є незначними.

Вимоги до якості вугілля, з якого можна виробляти пиловугільне паливо [12]

Марка вугілля	Клас крупності, мм	Зольність, A^d , %	Вологість, W_t^r , %	Вміст загальної сірки, S_t^d , %	Вихід летких, V^{daf} , %
Сировина для виробництва пиловугільного палива №1					
Д	0-50	$\leq 8,0$	$\leq 10,0$	$\leq 1,0$	$\leq 38,0$
ДГ	0-50	$\leq 8,0$	$\leq 10,0$	$\leq 1,0$	$\leq 38,0$
Г	0-50	$\leq 8,0$	$\leq 10,0$	$\leq 1,0$	$\leq 38,0$
Сировина для виробництва пиловугільного палива №2					
Д	0-50	$\leq 10,0$	$\leq 11,0$	$\leq 1,2$	$\leq 38,0$
ДГ	0-50	$\leq 10,0$	$\leq 11,0$	$\leq 1,2$	$\leq 38,0$
Г	0-50	$\leq 10,0$	$\leq 11,0$	$\leq 1,2$	$\leq 38,0$
Сировина для виробництва пиловугільного палива №3					
Д	0-70	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 38,0$
ДГ	0-70	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 38,0$
Г	0-70	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 38,0$
Сировина для виробництва пиловугільного палива №4					
Д	0-100	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 40,0$
ДГ	0-100	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 40,0$
Г	0-100	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 40,0$

Одним з варіантів збільшення сировинної бази для виробництва ПВП є попереднє покращення якості вугілля (його підготовка). Зокрема, необхідного рівня сірки у вугіллі можна досягнути шляхом його знесірчення оксидаційним методом (ОЗ). Суть даної технології полягає в тому, що сірка у вугіллі, в основному піритна, при контактуванні з оксидантом (повітрям чи паро-повітряною сумішшю – ППС) перетворюється у газоподібні сірковмісні компоненти (SO_2 , H_2S). Вміст цих компонентів у газах (на відміну від димових газів ТЕС) є достатньо високим, щоб концентрувати їх відомими методами [13, 14].

Для експериментальних досліджень використовували кам'яне вугілля марки довгополум'яне газове (ДГ), відібране на шахті «Білоріченська» Донецького кам'яно-вугільного басейну. Характеристики зразків сировини наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристики вихідної сировини

Клас крупності, мм	Вміст вологи, W^a , %	Зольність, A^d , %	Вихід летких, V^{daf} , %	Вміст сірки, % мас.,			
				загальної, S_t^d	піритної, S_p^d	органічної, S_o^d	сульфатної, $S_{SO_4}^d$
0,1-0,25	3,91	8,15	38,08	3,16	1,60	1,20	0,36
0,25-0,315	4,01	8,22	38,48	2,98	1,53	1,04	0,41
0,315-0,5	4,12	8,00	38,16	2,81	1,54	0,91	0,36

Встановлення оптимальних умов процесу оксидаційного знесірчення вищезгаданого вугілля з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива складалось з двох етапів:

- дослідження впливу основних чинників на процес оксидаційного знесірчення;
- розроблення експериментально-статистичної моделі (ЕСМ), яка дозволить визначити оптимальні умови цього процесу.

Під «оптимальними умовами» автори розуміють такі умови оксидаційного знесірчення, які дозволяють отримувати знесірчений продукт, що відповідає вимогам до сировини для виробництва ПВП (табл. 1).

Проведені експериментальні дослідження дозволили встановити наступні оптимальні інтервали значень основних чинників, що впливають на процес оксидаційного знесірчення:

- температура процесу – 425-450 °С;
- тривалість – 10-20 хв.;
- вміст в оксиданті водяної пари – 30,0-45,0 % об.;
- кратність витрати оксиданту – 4,0-7,0 м³/(год·кг).

Останній чинник характеризує витрату оксиданту. Його розраховували як відношення об'ємної витрати паро-повітряної суміші (м³/год.) до маси вугілля (кг).

Окрім того було встановлено, що в процесі ОЗ слід використовувати вугільну фракцію 0,1-0,25 мм., а лінійна швидкість руху оксиданту повинна становити близько 0,044 м/с.

Надалі було розроблено адекватну експериментально-статистичну модель (ЕСМ) оксидаційного знесірчення досліджуваного вугілля.

Для опису (розробки) ЕСМ використовували такі позначення (функції відклику та основні чинники керування процесом): Y₁ – ступінь перетворення піритної сірки, %; Y₂ – ступінь зміни виходу летких, %; Y₃ – ступінь збільшення зольності; X₁ – температура, °С; X₂ – тривалість процесу, хв.; X₃ – вміст водяної пари у оксиданті, % об.; X₄ – кратність витрати оксиданту, м³/(год·кг).

Для функцій відклику розробляли різні типи залежностей від чинників процесу. Але у кінцевому результаті, вибрали ті (рівн. 1-3), які проявили найкращу відповідність експериментальним даним – квадратичні моделі (незначимі коефіцієнти не враховували).

$$Y_1 = -2,61128 - 0,042721 \cdot X_2^2 - 0,013453 \cdot X_3^2 - 1,04597 X_4^2 + 0,171645 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,559559 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,711020 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,369708 \cdot X_1 - 4,23107 \cdot X_2 - 4,79155 X_3 - 11,1441 \cdot X_4 \quad 1)$$

$$Y_2 = 0,114128 - 0,001298 \cdot X_1^2 - 0,007936 \cdot X_2^2 + 0,004725 \cdot X_3^2 - 0,203869 \cdot X_4^2 - 0,020244 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,013733 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,002929 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,296141 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,132179 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,156875 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,202102 \cdot X_1 + 0,090766 \cdot X_2 - 0,106417 \cdot X_4 \quad 2)$$

$$Y_3 = 0,111027 + 0,002395 \cdot X_1^2 - 0,014426 \cdot X_2^2 + 0,006024 \cdot X_3^2 - 0,307674 \cdot X_4^2 - 0,029509 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,021324 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,006784 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,462636 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,163834 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,216878 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,432638 \cdot X_1 + 0,090191 \cdot X_2 + 0,113302 \cdot X_4 \quad 3)$$

Оптимальні умови процесу знаходили на основі рівнянь регресії методом рівномірного пошуку значень Y (для Y₁ – це максимальне значення, для Y₃ – мінімальне, для Y₂ – це значення, яке задовольнятиме вимоги до ПВП по вмісту летких речовин (табл. 1)) за наступних обмежень, які були вибрані на основі першого етапу роботи: 400 ≤ X₁ ≤ 450 (з кроком ±5); 10 ≤ X₂ ≤ 50 (з кроком ± 1); 30 ≤ X₃ ≤ 50 (з кроком ±1); 3,0 ≤ X₄ ≤ 5,0 (з кроком ±0,1); Y₁ ≤ 95; Y₂ ≥ 0,25, Y₃ ≤ 22,6.

Знайдені оптимальні умови та прогнозовані в них результати для вугілля низького ступеня метаморфізму марки ДГ подано у таблиці 3. Технічний аналіз знесірченого низькометаморфізованого вугілля в оптимальних умовах подано у табл. 4.

Таблиця 3

Оптимальні умови та отримані в них результати процесу ОЗ

Значення чинників				S _p ^a Вихід вугілля, % мас.	Вміст піритної сірки, % мас.,	Значення функцій відклику процесу					
Т, °С	Час, хв.	КВО, м ³ кг·год	Вміст в оксиданті в.п., % об.			Ступінь перетворення піритної сірки, %		Ступінь зменшення виходу летких, %		Ступінь збільшення зольності, %	
						Y' ₁	Y ₁ ^{прогноз}	Y' ₂	Y ₂ ^{прогноз}	Y' ₃	Y ₃ ^{прогноз}
Розрахункові значення											
430	15	5,10	47,0	–	–	–	78,57	–	0,42	–	15,40
Експериментальні значення											
430	15	5,10	47,0	77,54		85,14	-	0,52	-	13,37	-

Технічний аналіз знесірченого вугілля

Вологість (W^a), % мас.	Зольність (A^d), % мас.	Вихід летких (V^{daf}), % мас.	Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.
1,16	9,24	37,88	1,38

Таким чином, на основі проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

- сукупність результатів експериментальних досліджень по вивченні впливу чинників на процес оксидційного знесірчення високосірчастого кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму дозволили розробити експериментально-статистичну модель, на основі якої визначено оптимальні умови досліджуваного процесу, а саме: температура процесу – 430 °С; тривалість – 15 хв.; кратність витрати оксиданту – 5,10 м³/(год·кг); вміст в оксиданті водяної пари – 47,0 % об.;

- здійсненням процесу оксидційного знесірчення вугілля низького ступеня метаморфізму марки ДГ в оптимальних умовах вдалось отримати продукт, який відповідає вимогам до сировини для виробництва пиловугільного палива № 3, 4 (табл. 1) та має наступні характеристики: вологість (W^a) – 1,16 % мас.; зольність (A^d) – 9,24 % мас.; вихід летких речовин (V^{daf}) – 37,88 % мас.; вміст загальної сірки (S_t^d) – 1,38 % мас.

Література

- [1] BP statistical review of world energy 2011. Report breakdown by energy type. – Режим доступу: https://www.bp.com/content/dam/bpcountry/de_de/PDFs/brochures/statistical_review_of_world_energy_full_report_2011.pdf
- [2] BP statistical review of world energy 2012. Report breakdown by energy type. – Режим доступу: <https://www.laohamutuk.org/DVD/docs/BPOWER2012report.pdf>
- [3] BP statistical review of world energy 2013. Report breakdown by energy type. – Режим доступу: <http://large.stanford.edu/courses/2013/ph240/lim1/docs/bpreview.pdf>
- [4] BP statistical review of world energy 2014. Report breakdown by energy type. – Режим доступу: https://www.bp.com/content/dam/bp-country/de_de/PDFs/brochures/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf
- [5] BP statistical review of world energy 2015. Report breakdown by energy type. – Режим доступу: <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf>
- [6] BP statistical review of world energy 2016. Report breakdown by energy type. – Режим доступу: <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>
- [7] Langner Injection of pulverised coal at Thyssen Krupp Steel // Stahl und Eisen. - 2005. - 11. - S. 91-95.
- [8] Lungen H.B. Actual Status and Future aspects of Ironmaking in Europe // Fachtagung Kokereitechnik im Rellinghaus der RAG, 11-12 May 2006.
- [9] И. Д. Дроздник, Старовойт А.Г., Гусак В.Г., Филатов Ю. В., Емченко А.В. Угли для коксования и пылеугольного топлива. Харьков: ИПП Контраст, 2011. – 188 с.
- [10] С.А. Воденников, В.Г. Аносов, Д.О. Лаптев. Вплив способу подавання пиловугільного палива на ефективність його використання під час доменного плавлення. Металургія : наукові праці ЗДІА. – 2013. – Вип. 30. – С. 16-20.
- [11] Т.Г. Логутова, О.В.Полторацька. Інноваційний економічний ресурс у металургійній галузі України [Текст]. Інноваційна економіка – 2015, №1 – С. 18-23.
- [12] Угли каменные для пылеугольного вдвухания в доменную печь: ТУ У 10.1-30962337-006:2009. Изменение №1. – 2012.
- [13] Розенкноп З. П. Извлечение двуокиси серы из газов. М.: ГХИ, 1952. – 192 с.
- [14] Яворський В. Т. Технологія сірки і сульфатної кислоти. Львів: в-цтво “Львівська політехніка”, 2010. – 404 с.

ВИКОРИСТАННЯ ГУМОВОЇ КРИХТИ ДЛЯ МОДИФІКУВАННЯ БІТУМІВ, ОДЕРЖАНИХ З ЗАЛИШКІВ ПЕРЕРОБКИ ПАРАФІНИСТИХ НАФТ

Андрій Нагурський, Юрій Хлібишин, Олег Гринишин

*Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С.Бандери 12 79013 Львів, Україна, nagurskiy@ukr.net*

Залишки переробки парафінистих нафт є низькоякісною сировиною для виробництва бітумів. Високий вміст парафінів зменшує еластичність, погіршує низькотемпературні властивості бітумів, негативно впливає на процес одержання окиснених бітумів, що загалом погіршує якість та зменшує довговічність усіх типів бітумних покриттів. Відомо, що для покращення еластичних властивостей бітумів та для розширення температурного інтервалу їхньої пластичності можна використовувати гумову крихту. Як модифікатор використовували гумову крихту, яка була одержана подрібненням зношених автомобільних шин. Однак, наявні публікації щодо використання гумової крихти у бітумному виробництві, недостатньо розкривають механізм процесу модифікування бітумів гумовою крихтою.

Відомо, що гума – це вулканізатор каучуку, що за звичайних умов знаходиться у вигляді тривимірної структури. Ця структура, на нашу думку, не може розчинитися в бітумі, чи окремих його компонентах за низьких температур. Під час нагрівання до високих температур можливе руйнування тривимірної структури гуми та подальше розчинення утворених лінійних фрагментів в бітумі. Саме тому температура є вирішальним технологічним чинником модифікування бітумів гумовою крихтою.

Термічну стійкість зразків гумової крихти досліджували проведенням комплексного термогравіметричного та диференційного термічного аналізів у двох середовищах. Середовище аргону (інертне середовище) моделює процес термічних перетворень гумової крихти без доступу повітря (коли частинка гумової крихти знаходиться в об'ємі бітуму). Середовище повітря моделює процес термічних перетворень частинок гумової крихти, що знаходяться на поверхні і контактують з киснем повітря. Встановлено (рис. 1), що процес термічної девулканізації гуми в середовищі повітря починається після нагрівання до температури 210°C, а в середовищі інертного газу – до 220°C. З порівняно високою швидкістю цей процес відбувається за температури 250-270°C.

Попередні дослідження показали, що з усіх груп компонентів бітуму тільки оливні компоненти можуть певним чином взаємодіяти з гумовою крихтою. Тому вивчення процесів набухання і розчинення гумової крихти проводили в середовищі залишкової базової оливи, яку одержують з важких залишків, і яка є аналогом вуглеводневої частини нафтових бітумів.

Вивчення залежності зміни маси гумової крихти від температури та тривалості розчинення показало (рис. 2), що впродовж першої години відбувається набухання гумової крихти завдяки поглинанню оливи, яке супроводжується різким збільшенням маси ГК. Надалі маса гумової крихти поступово зменшується, що пояснюється частковим або повним її розчиненням у залишковій оливі. Встановлено, що за температури 150°C в бітумі розчиняється незначна частина гумової крихти. Натомість за вищих температур – 220°C і 250°C – гума крихта повністю розчиняється в залишковій оливі.

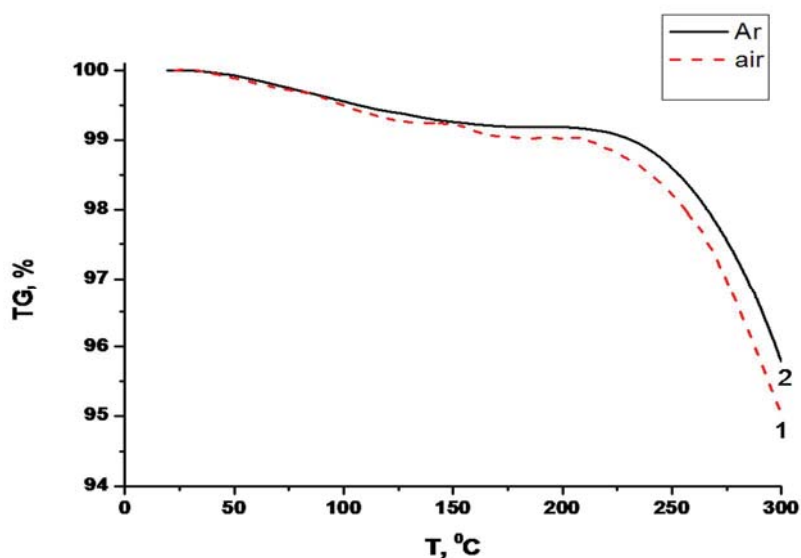


Рис. 1. Порівняння термогравіметричних кривих зразків ГК: 1 – в атмосфері повітря, 2 – в атмосфері аргону

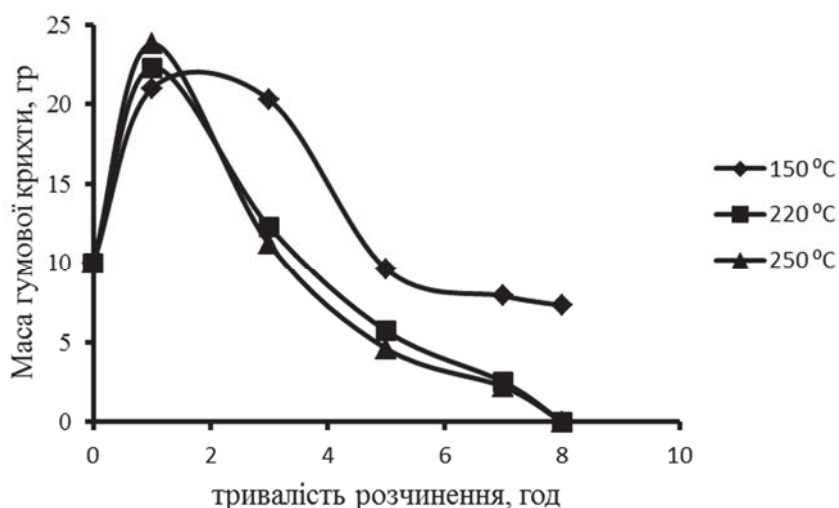


Рис. 2. Залежність зміни маси ГК від тривалості розчинення в залишковій базовій оливі та температури

З метою більш точного вивчення основних закономірностей процесу розчинення гумової крихти в залишковій оливі проводили золь-гель аналіз. Встановлено (рис.3), що зі збільшенням тривалості розчинення і температури кількість гель-фракції зменшується. Це свідчить на користь процесу розчинення гуми в залишковій оливі. Очевидним є те, що в області низьких температур гума перебуває в зшитому (вулканізованому) стані, а при високих температурах відбувається часткова або повна девулканізація гуми і розчинення утворених лінійних структур у залишковій базовій оливі.

Аналогічні результати одержано в середовищі бітуму БНБ 70/30, отриманому зі залишку переробки суміші парафінистих та високопарафінистих нафт західноукраїнських родовищ. Порівнюючи розчинність ГК в бітумі і в оливі виявлено, що розчинність в оливі значно краща. Це підтверджує раніше висунуту гіпотезу щодо розчинення гумової крихти саме в оливних компонентах бітуму, на відміну від смол і асфальтенів, які входять до складу бітуму в яких ГК практично не розчиняється.

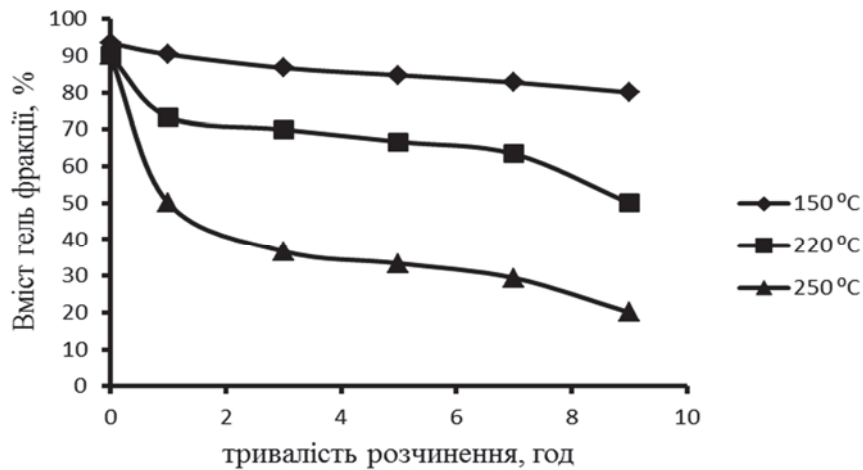


Рис. 3. Залежність вмісту гель-фракції від тривалості розчинення гумової крихти в залишковій базовій оливі та температури

Вивчено зміну основних експлуатаційних властивостей бітуму при модифікуванні ГК в часі. Встановлено, що температура розм'якшення модифікованого бітуму підвищується зі збільшенням тривалості розчинення гумової крихти, а його пенетрація зменшується.

Еластичність модифікованого бітуму в процесі розчинення гумової крихти за низьких температур підвищується незначно (рис. 4). Натомість при розчиненні аналогічної кількості гумової крихти в бітумі за високих температур спостерігається різке збільшення еластичності, що пов'язано з розчиненням у бітумі фрагментів девулканізованої гуми.

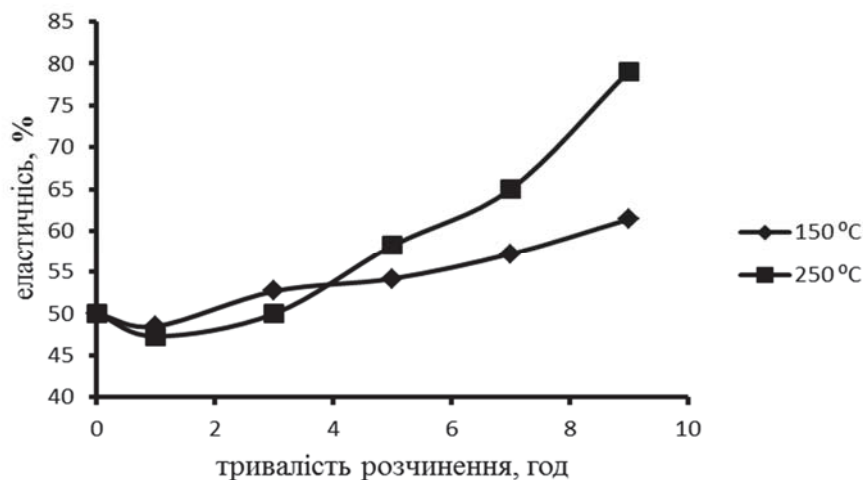


Рис. 4. Залежність еластичності бітуму БНБ 70/30 від тривалості модифікування гумовою крихтою

Вивчено зміну групового складу бітуму БНБ 70/30 у процесі модифікування його гумовою крихтою (див. таблицю).

Встановлено, що під час модифікування бітуму гумовою крихтою в умовах низьких температур (150°C) збільшується вміст в них смол та асфальтенів, а вміст олив зменшується порівнянно з немодифікованим бітумом. За високих температур (250°C) спостерігається підвищення вмісту смол і зниження вмісту асфальтенів та олив. Така зміна групового складу повністю корелюється зі зміною експлуатаційних властивостей модифікованих бітумів.

Груповий склад бітуму БНБ 70/30 модифікованого гумовою крихтою

Груповий склад бітумів, % мас.:	Вміст гумової крихти в бітумі, % мас.		
	0	5	10
Температура модифікування 150°C			
асфальтени	23,62	25,00	27,06
смоли	24,97	27,40	29,35
оливи	51,37	47,00	43,10
карбени і карбоїди	0,04	0,60	0,49
Температура модифікування 250°C			
асфальтени	23,62	22,49	21,47
смоли	24,97	27,26	29,44
оливи	51,37	50,12	48,73
карбени і карбоїди	0,04	0,13	0,36

Результати проведених досліджень дали змогу запропонувати механізм дії гумової крихти, як модифікатора нафтових бітумів, а саме:

– в умовах низьких температур (150-180°C) відбувається процес набухання гумової крихти. ГК поглинає частину оливних компонентів бітуму, змінюючи водночас його груповий склад. Розчинення гуми в компонентах бітуму майже не відбувається;

– за високих температур (220-250°C) відбувається термічна девулканізація гуми з руйнуванням тривимірної структури, а утворені лінійні фрагменти розчиняються в бітумі частково або повністю.

Принцип дії гумової крихти як модифікатора нафтових бітумів полягає у зміні групового складу останнього. Внаслідок цього змінюються експлуатаційні характеристики модифікованого бітуму.

В результаті проведених досліджень встановлено принципову можливість використання гумової крихти для модифікування бітумів, одержаних з залишків переробки парафінистих нафт. Показано, що додавання гумової крихти ефективно впливає на основні властивості бітумів: пенетрацію, температуру розм'якшення та еластичність, і дає змогу замінити дорогі промислові еластомери у процесі одержання модифікованих бітумів. Показано, що додавання гумової крихти в кількості 5-12 % мас. дозволяє на основі окиснених нафтових бітумів отримувати бітуми, модифіковані полімером, які відповідають вимогам відповідно до ДСТУ Б В.2.7-135:2014. Встановлено, що при модифікуванні дорожнього бітуму БНД 90/130 гумовою крихтою у кількості 5 % мас. за температури 160°C протягом 4 год дає змогу отримати модифікований бітум марки БМПА-90/130-50, а при додаванні 10 % мас. ГК і цих же умовах – модифікований бітум марки БМПА-60/90-53.

Література

- [1] Нагурський А.О. Основні закономірності процесу модифікування бітумів гумовою крихтою / Нагурський А.О., Гринишин О.Б., Хлібишин Ю.Я. Кочубей В.В. // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету.– № 4, Том 27.– 2017.– С.128-132.
- [2] Хлібишин Ю.Я. Дослідження модифікації дорожніх бітумів гумовою крихтою / Хлібишин Ю.Я., Почапська І.Я., Гринишин О.Б., Нагурський А.О. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» № 787. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – С.144-148.

FLEXIBILITY OF POLYMERS AND POLYMER-BASED COMPOSITES

Witold Brostow^a, Sven Lohse^a, Allison T. Osmanson^a and Susmitha Sayana^{a, b}

^a *Laboratory of Advanced Polymers & Optimized Materials (LAPOM),
Department of Materials Science and Engineering, University of North Texas,
3940 North Elm Street, Denton, TX 76207, USA; <https://lapom.unt.edu>;
wkbrostow@gmail.com; sven.lohse7@gmail.com; allison.osmanson@gmail.com*

^b *School of Engineering and Applied Sciences, Columbia University,
500 W. 120th St, New York, NY 10027, USA; susmitha.sayana@columbia.edu*

For a long time the term “brittleness” was used when discussing polymers, polymer-based composites and other materials – in a ‘hand-waving’ way, without a definition. The situation changes when an equation defining brittleness B was formulated [1]:

$$B = 1/[E' \cdot \varepsilon_b] \quad (1)$$

Here E' is the storage modulus determined by dynamic mechanical analysis at the frequency 1.0 Hz and ε_b is the tensile elongation at break. Since the original definition, B became connected to impact strength [2] and a number of other mechanical and also tribological properties [3].

A similar situation exists with “flexibility” – a quantity mentioned often but in hand-waving arguments. Therefore, we would like to develop an equation defining flexibility Y. At this time we have several candidate equations. One of them is:

$$Y_\alpha = \eta \cdot \alpha_l / [B \cdot \sum_i^n u_{bi}] \quad (2)$$

Here η is the number of bonds in a monomer, $\sum_i^n u_{bi}$ is the sum of the strengths of bonds in the monomer, while the linear isobaric thermal expansivity α_l is

$$\alpha_l = \Gamma^{-1}(\partial l / \partial T)_p \quad (3)$$

where l is the length (or height) determined by thermal mechanical analysis.

We shall present relationships involving Y, B, α_l and also other properties. Thus, we are connecting Y to mechanical (tensile modulus, tensile elongation at break, tribological (dynamic friction, wear) and thermophysical (density, linear thermal expansivity) properties.

References:

1. W. Brostow, H.E. Hagg Lobland & M. Narkis, Sliding wear, viscoelasticity and brittleness of polymers, *J. Mater. Res.* 2006, 21, 2422-2428.
2. W. Brostow & H.E. Hagg Lobland, Brittleness of materials: Implications for composites and relation to impact strength, *J. Mater. Sci.* 2010, 45, 242.
3. W. Brostow & H.E. Hagg Lobland, *Materials: Introduction and Applications*, John Wiley & Sons, New York 2017.

SYNTHESIS AND APPLICATION OF FUNCTIONALIZED POLYOLEFINS

*Lidia Jasinska-Walc,^{1,2} Ostap Ivashkiv,^{1,2} Miloud Bouyahyi,²
Jozef T. Haponiuk,¹ Rob Duchateau²*

¹*Gdansk University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Polymers Technology,
Narutowicza Str. 11/12, 80-233 Gdansk, Poland, lidjasin@pg.edu.pl*

²*SABIC Technology & Innovation, STC Geleen, Urmonderbaan 22, Geleen, The Netherlands*

Despite the technological potential and commercial importance of polyolefins[1,2], their apolar character, which reduces the compatibility and adhesion with other materials, limits their application. For example, blends of polyolefins and polar polymers could in principle lead to materials with unprecedented properties that cannot be achieved by either of the independent polymers alone. However, the insufficient interfacial adhesion between polyolefins and virtually any other polymer results in poor mechanical properties of the final products. The adhesion can significantly be improved by the introduction of appropriate interfacial agents. Incorporation of polar functionalities into the polyolefins is believed to enhance the adhesive properties of the polymers and numerous reports describe the synthesis of such products either by reactive extrusion or by catalysis. Yet, little is known about the actual properties of these materials and their potential applications. It is known that block and graft copolymers, applied as compatibilizers, locate preferentially at the interface between the two phases, thereby reducing the interfacial tension [3]. Therefore, amphiphilic block and graft copolymers based on polyolefins and for example polyesters with tunable polarity would be highly desired as compatibilizing agents for a variety of polyolefin-containing blends. The prerequisite is that the different blocks forming the copolymer are identical or at least miscible with the different phases of the blend. Chain-end or randomly functionalized polyolefins form a crucial ingredient for the synthesis of such compatibilizers.

Polyolefin-based block and graft copolymers can be produced using different strategies. The grafting from approach starting from functionalized polyolefins is most commonly reported. Radical, ionic and catalytic ring-opening polymerization are the most prevalent polymerization methods used. The alternative, grafting onto approach is infrequently applied. The combination of second order kinetics and the low concentration of co-reactive groups (typically chain ends and the functionalities at the polyolefins) results in low conversions and long reaction times. Transesterification of a polyester in the presence of a hydroxyl-functionalized polyolefin forms an exception on this rule. Since the concentration of ester functionalities does not change during the reaction, this grafting onto process follows first order kinetics guaranteeing a much high conversion and shorter reaction times than a second order reaction. For this reason and for its simplicity, this method was investigated here as well.

Herein, we describe several approaches to produce functionalized polyolefins and polyolefin-polyester block and graft copolymers where the polyester is polycaprolactone or polypentadecalactone. The efficiency of these block and graft copolymers as compatibilizers in PO-based blends has been studied electron using microscopy techniques while their thermal and mechanical properties were evaluated by DSC and tensile tests.

The financial support from SABIC is gratefully acknowledged.

References:

- [1] (a) Handbook of polyolefins, Vasile, C. Ed.; 2000, Marcel Dekker AG. (b) Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts, Baugh, L. S.; Canich, J. A. M. Eds.; 2008, CRC Press. (c) Polyolefin Reaction Engineering, Soares, J. B. P.; McKenna, T. F. L. Eds.; 2012, WILEY-VCH, Weinheim. (d) Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene, Kaminsky, W. Ed.; 2013, Springer-Verlag.
- [2] (a) Erikson, M.; Cummins : Chem. Eng. News 2010, 88, 45. (b) Rios, L. M.; Jones, P. R.; Moore, C.; Narayan, U. V.: J. Environ. Monit. 2010, 12, 2226–2236.
- [3] (a) Polymer Blends, Vol. 2, Paul, D. R.; Newman, S., Eds.; 1978, Academic Press: New York. (b) Koning, C.; van Duin, M.; Pagnouille, C.; Jerome, R.: Prog. Polym. Sci. 1998, 23, 707–757. (c) Bates, F. S.; Frederickson, G. H.: Phys. Today 1999, 52, 32–38. (d) Ruzette, A.-V.; Leibler: L. Nature Mater. 2005, 4, 19–31. (e) Shimodacho, T.; Sezume, C.; Nishihara, A.; Kobayashi, C.; Nishitsurugaoka, K. Inamrori, C., EP 0467958A4.

SPHERICAL NANOSILICA BASED NANOSTRUCTURED COMPOSITES

Regina Jeziórska

*Industrial Chemistry Research Institute, 01-793 Warsaw, Rydygiera 8, Poland,
regina.jeziorska@ichp.pl*

Nanosilica-filled polymer matrix composites have received considerable attention in the past few years since even small filler contents result in effective enhancement of the properties, unique and quite different from conventional composites. This new class of materials exhibit improved thermal stability, enhanced mechanical properties, such as stiffness and toughness, decreased gas permeability and reduced flammability compared to pure polymers. Moreover, in case of silica containing immobilized silver or copper nanoparticles enhanced resistance to microorganism can be achieved. Mentioned above properties are directly related to several parameters such as polymer-filler interactions, geometry of the filler, its orientation and dispersion within the polymer matrix and the method of preparation. The most common method is melt compounding by twin-screw extrusion because it seems to be a cost-effective and environmentally friendly process.

Spherical silica particles exhibit hydrophilic nature and very high surface energy due to their extremely high surface area per weight unit and the numerous silanol groups on the surface due to their manufacturing process. These characteristics lead to the formation of aggregates and particle-particle interactions between the silica particles in non-polar liquids. Thus in the case of a non-polar polymers compatibilizers as well as modified silica should be used in order to achieve a satisfactory dispersion of the filler in the polymer matrix. Several attempts have been made to improve the dispersion of filler in the polymer matrix such as the incorporation of coupling agents and compatibilizers during processing or prior to melt mixing process. The compatibilizer should be miscible with the polymer matrix and should include a certain amount of polar functional groups. This issue can be also overcome by chemical surface treatment of inorganic fillers and in situ polymerization, etc. There are two advantages regarding chemical surface modification of nanofillers. One is the stabilization of nanoparticles towards agglomeration and the other is the improvement in the compatibility between particle surface and polymer matrix. Maleic anhydride, acrylic acid or glycidyl methacrylate grafted polyolefines are the most commonly used compatibilizers.

Due to the unique combination of their key properties and potentially low production cost, polymer nanocomposites have opened new high technological dimensions in the development of efficient and low cost high performance materials. By controlling a nanostructure with specified functionalites (silica, compatibilizer), useful properties (mechanical, thermal, chemical, etc.) can be significantly enhanced. Spherical nanosilica can be used for the reinforcement of various polymers and can replace glass fiber reinforcement materials.

Therefore, the effects of spherical silica loading, size and its surface modification (different functional groups, silver or copper nanoparticles), as well as compatibilizers (functionalized polyolefines) on the phase behaviour, microstructure, thermal, mechanical, rheological, gas barrier and bactericidal properties of thermoplastic polymers will be discussed.

Acknowledgments: This work has been financially supported by projects KB/146/13562/IT1-B/U/08 from the National Centre of Research and Development and No UDA-POIG.01.03.01-00-073/08-00 co-financed by EU (European Regional Development Fund).

THERMAL EFFECTS OF PVC BY ITS STRUCTURE AND COMPOSITION MODIFICATION

Jolanta Tomaszewska¹, Tomasz Sterzyński², Katarzyna Skórczewska¹,
Kazimierz Piszczek¹, Stanisław Zajchowski¹

¹ Faculty of Technology and Chemical Engineering, UTP University of Science and Technology,
Seminaryjna 3, 85326 Bydgoszcz, Poland, e-mail: jolanta.tomaszewska@utp.edu.pl

² Department of Polymer Processing, Poznan University of Technology,
Piotrowo 3, 60-965 Poznan, Poland, e-mail: tomasz.sterzynski@put.poznan.pl

Owing the possibility of wide modification and price competitiveness in comparison with other polymers, neat poly(vinyl chloride) is used as a base polymer for the creation of various PVC materials, with a huge number of diverse applications. The most valuable are mechanical properties of PVC, its high weather resistance, low thermal conductivity and low flammability, making this polymer preferred for outdoor applications like pipes, fittings, window profiles, windowsills, sewer systems, sheets, panels, films etc. The plasticized PVC is mostly used for manufacturing of electric power cables insulations. The restrictions in processing and applications of this polymer are due to its relatively high glass transition temperature (T_g) and low temperature of degradation.

Temperature depending changes in crystallinity structure

During processing of PVC, a transformation of primary grain morphology into a form of the final product occurs. This process called PVC gelation, is realized by the simultaneously action of heat, pressure and shear, and is generally understood as a breakdown of grains and primary particles followed by formation of a network of crystallites. During gelation the destruction of the original crystalline structures inside the grains and the development of structures with a smaller degree of order, called "secondary crystalline structures" network occurs. The degree of gelation depends on processing parameters and significantly affects the utility properties of the product. Differential Scanning Calorimetry (DSC) is a commonly used technique for the evaluation of PVC gelation, based on the analysis of thermal effects occurring during processing of the PVC grains [1].

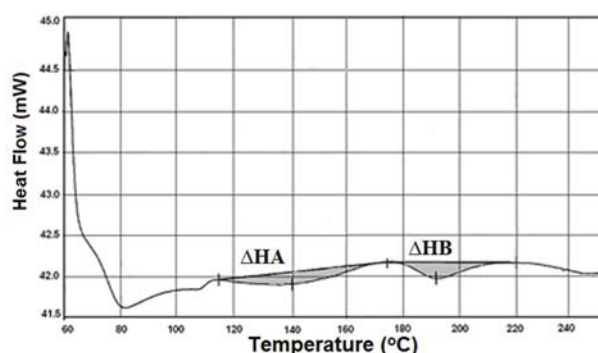


Fig. 1 DSC trace of PVC processed at the temperature of 175°C,
 ΔHA –enthalpy of melting of secondary crystallites,
 ΔHB - enthalpy of melting of primary crystallites

On the DSC run of unplasticized PVC samples, processed at selected processing temperature (Fig.1), an endotherm ΔHA related to melting of secondary crystallites appears; the value of ΔHA increases with the processing temperature. The ΔHB endotherm associated with remaining non-

melted primary crystallites decreases and is shifted towards higher temperature. The consequence is the increase of PVC gelation degree, as determined according to the formula proposed by Potente and Schultheis [2]. We have confirmed these effects by DSC measurements performed for PVC processed in a Brabender kneader by temperature 170-200 C (Fig.2).

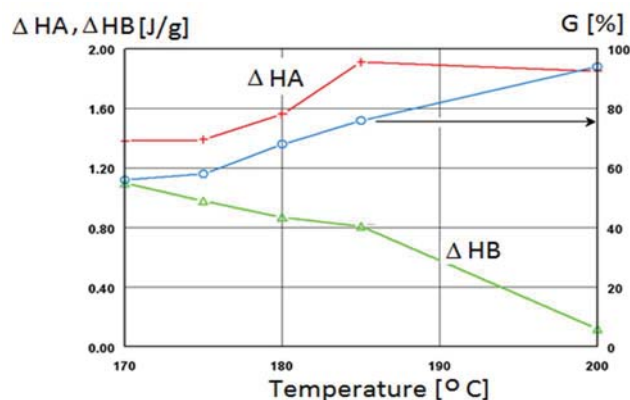


Fig. 2 The values of ΔHA and ΔHB enthalpy and degree of gelation (G) vs. PVC processing temperature

Nanofiller modified T_g of PVC

It's known that the glass transition might be modified in a wide range by addition of phthalates plasticizers, like diisononyl phthalate (DINP), diisodecyl phthalate (DIDP) and di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP). The plasticizers commonly lower the temperature of the second-order transition; may lead to reduction of melt viscosity and of elastic modulus, simultaneously improve flexibility and impact strength of the final product [3].

The reason of the relatively high glass transition temperature are strong intermolecular forces between PVC molecules, due to the short distances between them. Introduction of plasticizers causes a swelling of the PVC grains, leading to an increase of distances between polymer macromolecules, followed by the reduction of interactions and, as a consequence, an increase of their mobility. A number of theories explaining the mechanism of plasticizing effect in PVC was developed, including the lubricity theory, the gel theory and the free volume theory [4]. Another modifiers, especially in a form of nanofillers used in PVC compounds, are also leading to changes of T_g . For example the addition of ZnO, Al₂O₃, CaCO₃ as well as MMT nanoparticles [5-8] induce an increase of T_g in comparison with the unfilled polymer.

The determination of the value of T_g is usually done not direct, but based on glass transition related effects like changes of electrical and heat conductivity, dielectric constant, specific volume, refractive index, mechanical properties and others. [9]. Thus, the temperature related to the alterations of these properties may be taken as value characteristic for the glass transition. As different effects are usually taken into account, the T_g value vary from one method to another, *i.e.* any of these temperature should be taken as an universal value.

The most often measurement techniques used to determine the value of T_g are differential scanning calorimetry (DSC), thermomechanical analysis (TMA), dielectric analysis (DEA) and dynamic mechanical analysis (DMA) where three typical approaches for calculating T_g by DMA are used: onset of the storage modulus curve, peak of the loss modulus curve and peak of the $\tan\delta$ curve [10,11]. It has to be stressed that depending on the methods and measurement conditions

used, like various measurement frequency [9,10,12], usually different values of T_g for the same material are detected. These differences are due to various mobility relaxation time of polar groups in the chain, as well as thermal stimulation of macromolecular chains movement. A commonly used DSC method is based on changes in material thermal capacity (Δc_p) occurring in the glass transition area, thus the glass transition temperature is the value of the base line deflection, related to alternation of the specific heat [13].

In our research the influence of addition of various nanoadditives i.e. the Si-cage-like structure polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), carbon nanofillers like CNT as well as nanosilica on PVC glass transition temperature by DMA, dielectric losses measurements and differential scanning calorimetry [14-16] was investigated. The PVC compound, in a form of dry blend with stabilizer and paraffin wax was applied as a matrix of investigated nanocomposites.

By the investigation of PVC nanocomposites with the MWCNT, independent on measurement method, an increase of T_g with increasing concentration of additive was noted, where the changes of T_g could be observed even for very low nanofiller concentration, signifying an important effect of nanotubes on the PVC chain mobility. We have found that the value of T_g for PVC/CNT nanocomposite is shifted to higher temperature with an increase of the DMA measurement frequency.

The opposite effect *i.e.* lowering of T_g value, independently on the measurement method and frequency, was found in case of PVC modified by POSS with various functional groups (POSS) [15,16]. The T_g dependence on modifier content was determined by DSC and DMTA technique, for measurement frequencies of 1 and 10 Hz. The position of the $\tan \delta$ at its maximum, as well as maximum value of loss modulus was taken as the glass transition temperature.

In case of PVC modified by a low amount (up to 5 wt%) of POSS with 3-chloropropyl groups (CP-POSS), a decrease of T_g value with increasing modifier concentration, independently on preparation method of PVC/CPOSS samples, as well as on measurement method and frequency, was noted. Moreover, the differences between T_g values obtained from various measurements methods, due to diverse way of stimulation of the chain motions (DSC vs. DMTA) and different time responses of motions, was found [15].

A similar effect appears by modification with the polyhedral oligomeric silsesquioxane containing methacryl and octyl groups on silsesquioxane cage (MeOct-POSS) [16]. In this case any influence of low contain of silsesquioxanes addition (up to 2.5wt %) on the T_g was noticed; a lowering of the glass transition may clearly be seen only by the POSS contain of 5 and 10 wt%. This effect, notably visible by DSC measurement, indicates the tendency of plasticization of PVC by the MeOct-POSS addition, most probably due to the integration of relatively long octyl groups of POSS between the PVC macromolecules. This effect was confirmed in a form of lowering of elastic modulus by uniaxial stress-strain test, particularly for the POSS concentration above 2.5 wt% in PVC matrix. Moreover, independently on type of POSS nano modifier, as higher was the frequency used in our experiment, as higher was the value of the T_g , that is in agreement with results presented for PVC/CNT composites.

Therefore, we have stated that both CP- POSS and MeOct-POSS may be applied as non-phthalate containing plasticizers of the poly(vinyl chloride) [15,16].

The results of DSC tests indicate that the glass transition temperature of poly (vinyl chloride) may also be influenced by modifier with spherical nanoparticles, like nanosilica. The decrease in the T_g value by about 2 % was found when the content of nanosilica in the PVC matrix was 1 wt %. On the contrary, an introduction of 4 and 8 wt% leads to an increase in the glass transition temperature by 5% and 6.5%, respectively, compared to unmodified PVC.

Influence of nanofiller on PVC thermal stability

Another problem by processing of PVC is its low thermal stability. Depending on the PVC processing methods and application of products, different types of stabilizers are used. These stabilizers are introduced either individually or more often in a form of systems of composition that causes a stabilizing synergic effect. Beside the standard stabilizers, an enhance of PVC thermal stability by other additives, including fillers in PVC compounds like hydrotalcite, modified MMT, kaolinite, nanoparticles CaCO₃ was described in the literature [16-19]. In our investigations we have confirmed a valuable effect of 1 wt% nanosilica particles introduced to PVC matrix by rolling mill method. Based on congo-red measurements, thermal gravimetric analysis and by visualization of color changes of PVC processed at various rolling time we have found a beneficial influence of nanosilica on the PVC thermal stability, used as a matrix of the nanocomposites.

References:

- [1] Summers J.W., Vinyl. Addit. Techn., 2008, **14**, 105
- [2] Potente H., Schultheis S.M., Kunststoffe, 1987, **69**, 401
- [3] Marcilla A., Garcia J.C., Beltran M.: Plasticization steps in: Handbook of plasticizers (ed.: Wypych) G. William Andrew Publishing, Toronto 2004.
- [4] Daniels P. H.: J. Vinyl. Addit. Techn., 2009, **15**, 219.
- [5] Elashmawi I.S., Hakeem N.A., Marei L.K., Hanna F.F., Phys. B Condens. Matter 2010, **405**, 4163
- [6] Abdeen M., Mater. Des., 2012, **33**, 523.
- [7] Xie X.-L., Liu Q.-X., Kwok-Yiu Li R., Zhou X.-P., Zhang Q.-X., Yu Z.-Z., Mai Y.-W., Polymer 2004, **45**, 6665.
- [8] Xu W.B., Zhou Z.F., Ge M.L., Pan W.-P., J. Therm. Anal. Calorim., 2004, **78**, 91.
- [9] Przygocki W.: Metody fizyczne badań polimerów, PWN, Warszawa 1990
- [10] Brostow W., H.E Hagg Lobland, Materials: Introduction and Applications, John Wiley & Sons, 2016
- [11] Brostow W., Chiu R., Kalogeras J. M., Vassilikou-Dova A., Mater. Letters, 2008, **62**, 3152
- [12] Menard K. P., Thermal Transitions and Their Measurement. Ch. 8 in Performance of Plastics, editor W. Brostow, Hanser, Munich - Cincinnati 2000.
- [13] M. Pyda, Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry, in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, (2014).
- [14]. Sterzyński T., Tomaszewska J., Piszczek K., Skórczewska K., Compos. Sci. Technol., 2010, **70**, 966
- [15] Sterzyński T., Tomaszewska J., Andrzejewski J., Skórczewska K., Compos. Sci. Technol., 2015, **117**, 398
- [16] Tomaszewska J., Sterzynski T., Skórczewska K., J. Vinyl. Addit. Techn., in press

FUNCTIONAL OLIGOMERS BASED ON PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS

Michael Bratychak

Lviv Polytechnic National University

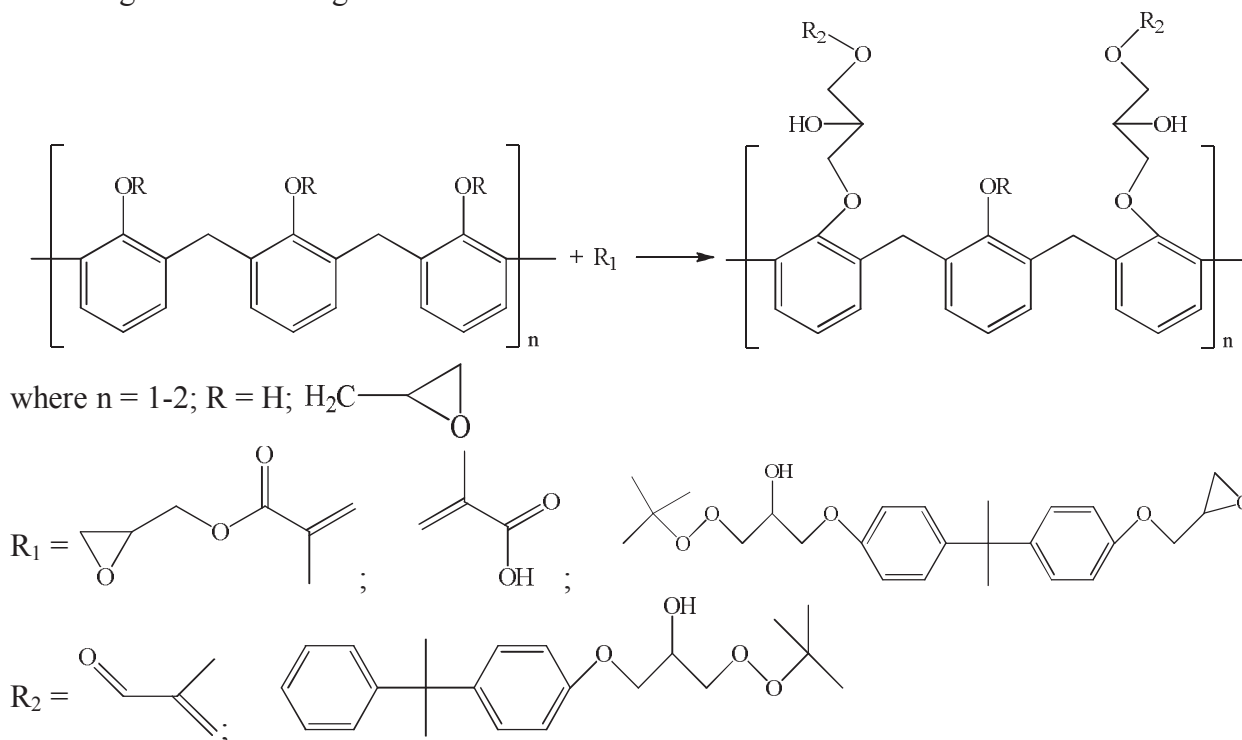
12 Bandery St., 79013, Lviv, Ukraine; mbratychak@gmail.com

Phenol-formaldehyde resins (PhFRs) are the most known products applied for the production of casting compounds, protective coatings, glues, etc. [1-3]. The advantages of these resins are high thermal stability, heat insulation and aggressive media resistance of the wares based on them [3].

To improve the operational characteristics of PhFRs, as well as to combine them with other polymer materials, PhFRs are modified with various low- and high-molecular compounds [3]. The resins may be modified at the stage of chemical reaction with low-molecular compounds, as well as at the stage of ware formation.

In this work on the basis of known PhFRs we created new oligomers with unsaturated double bonds or labile peroxy groups in the side chains.

The initial compounds for the synthesis were novolac phenol-formaldehyde resin (NPhFR) and polyglycidyl phenol-formaldehyde resin (PGPhFR). The oligomers were synthesized according to the following scheme:



Glycidyl methacrylate (GMA), methacrylic acid (MA) and peroxy derivative of ED-24 epoxy resin were used as the low-molecular compounds.

Synthesis of phenol-formaldehyde oligomers with methacrylic fragments

The new compounds were synthesized by two ways:

- (i) NPhFR was used as an initial compound. GMA, which contains methacrylic fragment in its structure, was a modifier (1.5 mol/phenolic group). A catalyst was KOH in amount of 0.6 mol per one phenolic group of the initial resin [4]. The reaction temperature was 333 K, reaction time – 6 h. The reaction was carried out in the medium of inert gas using isopropyl

alcohol as the reaction medium. The resulting product (Oligomer I) has the molecular weight of 640 g/mol and bromine number 22.9 g Br₂/100 g product.

- (ii) PGPhFR was the initial resin and MA (1.0 mol/g-eq epoxy group) was a modifier. Benzyl triethylammonium chloride (BTEAC) in amount of 0.2 mol/g-eq epoxy group, 60% aqueous solution, was used as a catalyst [5]. The reaction temperature was 353 K, reaction time – 6 h. To prevent polymerization by double bonds, inert gas was used and toluene was a reaction medium. The resulting product (Oligomer II) has the molecular weight of 590 g/mol and bromine number 28.1 g Br₂/100 g product.

Synthesis of phenol-formaldehyde oligomers with peroxy groups

To obtain phenol-formaldehyde resins with peroxy groups (PhFOP) novolac phenol-formaldehyde resin was used [6]. Peroxy derivative of ED-24 epoxy resin (PO) was used as a modifier. The catalyst was KOH in amount of 0.4 mol/phenolic group. The reaction was carried out at 323 K for 6 h in the medium of isopropyl alcohol. PO amount was 0.5 mol/phenolic group. The synthesized oligomer (Oligomer III) has the molecular weight of 750 g/mol and active oxygen content of 1.6 %.

Phenol-formaldehyde oligomers with functional groups as additives for epoxy-oligomeric mixtures

The synthesized oligomers contain methacrylic fragments and residual phenolic (Oligomer I) or epoxy (Oligomer II) groups or residual phenolic and peroxy groups (Oligomer III) and may be used as active additives for epoxy-oligomeric mixtures [7]. The mixtures composed of ED-20 dianic epoxy resin and TGM-3 oligoesteracrylate were used as epoxy-oligomeric ones. Polyethylenepolyamine was a hardener. When we used Oligomer I and II as the additives, the mixture additionally contained PO. The amount of phenol-formaldehyde oligomer with functional groups in the mixtures was 8.3–26.7 wt%.

The protective films were formed stepwise: first at room temperature for 24 h and then at heating to 383, 403 or 433 K for 15, 30, 45, 60 and 75 min. The optimum process conditions have been determined. The process chemistry was established and confirmed using IR-spectroscopy.

Bitumen-polymeric mixtures

Bitumen-polymeric mixtures were investigated using road bitumen BND 60/90 with the following characteristics: penetration 44·0.1 mm, ductility 89 cm, softening temperature 319 K and adhesion 40.5 %. Oligomers I and III were used as polymeric components in amount of 1, 3, 5 or 7 wt% per 100 mass parts of bitumen [6]. Bitumen-polymeric mixtures were studied at 443, 463 and 483 K for 0.5, 1.0 or 2.0 hours. To determine the reasons for the changes in operational characteristics the structural-group composition of the formed mixtures was studied.

The conducted investigations allowed to assert that PhFR-based functional oligomers may be used as the additives for epoxy-oligomeric mixtures to produce protective coatings with improved performance. On the other side, the introduction of the synthesized oligomers into bitumen allows to improve the properties of commercial bitumen.

References

- [1] Matsumoto A.: Phenolic resins: Polymeric Material Encyclopedia. CRC Press, Florida 1996.
- [2] Kazuhisa H., Masakatsu A.: Reactive and Functional Polymers, 2013, 73, 256.
- [3] Pilato L.: Phenolic Resins: A Century of Progress. Springer-Verlag 2010.
- [4] Bratychak M., Strap G., Astakhova O., Shyshchak O.: Chem. Chem. Technol., 2013, 7(2), 153.
- [5] Bratychak M., Strap G., Shyshchak O., Astakhova O.: Chem. Chem. Technol., 2014, 8(2), 157.
- [6] Strap G., Astakhova O., Lazorko O., Shyshchak O., Bratychak M.: Chem. Chem. Technol., 2013, 7(3), 279.
- [7] Братичак М., Страп Г., Бруждзяк П., Гапонюк Й.: Укр. хім. журнал, 2014, 80(3), 54.

IMPACT OF SOME NSAIDS ON VOLUME PHASE TRANSITION IN POEGMAS HYDROGELS

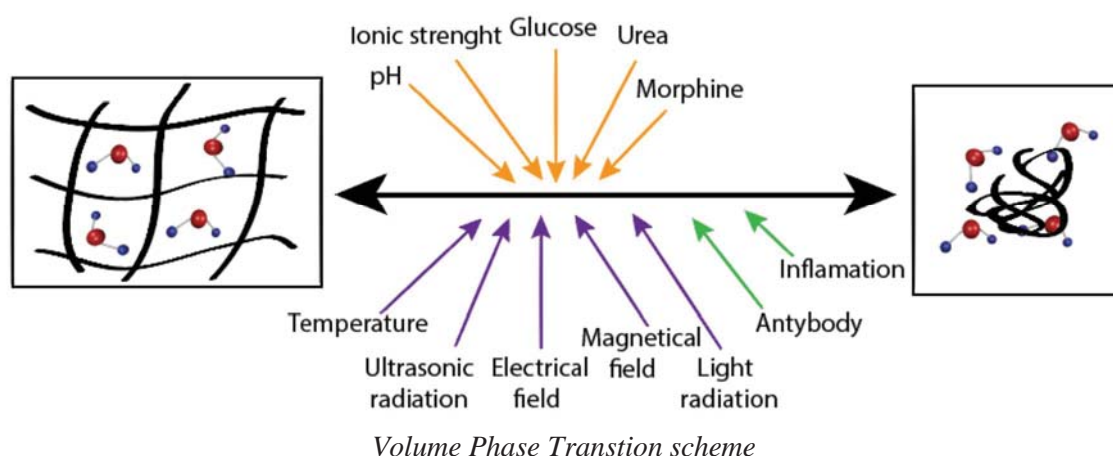
Krzysztof Piechocki, Marcin Kozanecki

*Lodz University of Technology, Department of Molecular Physics,
Zeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland*

krzysztof.piechocki@p.lodz.pl

Stimuli responsive polymer hydrogels may be sensitive to physical (temperature, electrical or magnetic fields) and chemical (pH, ion factors, glucose, morphine and many other chemical compounds). An abrupt, reversible transition under a small change in environmental conditions is the most demanding behavior of such systems. From biomedical point of view non-toxicity and non-immunogenicity are also required. Recently, the special interest is focused on the thermo-responsive hydrogels exhibiting volume phase transition (VPT). They are synthesized from the polymers with lower or upper critical solution temperature and have been successfully applied in many fields, also as a carrier for controlled drug delivery into the living organisms. Thermally induced VPT results from the weakening of polymer–water and simultaneously the strengthening of polymer–polymer interactions [1]. These changes leads to sudden collapse of polymer network and to push out the water. This mechanism may accelerate the drug release process in a case of drug carrier systems [2].

In this work the biocompatible, non-toxic, thermo-sensitive hydrogels based on Poly(oligo(ethylene glycol)methyl ether methacrylate) – POEGMAs – were studied. Impact of molecular mass of used monomers, density of cross-linking and influence of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (aspirin, ibuprofen, naproxen) on VPT temperature and the dynamics was studied. Thermo-Optical Analysis and Dynamic Scanning Calorimetry were used to solve this problem. Swelling properties of obtained materials were compared by gravimetric methods.



This project was supported by Polish National Science Center grant no. 2016/21/N/ST5/03078

References:

- [1] Qiu Y. Park K. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2012, 64, 49.
- [2] Xia M. Cheng Y. Theato P. Zhu M. *Macromol. Chem. and Phys.* 2015, 216 (23), 2230.

SELECTIVITY OF INTERGEL SYSTEM BASED ON HYDROGELS OF POLYACRYLIC ACID AND POLY-4-VINYLPYRIDINE TO NEODYMIUM AND CERIUM IONS

Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Yeskalieva G., Khakimzhanov S.A.

*JCS "Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov",
050010, Republic of Kazakhstan, Almaty, Sh. Valikhanov st. 106
E-mail: jumadilov@mail.ru*

Rare-earth elements are widely used in many applications (from space technologies to electronics, etc.) [1-4]. Modern technologies of rare-earth metals production are based on their extraction from industrial solutions by ion-exchangers [5-8]. Any ion-exchange resin has selectivity to a certain rare-earth metal ion, restructuring of it is impossible.

Previous investigations showed that hydrogels in result of remote interaction undergo significant changes of electrochemical, conformational and sorption properties [9-13]. Each intergel system have maximum values of sorption properties in relation to certain rare-earth metal at certain hydrogels molar ratios. Aim of the study is to show that change of hydrogels molar ratio in intergel system hydrogel of polyacrylic acid (hPAA) – hydrogel of poly-4-vinylpyridine (hP4VP) provides changing of selectivity in dependence of ion nature.

Intergel system interacts with neodymium nitrate solution. Result of such interaction is sorption of the metal ions. Figure 1 shows dependence of extraction degree of Nd^{3+} ions of the intergel system hPAA-hP4VP from hydrogels molar ratios in time.

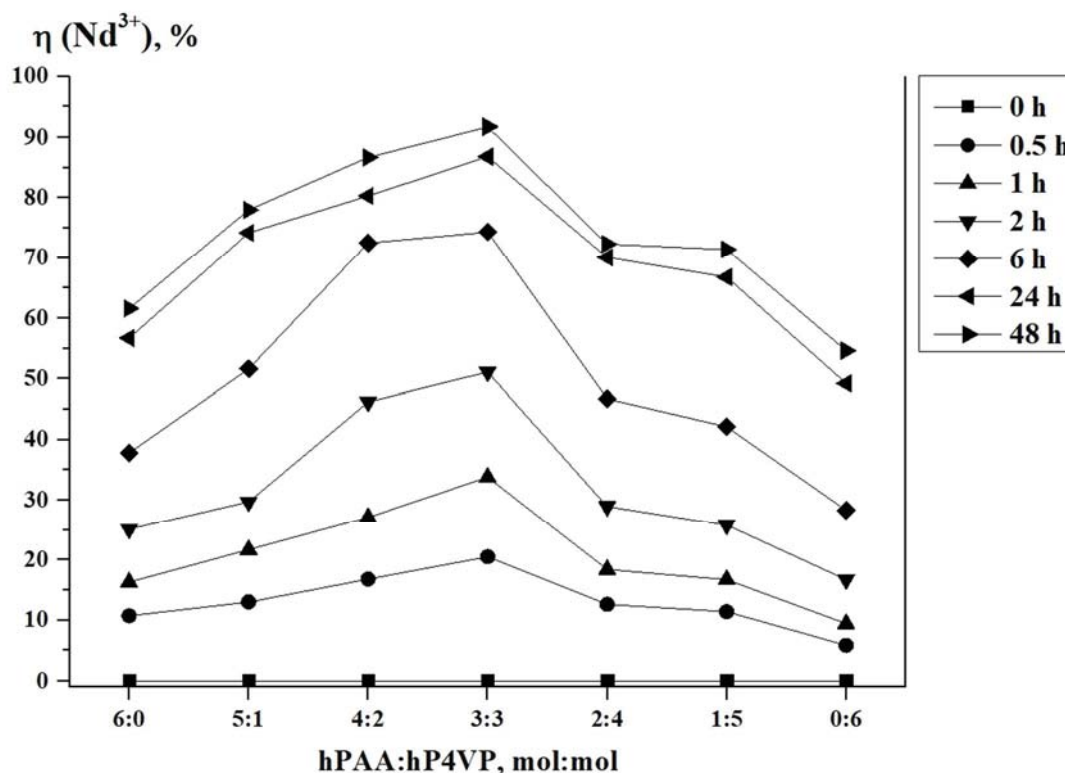


Fig. 1. Extraction degree (in relation to Nd^{3+} ions) of intergel system hPAA-hP4VP

As seen from figure 1, there are areas of maximum and minimum extraction degree. Such areas are hPAA:hP4VP=5:1, 4:2 and 3:3 ratios. High ionization of polymer structures occurs at their mutual activation at these ratios. Maximum sorption of neodymium ions occurs at 4:2 ratio, wherein 91.7% of neodymium is extracted at 48 hours of interaction of the intergel system with salt solution. Sorption degree of individual hydrogels of PAA and P4VP is 61.6% and 54.6% (at 48 hours) respectively.

Figure 2 represents dependence of polymer chain binding degree (in relation to neodymium ions) of the intergel system hPAA-hP4VP from time. Polymer chain binding degree of the individual hydrogels of PAA and P4VP is not sufficiently high (at 48 hours 50.2% and 45.6% of neodymium is bind respectively). Result of mutual activation of polymer hydrogels is significant increase of sorption ability of the hydrogels in intergel pairs in comparison with initial hydrogels. High values of polymer chain binding degree are observed at hPAA:hP4VP=5:1, 4:2 and 3:3 ratios. Maximum values are reached at 3:3 ratio at 48 hours of remote interaction of hPAA and hP4VP, binding degree is 73.9%.

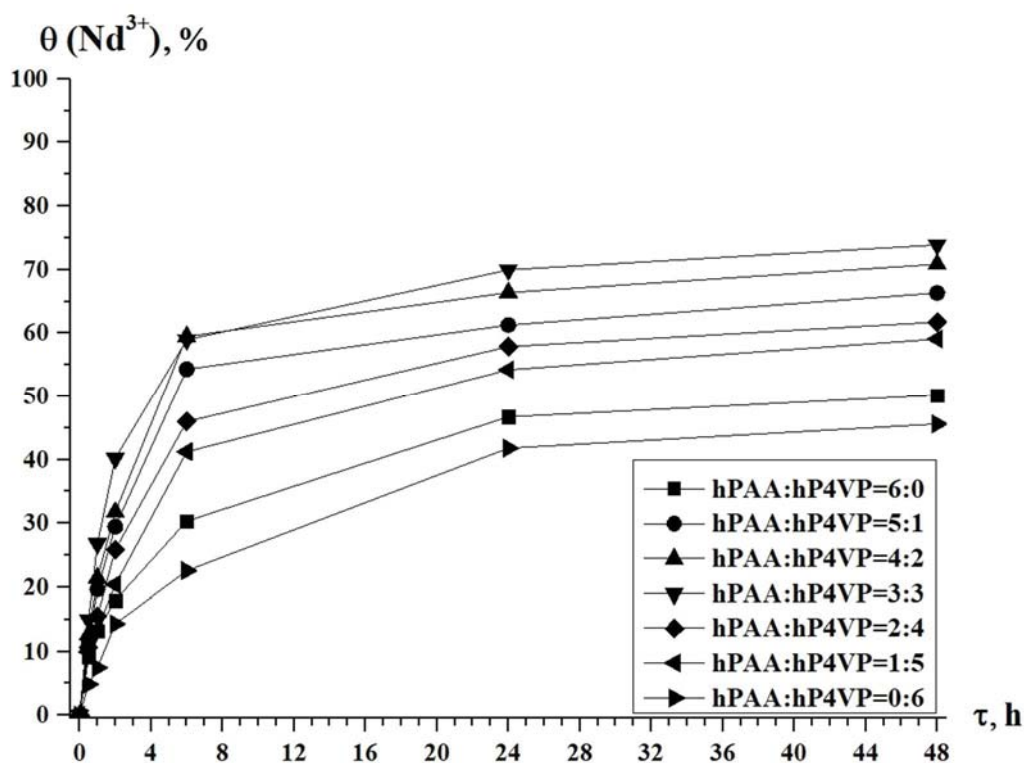


Fig. 2. Polymer chain binding degree (in relation to Nd^{3+} ions) of intergel system hPAA-hP4VP

Dependence of cerium ions extraction degree of the intergel system hPAA-hP4VP is shown on figure 3.

As seen from figure 3, maximum amount of cerium ions is sorbed by the intergel system hPAA-hP4VP at hPAA:hP4VP = 1:5 ratio. Extraction degree of cerium ions at 48 hours at this ratio is 92.3%. Obtained results indicate that cerium ions extraction degree by the individual hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine is not very high, sorption degree is 63.3% and 56.7% for polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels respectively. The rest intergel pairs in the intergel system hPAA-hP4VP also have significantly higher values of cerium ions extraction degree comparatively with extraction degree of cerium ions of initial hydrogels of PAA and P4VP.

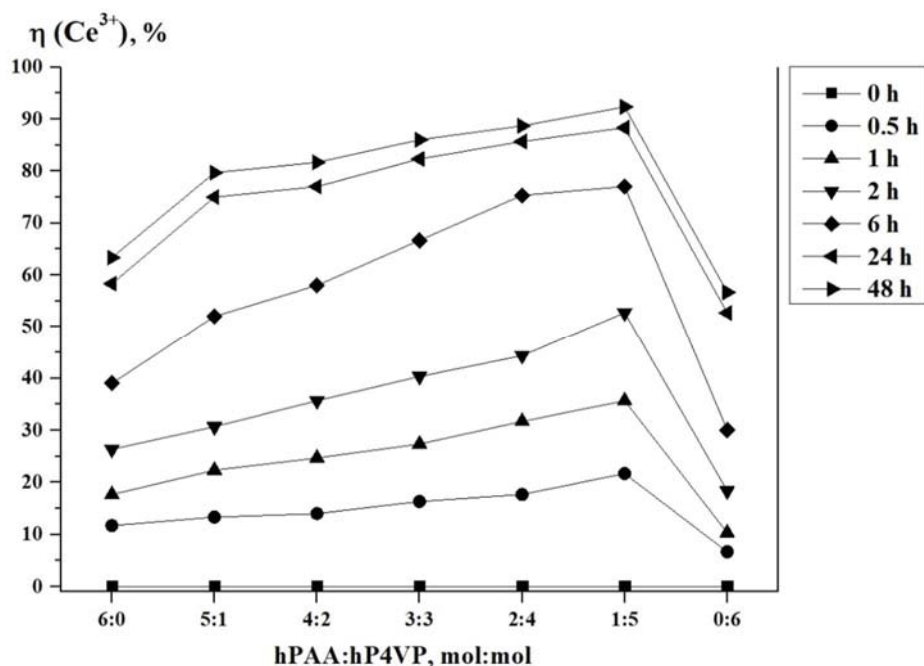


Fig. 3. Extraction degree (in relation to Ce^{3+} ions) of intergel system hPAA-hP4VP

Figure 4 shows dependence of polymer chain binding degree (in relation to cerium ions) of the intergel system hPAA-hP4VP from time. Maximum values of polymer chain binding degree in the intergel system are observed at hPAA:hP4VP=1:5 ratio at 48 hours, binding degree is 76.6%. High values of polymer chain binding degree are also seen at hydrogels ratios hPAA:hP4VP=2:4 and 3:3. It indicates to high ionization degree of macromolecules in result of mutual activation of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine hydrogels. Polymer chain binding degree of individual hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine at 48 hours is 52.5% and 47.0% respectively.

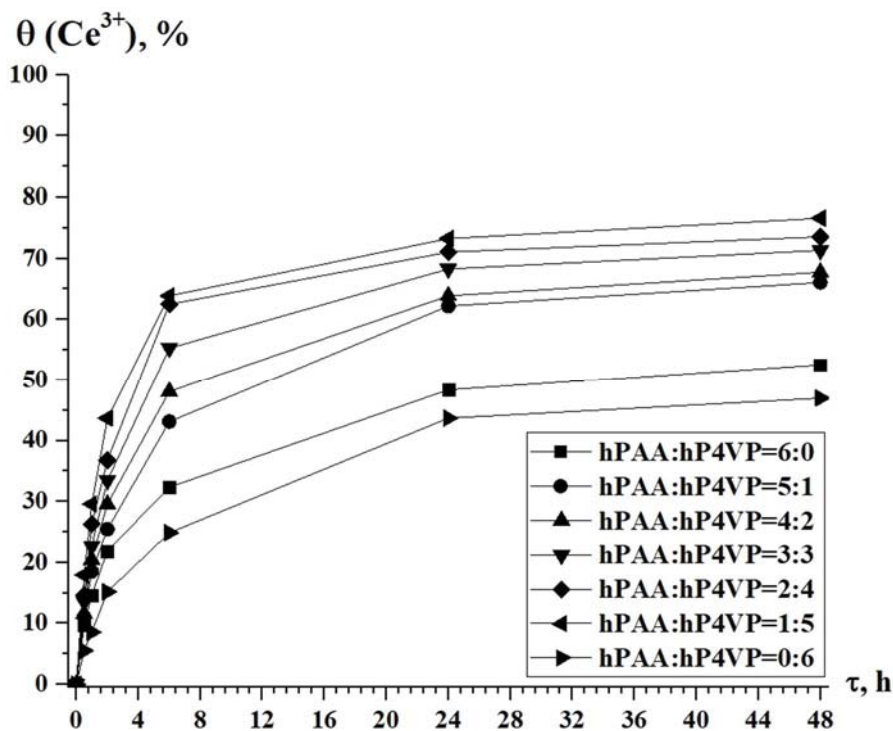


Fig. 4. Polymer chain binding degree (in relation to Ce^{3+} ions) of intergel system hPAA-hP4VP

Obtained results show opportunity to control selectivity of the intergel system based on rare-crosslinked polymer hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine by changing hydrogels molar ratios.

Conclusions

- 1. Individual polymer hydrogels of polyacrylic acid and poly-4-vinylpyridine do not have high values of sorption properties (extraction degree, polymer chain binding degree) in relation to Nd^{3+} and Ce^{3+} ions. Sorption degree of hPAA 61.6% and 63.3%, of hP4VP is 54.6% and 56.7% respectively to Nd^{3+} and Ce^{3+} ions. Binding degree of hPAA 50.2% and 52.5%, of P4VP is 45.6% and 47.0% respectively to Nd^{3+} and Ce^{3+} ions.**
- 2. Intergel system hPAA-hP4VP has the highest values of sorption properties in relation to Nd^{3+} ions at hPAA:hP4VP=3:3 ratio. Extraction degree is 91.7%, polymer chain binding degree is 73.9%.**
- 3. Intergel system hPAA-hP4VP has the maximum values of sorption properties in relation to Ce^{3+} ions at hPAA:hP4VP=1:5 ratio. Sorption degree is 92.3%, polymer chain binding degree is 76.6%.**
- 4. Selectivity of the intergel system hPAA-hP4VP can be re-arranged by chaining of hydrogels molar ratios.**

Acknowledgments

The work was financially supported (the work was made due to the grant funding of the Project: AP05131302) by the Committee of Science of Ministry of education and science of the Republic of Kazakhstan.

References:

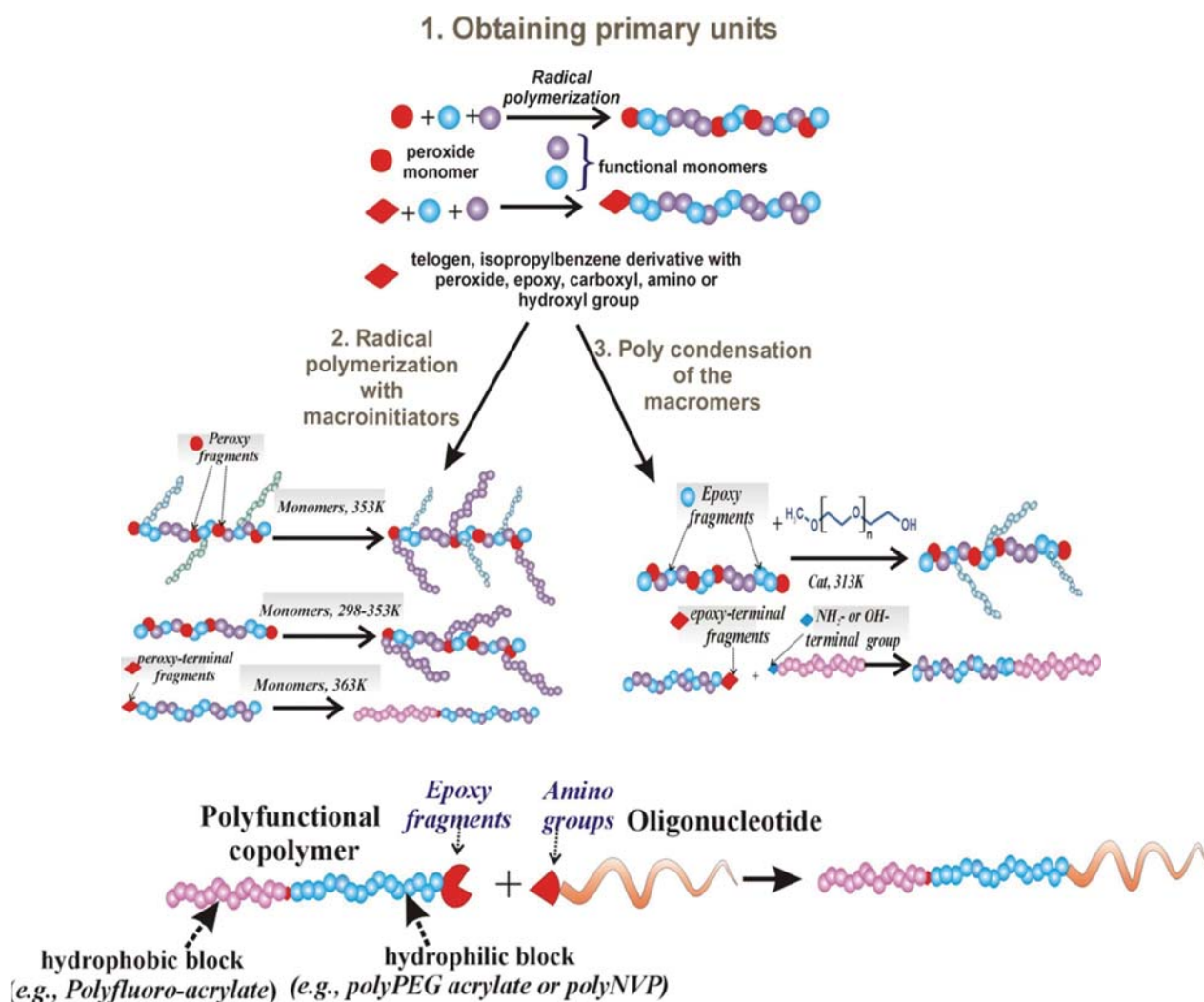
- [1] Greenwood N.N., Earnshaw A.: Chemistry of the elements. 2nd ed. Butterworth-Heinemann, Oxford 1997.
- [2] Evans C.H.: Episodes from the History of the Rare Earth Elements. Kluwer Academic Publishers 1996, 15, 268.
- [3] Evans C.H.: Biochemistry of the Lanthanides. Springer US 1990, 8, 444.
- [4] David A. Atwood.: The rare earth elements: fundamentals and applications. West Sussex: John Wiley & Sons, Chichester 2012.
- [5] Dorfner K.: Ion Exchangers. Walter de Gruyter, Berlin 1991.
- [6] Harland C.E.: Ion exchange: Theory and Practice. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1994.
- [7] Muraviev D., Gorshkov V., Warshawsky A.: Ion exchange. M. Dekker, New York 2000.
- [8] Zagorodni A.A.: Ion Exchange Materials: Properties and Applications. Elsevier, Amsterdam 2006.
- [9] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondaurov R.G., Jumadilov T.K.: J. Chem. Chem. Eng., 2014, 3, 265.
- [10] Jumadilov T.K., Himersen H., Kaldayeva S.S., Kondaurov R.G.: J. Mat. Sci. Eng. B, 2014, 4, 147.
- [11] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondaurov R.G.: J. Chem. Eng. Chem. Res., 2014, 1, 253.
- [12] Jumadilov T., Abilov Zh., Kondaurov R., Himersen H., Yeskalieva G., Akylbekova M. and Akimov A.: J. Chem. Chem. Tech., 2015, 4, 459.
- [13] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A.: Pol. Bul., 2017, 74, 4701.

MOLECULAR ASSEMBLAGE OF BLOCK/COMB-LIKE POLYAMPHIPHILS AND SELF-ASSEMBLIES IN LIQUIDS AND ON SURFACES

Alexander Zaichenko, Nataliya Mitina, Khrystina Harhay, Olena Paiuk, Nataliya Kinash, Orest Hevus

Lviv National Polytechnic University, Institute of Chemistry, Department of Organic Chemistry, Lviv 79013, Ukraine, e-mail: zaichenk@polynet.lviv.ua

Developed synthesis and properties of functional polyamphiphils (PA) and self-assemblies (SA), micelles, nanoparticles (NPs), and nanobrushes (NBs) of desired size and functionality is discussed. Combined radical and non-radical methods of the synthesis of primary oligomer-precursors containing terminal or side reactive groups and their using for LEGO-like assemblage of PA of block and/or comb-like structures were studied. Proposed approaches are based on polymerization of functional monomers including unsaturated peroxides in the presence of functional chain transfer agents. That provides controlling oligomer-precursor chain length and entering reactive side and terminal groups.



General scheme of molecular assemblage of functional polyamphiphils

The oligomer-precursors were used for construction of PA via:

- Polymerization providing formation of comb-like or block-copolymers using oligomer-precursors with side or terminal peroxide groups as macroinitiators, respectively;
- Polymerization providing formation of block-copolymers using oligomer-precursors with terminal hydroxyls (PEGs, polyoxazolines, fluorine alkyl alcohols, saccharides, rhamnolipids) as RedOx macroinitiators with Ce⁴⁺ salt;
- attachment of the blocks of distinct branching degree and functionality using oligomer-precursors with epoxide, amino, hydroxyl terminal groups via non-radical coupling reactions.

The general scheme of the molecular assemblage of the polyamphiphils is presented on the Figure.

Kinetic peculiarities of every polymerization step were studied. Novel copolymers were soluble in solvents of different polarity in wide pH range. Novel oligomer-precursors and PA of variable architectures, controlled lengths of blocks and side branches were studied using GPC, spectroscopy, and colloidal-chemical techniques. PA form SA of different degree of self-organization, size and morphology in liquids of various polarities as well as on surfaces of polymeric and inorganic nanoparticles and flat plate surfaces of various natures. These self-assemblies are specific containers for solubilization of water-insoluble substances and nanoreactors for nucleation and functionalization of magnetic, luminescent and scintillation NPs and NBs on the surfaces. TEM, DLS, SAXS, RAMAN and luminescent spectroscopy were used for study of SA, NPs and NBs.

The developed functional nanostructures were successfully tested as vehicles for drug and nucleic acid delivery and as physically detectable cell labels and scintillators for registration of X-ray and neutron irradiation.

ACRYLIC ACID SYNTHESIS. CONVENTIONAL (OIL-BASED) METHOD VS NEW APPROACHES

Roman Nebesnyi, Zoryan Pikh

Lviv Polytechnic National University. Stepana Bandery St. 12, 79013 Lviv, Ukraine.

roman.v.nebesnyi@lpnu.ua

Acrylic acid (AA) is a valuable monomer, world production of which amounts near 5 million tons annually. AA is used for production of paints, dispersants, textile auxiliaries etc. [1 – 5]. In last decade the amount of superabsorbent polymers production based on AA was rapidly increased [5]. It causes AA market growing by 3 – 6 % annually and this growing will continue in long run trend.

The conventional method of AA production is the two-step propylene oxidation via intermediate stage of acrolein formation [6]. This method is characterized by good economic efficiency and simplicity of technological design, but it is based on oil feedstock and therefore is strongly dependent on highly volatile oil market. During 2005 – 2014 oil prices were high enough to cause a problem of diversification of AA raw materials base and high relevance of new methods of AA production development. And development of methods of renewable AA synthesis has become a new trend. Based on this point of view the most promising methods are AA synthesis based on glycerol and AA synthesis based on biomass. Another method which also can be considered as a method of renewable AA synthesis is aldol condensation of acetic acid with formaldehyde (via the scheme: biomass – syngas – methanol – acetic acid and formaldehyde – acrylic acid).

The aim of this paper is to compare the most promising methods of AA production with the conventional (oil-based) one.

Glycerol based acrylic acid. An interest to this approach increased with biodiesel boom. The reason is the by-product of biodiesel production is glycerol which became widely accessible and comparably inexpensive raw material (Fig. 1). There are numerous publications regarding glycerol oxidehydration into acrolein and acrylic acid. And W–V–Nb–O bronzes catalysts are among the most efficient ones [7]. It was also reported one-pot glycerol oxidehydration to acrylic acid over multifunctional catalysts [8]. But the highest AA yield does not exceed 50.5 %.

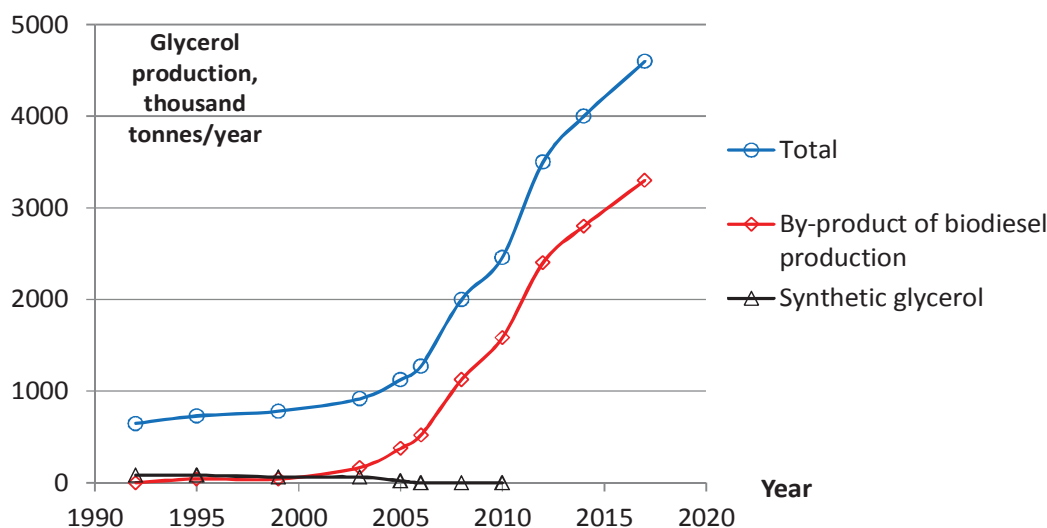


Fig. 1 Global glycerol production

Biomass based acrylic acid. Production of AA from renewable raw materials is carried out by fermentation of biomass to lactic acid with further dehydration to AA. Ca–Cu–Na–K sulfates were reported as efficient catalysts of lactic acid to AA dehydration [9]. The separation and purification of lactic acid from fermentation broth is a difficult process because of the unlimited solubility of lactic acid in water. An alternative procedure was achieved by forming methyl lactate first and then purifying it via distillation, followed by hydrolysis of methyl lactate to lactic acid. It was reported methyl lactate could be used as feedstock for the production of other chemicals such as acrylic acid and save energy costs [10]. The AA yield or the total AA and methylacrylate yields are near 63 %. The principal weakness of this approach (biomass based AA) is considerable duration of the process [11] and consequently low productivity of reaction equipment.

Condensation methods. The reactions of aldol condensation of carbonyl compounds are among the most promising methods of acrylic monomers production. AA synthesis via the route: biomass – syngas – methanol – acetic acid and formaldehyde – acrylic acid can be considered as a renewable method of acrylic acid synthesis. All stages of the specified method, except the last one, are implemented industrially. However, aldol condensation of acetic acid (AcA) with formaldehyde (FA) to AA is not realized in practice due to insufficient performance of known catalysts for this stage. Nevertheless, the number of studies devoted to this process has been increased recently.

Different approaches were used for efficient catalysts development: acid type catalysts [12], base type catalysts [13], as well as bi-functional type catalysts [14] were synthesized and tested for acrylic monomers synthesis via aldol condensation reaction. Also different supports were used for catalyst synthesis: SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, Sb₂O₃, Al₂O₃, and the effect of support-oxide interaction on catalytic performance in aldol condensation processes was reported [15]. So the qualitative and quantitative composition of the catalyst, acid-base characteristics of the catalysts surface and support-oxide interaction were found as the factors affecting its catalytic performance in aldol condensation of carbonyl compounds.

In recent researches it was reported that the use of SBA-15 carrier for V-P-O catalyst may be efficient in AA and methylacrylate synthesis [16]. And, like in other papers, the catalytic performance was associated just with acid–base properties of catalyst which is caused by support type and the P/V atomic ratio.

In our previous researches it was determined that B–P–W–V–O_x/SiO₂ catalysts are rather efficient in gas-phase aldol condensation of AcA with FA to AA [17]. It was found out that the optimal atomic ratio of the catalyst components B:P:(W+V) is 3:1:0.3; and the optimal atomic ratio W:V is 2:3. The application of this catalyst allows to achieve 57 % AA one pass yield.

It is well known that efficiency of its use as a catalyst depends on many physical-chemical characteristics, namely specific surface area, porous and crystal structure, surface acidity. The latter can be varied within wide range by hydrothermal treatment (HTT). So it was interesting to determine the effect of hydrothermal treatment of the silica support of B–P–W–V–O_x/SiO₂ catalysts on its properties in condensation reactions. Thus, to regulate the porous structure of the support, latter was subjected to HTT in the temperature range 100-250°C for 3 h.

As it can be seen from the Fig. 2, the maximum on curves of pore size distribution (PSD) is shifted towards higher values of pore diameter when temperature of HTT increases. The catalyst supported on silica and subjected to HTT at 150 °C is characterized by the highest catalytic performance. We associate the increasing of catalysts performance mostly with changing of pore size distribution of the catalysts surface. In addition to increase of mechanical strength of silica gel granules subjected to hydrothermal treatment, reduction of coke formation takes place, as well as prolongation of the catalysts life.

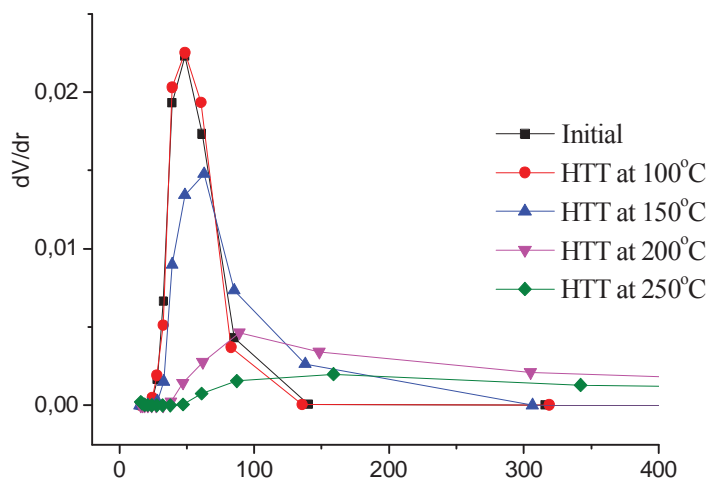


Fig. 2. PSD-curves for B–P–W–V–O_x catalyst supported on silica and treated by HTT at various temperatures

B–P–W–V–O_x/SiO₂ catalysts are also efficient in oxidative condensation process (oxidative condensation of methanol with acetic acid to acrylic acid and methylacrylate (Table. 1)). The feature of this process is simultaneous obtaining of two valuable monomers – AA and methylacrylate.

Table 1

Performance of the B–P–W–V–O_x/SiO₂ catalysts in aldol condensation and oxidative condensation processes (at optimal conditions)

Parameter \ Process	Aldol condensation		Oxidative condensation	
	Untreated catalyst	Treated catalyst	Untreated catalyst	Treated catalyst
Conversion, %	64	75	38	57
Selectivity, %	89	91	93	93
One pass yield, %	57	68	32*	50*

* - Total yield of acrylic acid and methylacrylate

Oil based acrylic acid. The method of AA production from propylene via intermediate stage of acrolein formation became quite popular since 80s of the 20th century. AA yield based on propylene is near 81 % [18]. Both stages are carrying out in flow rate reactors with fixed catalyst bed. The regular temperature for propylene oxidation is 350 °C and for acrolein oxidation 320 °C. The reaction steam moves to the second stage without separation.

Relative oil market stabilization after 2014 remains this method of AA production as the most preferable in terms of economic efficiency. But there are series of publications regarding direct propane oxidation to AA [19]. The reason is propane is much cheaper raw material. But due to low AA selectivity this method is still under development.

Taking into account that fact acrolein is the intermediate product of high scale AA production (conventional method) and also intermediate product of one of the most promising alternative (green) methods of AA production (based on glycerol), improving the performance of acrolein oxidation catalysts is of high interest.

Thus, highly selective unsaturated aldehydes oxidation in the presence of inorganic Se-containing catalysts was reported [20]. But the use of water soluble catalysts causes the problem of reagents separation and catalysts separation and reuse. To solve this problem we use novel type

of acrolein oxidation catalysts – Se-containing microgel-based colloidal organocatalysts. Use of these catalysts allows us to convert acrolein to AA or methylacrylate (in methanol medium) at high one pass yield as well as high selectivity (up to 97 %). Another huge advantage of these catalysts is simplicity of catalysts separation and reuse. Besides, the process is carrying out at mild reaction conditions (at 50 °C and atmospheric pressure) (Table 2).

Table 2

Comparison of the methods of acrylic acid and methylacrylate synthesis

Method of acrylic acid production	Reagent conversion, %	Acrylic acid selectivity, %	Methylacrylate selectivity, %	Total acrylates one pass yield, %	Temperature, °C
Acrolein oxidation (industrial process)	94	89	0	84	320
Glycerol oxidehydration	100	50.5	0	50.5	265
Biomass conversion via lactic acid	-	-	-	63.7	330
Biomass conversion via methylactate	76	54.3	26.4	61.3	400
Aldol condensation of acetic acid with formaldehyde	75	91	0	68	380
Oxidative condensation of methanol with acetic acid	57	89	4	50	400
Oxidative esterification of acrolein with methanol using Se-containing microgel catalysts	93	0	97	90	50

Taking into account the summarising results (Table 2), all considered approaches of acrylic acid (methylacrylate) synthesis are highly competitive. And industrial implementation of them will facilitate the expansion of raw materials base of AA production as well as reduction of its price.

Acknowledgements: We thank State Fund for Fundamental Research (Ukraine) for the grant support.

References:

- [1] X. Zhang, L. Lin, T. Zhang, H. Liu, Chem. Eng. J., 2016, 284, 934–941.
- [2] G.Nafe, M. López-Martinez, M. Dyballa et al. J. Catal., 2015, 329, 413–424.
- [3] C. Peterson, J. Chapman and J. Gallacher, US Pat., 8864950 B2, 21 Oct 2014.
- [4] C. Peterson and J. Chapman, US Pat., 20130085303 A1, 4 Apr 2013.
- [5] H. S. Chu, J. H. Ahn, J. Yun, I. S. Choi, T. W. Nam and K. M. Cho, Metab. Eng., 2015, 32, 23–29.
- [6] M. Tanimoto, D. Nakamura, T. Kawajiri, US Pat., 6545178, 08 Apr 2003.
- [7] A. Chierogato, F. Basile, P. Concepción et al. Catal. Today J., 2012, 197, 58-65.
- [8] A. Chierogato, M. D. Soriano, F. Basile et al. J. Applied Catal. B: Environmental, 2014, 150-151, 37-46.
- [9] J. Zhang, J. Lin, P.Cen, Canadian J. of Chem. Eng., 2008, 86, 1047-1053.
- [10] J. Zhang, J. Lin, X. Xu, P.Cen, Chinese J. of Chem. Eng., 2008, 16, 263-264.
- [11] C. Gao, C. Ma, P. Xu. J. Biotechnology Advances, 2011, 29, 930–939.
- [12] D. Yang, C. Sararuk, K. Suzuki, Z. Li, C. Li, Chem. Eng. J., 2016, 300, 160-168.
- [13] X. Guo, D. Yang, C. Zuo, Z. Peng, C. Li, S. Zhang, Ind. Eng. Chem. Res., 2017, 56, 5860–5871.
- [14] D. Yang, D. Li, H. Yao, G. Zhang et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2015, 54, 6865–6873.
- [15] H. Zhao, C. Zuo, D. Yang, C. Li, S. Zhang, Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55, 12693–12702.
- [16] J. Hu, Z. Lu, H. Yin, W. Xue, A. Wang, L. Shen, S. Liu, J. of Ind. and Eng. Chem., 2016, 40, 145-151.
- [17] R. Nebesnyi, East.-Eur. J. of Ent. Tech., 2015, 73, 13-16.
- [18] J-I. Dubois, F. Desdevises, F. Desdevises, S. Serreau, US Pat., 734519, 18 Mar 2008.
- [19] C. Klanner, M. Dieterle, G-P. Schindler, US Pat 7388106, 17 June 2008.
- [20] Z. Pikh, R. Nebesnyi, V. Ivasiv, A. Pich, S. Vynnytska, J. Chem. & Chem. Tech., 2016, 10, 401-411.

SULFUR/ORGANIC COPOLYMERS AS VULCANIZING AGENTS FOR RUBBER

Jakub Wręczycki, Dariusz M. Bieliński, Rafał Anyszka

*Institute of Polymer and Dye Technology, Lodz University of Technology,
Stefanowskiego 12/16, 90-924 Lodz, Poland, jakub.wreczycki@gmail.com*

It is well known that sulfur is present in nature in native form, for example in Tarnobrzeg (Poland) or occurs in a form of various sulfur-containing minerals (sulfides or sulfates). Moreover, nowadays enormous amounts of sulfur are also generated as a waste from petroleum industry. This is related to indispensability of its removal in petroleum refining processes in order to obtain fuels with low sulfur content and lead to waste-sulfur problem. One of rising and environmentally beneficial approach to consume by-product sulfur is using it for synthesis of sulfur/organic copolymers [1-3].

The most thermodynamically stable form of sulfur under ambient conditions is orthorhombic sulfur (S_α) present in the form of eight-membered rings (S_8). During heating, orthorhombic sulfur firstly converts into monoclinic sulfur (S_β) at 95,6°C and afterwards at temperature of about 119°C the crystals of S_β and residual crystals of S_α melts into yellow, low-viscous liquid (S_λ) which still consists mainly of S_8 rings. In the melted sulfur, above the temperature of about 159°C (S_μ), eight-membered sulfur rings undergoes ROP (ring-opening polymerization) which leads to formation of linear, diradical sulfur forms and consequently polymeric sulfur (S_w) deep-red in colour. Rapid quenching of the polymerized mixture to room temperature results in obtaining product consisting of polymeric (insoluble) sulfur and unreacted (soluble) sulfur in the form of S_8 rings. However, polymeric sulfur quickly recombines at room temperature back to the S_8 form (namely S_α), thus its stabilization is essential to obtain any useful product [3-6].

Stabilization of thermally generated sulfur diradicals during ROP process may be attained towards copolymerization process with unsaturated organic compounds i. e. dicyclopentadiene (DCPD), styrene (ST) or limonene (LIM), which may also be a by-product from citrus industry. Bulk copolymerization of elemental sulfur with unsaturated organic compounds leads to synthesis of sulfur/organic copolymers and has been studied for over 40 years [6]. However, recently it has gained new recognition due to successful copolymerization of elemental sulfur with 1,3 – diisopropenylbenzene by W. Chung and J. Pyun [3], the so-called „inverse vulcanization” and its use in advanced, cutting-edge applications (e.g. polymeric electrode materials for Li-S batteries, infrared transmitting materials) [2, 3, 7]. General scheme of copolymerization reaction between elemental sulfur and unsaturated organic species is presented below (Fig. 1).

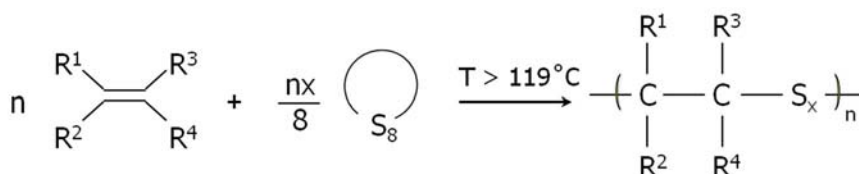


Fig. 1. General scheme of copolymerization reaction between elemental sulfur and unsaturated organic compounds.

Up to now, in rubber industry only two types of sulfur gained widespread use – elemental (orthorhombic) – soluble in-rubber and polymeric – insoluble in-rubber. Application of sulfur/organic copolymers in rubber industry as vulcanizing agents may constitute very promising approach in its utilization, facilitating production of alternatively cross-linked rubber vulcanizates of enhanced properties in comparison to conventional ones. What's more, due to insolubility of polymeric form of sulfur in rubber, sulfur/organic copolymers do not have tendency to bloom on the rubber surface and simultaneously may prevent from loss of tackiness. Despite not many reports on application of sulfur/organic copolymers in elastomeric composites can be find in the scientific literature, there are some examples present in the patent literature [8-11].

In our research, a few various sulfur/organic copolymers were synthesized *via* „inverse vulcanization” process (Table 1) and purified from unreacted (soluble) sulfur by toluene extraction [12]. The mass ratio of unreacted (soluble) sulfur and polymeric (insoluble) sulfur in copolymerization products, as well as in a reference sample (vulcanized with orthorhombic sulfur) was presented in Fig. 2.

Table 1

Composition of prepared sulfur/organic copolymers.

Sample symbol	Sulfur content [wt. %]	Type of organic comonomer(s)	Organic comonomer(s) content [wt. %]
PS	100,0	–	–
S/DCPD	90,9	Dicyclopentadiene	9,1
S/DCPD/TRP	87,0	Dicyclopentadiene/Turpentine	8,7/4,3
S/DCPD/ST	87,0	Dicyclopentadiene/Styrene	8,7/4,3

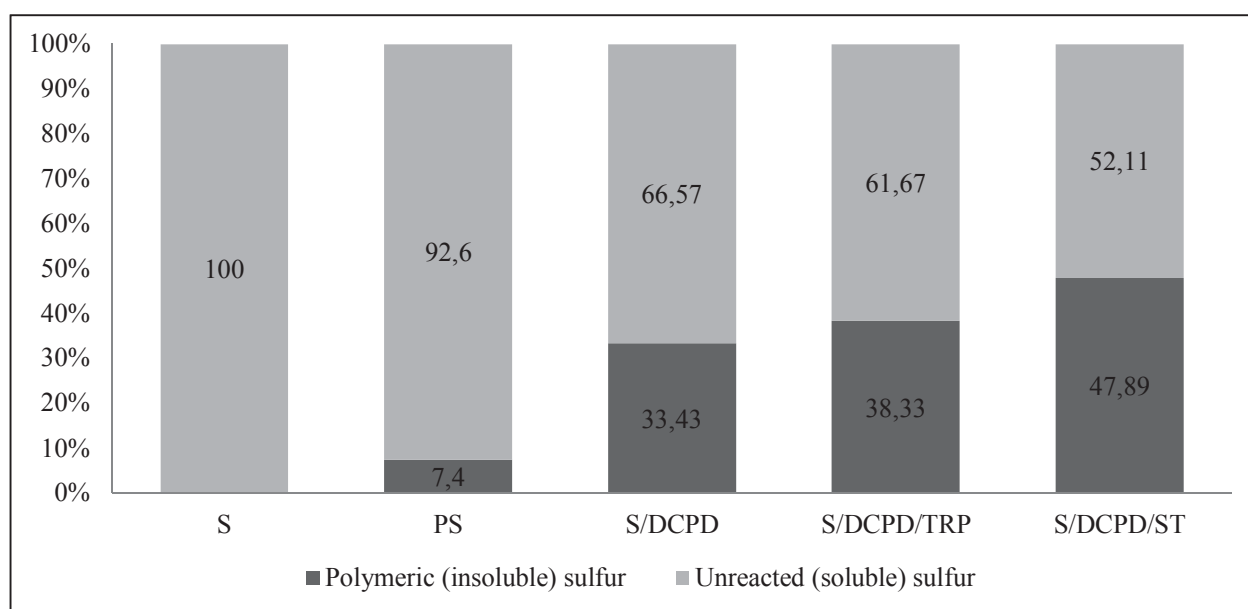


Fig. 2. The mass ratio of polymeric (insoluble) and unreacted (soluble) sulfur in copolymerization products.

Thermal behavior of sulfur-organic copolymers as well as successful purification was confirmed by DSC analysis (Fig. 3).

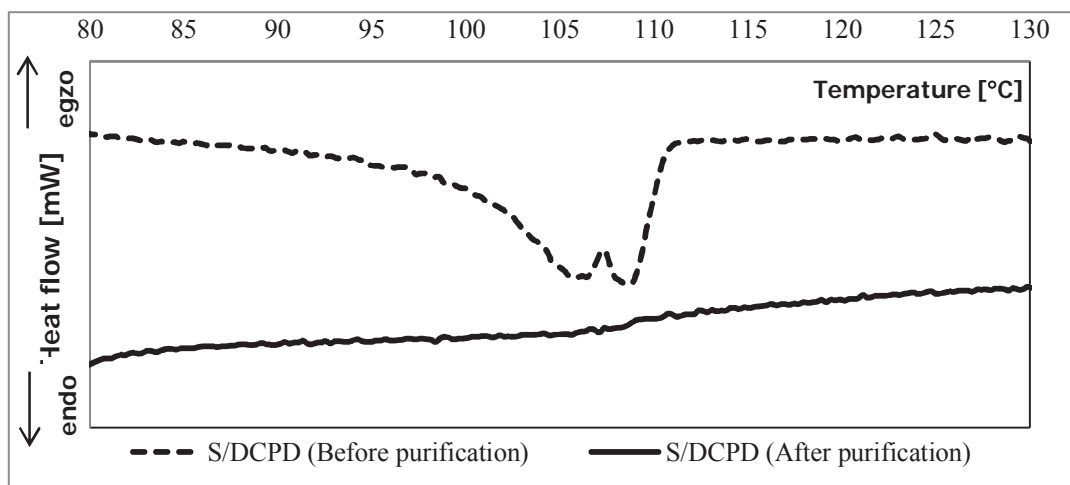


Fig. 3. DSC thermograms showing disappearing of crystalline phase originating from unreacted sulfur after purification of sulfur-organic copolymers.

After toluene extraction of sulfur-dicyclopentadiene copolymer (S/DCPD) all unreacted sulfur which remained after copolymerization process was completely removed. It is clearly visible on DSC thermograms (Fig. 3). Peaks originating from crystalline phase of unreacted (elemental) sulfur totally disappeared.

Mechanical properties under static conditions (tensile strength (TS), elongation at break (Eb) and modulus at 100% of elongation (SE100)) of vulcanizates cross-linked with unpurified sulfur/organic copolymers were carried out and compared (Fig. 4). Moreover, crosslink density analysis of prepared SBR-based vulcanizates were carried out by equilibrium swelling and compared to their mechanical properties (Fig. 5).

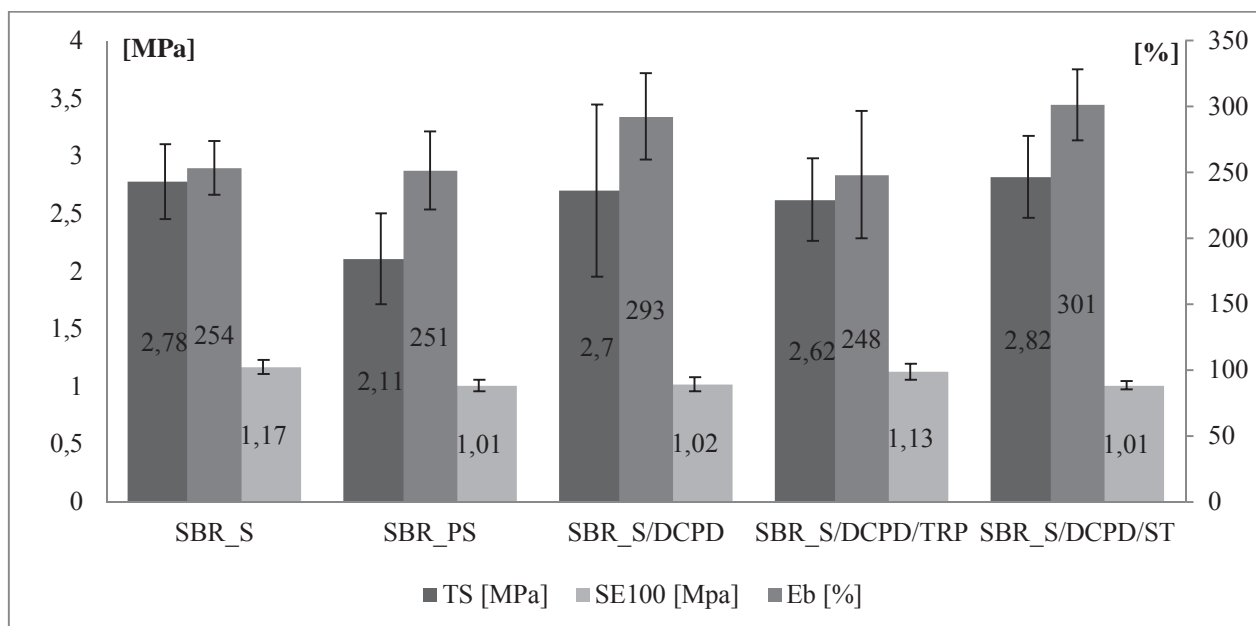


Fig. 4. Comparison of selected mechanical properties of cross-linked SBR-based vulcanizates.

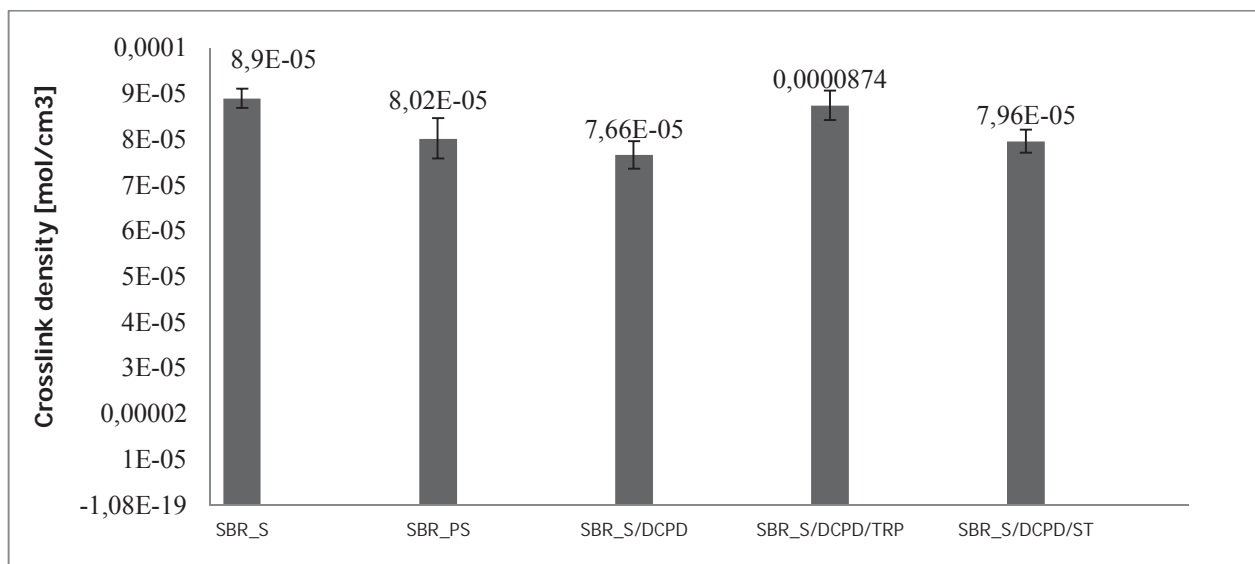


Fig. 5. Crosslink density of cured SBR-based vulcanizates.

The results show that application of various sulfur-organic copolymers as a curatives, despite similar sulfur content, leads to obtain vulcanizates of different crosslink density. In some cases (SBR_S/DCPD/TRP) utilization of sulfur-organic copolymers may lead to obtain vulcanizates with crosslink density comparable to the reference sample, which seems to be very promising.

The results also indicate on classical dependence between crosslink density of cured samples and their elasticity. Samples of lower crosslink density (SBR_S/DCPD; SBR_S/DCPD/ST) exhibit higher elongation at break and the other way around, vulcanizates of higher crosslink density (SBR_S; SBR_S/DCPD/TRP) show lower elongation at break, being also more stiff (higher SE100).

However, application of sulfur-organic copolymers based on DCPD and DCPD mixed with styrene leads to obtain vulcanizates of tensile strength comparable to the reference sample but exhibiting higher elasticity.

References:

- [1] Rauchfuss T., Nat. Chem., 2011, 3, 648.
- [2] Boyd D. A., Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55, 15486.
- [3] Chung W. I, Pyun J. et al., Nat. Chem., 2013, 5, 518.
- [4] Oae S.: Organic Chemistry of Sulfur, Plenum Press, New York 1977.
- [5] Colvin H., Bull Jr. C., Rubb. Chem. Technol., 1995, 68, 746.
- [6] Currell B. R. et al., New Uses of Sulfur - Advances in Chemistry – Chapter 1, American Chemical Society, Washington 1975.
- [7] Lim J., Pyun J., Char K., Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 2.
- [8] United States Patent (US 4739036), Colvin H. et al.
- [9] United States Patent (US 4902775), Colvin H. et al.
- [10] United States Patent (US 3264239) Rosen G., Helmer W. D.
- [11] United States Patent (US 4740559) Johansson A. H. et al.
- [12] ASTM D4578 – 89 (Reapproved 2002)

COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF RENEWABLE RAW MATERIALS

**O. Mukbaniani^{1,2}, J. Aneli², E. Markarashvili^{1,2}, T. Tatrishvili^{1,2},
M. Razmazashvili¹, G. Buzaladze²**

¹*Iv. Javakhishvili Tbilisi State University, I. Chavchavadze Ave., 1, Tbilisi 0179, Georgia*

²*Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials,*

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University, I. Chavchavadze Ave., 13, Tbilisi 0179, Georgia

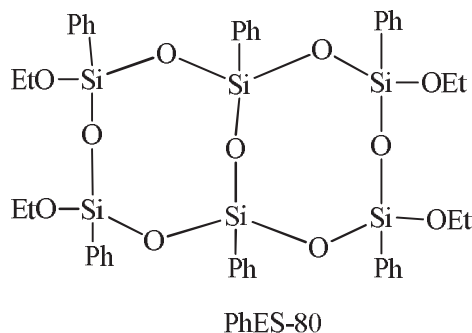
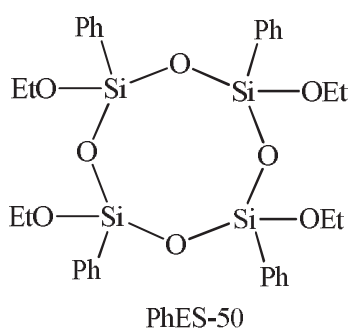
E-mail: omar.mukbaniani@tsu.ge

Inorganic silicon-based polymers have been used as coating binders for more than 60 years. The first silicon-based coating binders were the waterborne alkali silicates used in the formulation of heat-cured zinc rich primers in the 1940's [1].

Polysiloxane coatings are largely inorganic in nature and are inherently more resistant to these degradation mechanisms for three principal reasons: 1. Polysiloxanes are characterized by the presence of repeating Si-O groups in the polymer backbone. The bond strength of Si-O is 108 kcal/mole. Organic coatings contain C-C bonds, which have a bond strength of 83 kcal/mole. The higher energy required to cleave the Si-O bonds in polysiloxane coatings provides greater stability and superior resistance to weathering and thermal degradation. 2. The siloxane bond has about 50% ionic character and is readily hydrolyzed, especially when catalyzed by an acid or base. Coating durability in weathering is thought to be due to the reversible nature of siloxane hydrolysis. Siloxanes in the presence of moisture are in equilibria that strongly favor condensation of silanols to siloxanes [2]. The result is that a photon of absorbed high-energy radiation in the presence of moisture will hydrolyze siloxane bonds, but they reform spontaneously. In this way no permanent harm is done to the film. 3. The silicon in the polysiloxanes polymer backbone is already approximately 50% to 75% oxidized, i.e., each Si is bonded to 2 to 3 oxygen atoms. Therefore, oxidative degradation that affects C-C bonds present in organic polymers cannot occur in the already oxidized Si-O polysiloxane polymer chain [3]. Resistance of the polysiloxane to attack by atmospheric oxygen and oxidizing chemicals is improved.

The aim of our work is obtaining of new wood polymeric composites on the basis of sawdust powders and ecologically friendly different organic binders.

It is known that the sawdust contains cellulose structural rings with hydroxyl groups. One of the used by us substances phenylethoxysilane (PhES-50 and PhES-80) contains ethoxyl groups. The noted groups participate to the etherification reaction with a binder through the macromolecular and intra-molecular reactions.



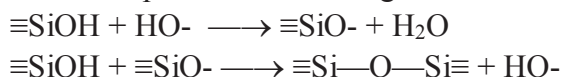
Processes that occur during the curing are complex and varied. A modern look at an overview of the curing liquid glass itself and in the various homogeneous and heterogeneous systems, the most widely encountered in practice, is presented in a number of reviews.

Acting as an adhesive or binder liquid glass system goes from liquid to solid in many ways and may be divided into three types:

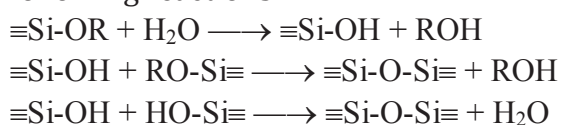
- 1) the loss of moisture by evaporation at ordinary temperatures;
- 2) the loss of moisture from the system, followed by heating above 100°C;
- 3) the transition to the solid state by introducing specific reagents, which is called hardeners. Naturally, these three types are used in combination.

In solution the polymerization degree depends on two factors - the silica modulus and the solution concentration. Each solution has a distribution of degree of polymerization of anions. Distribution is superimposed on the polymer distribution of anions on the charges, which is also determined by these two factors.

The processes occurring in the silicate solution, governed by two reversible reactions:



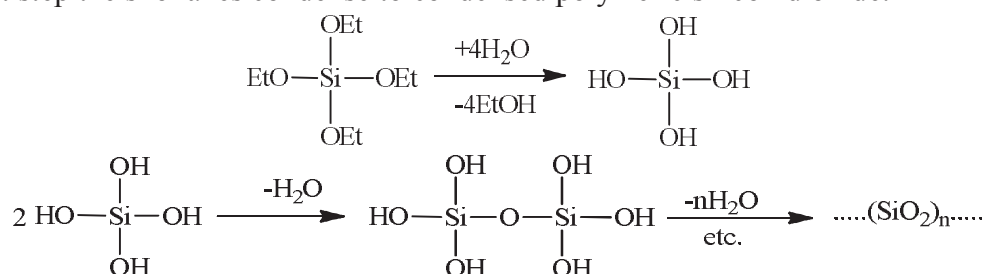
Polysiloxane hydrolytic condensation reactions may proceed according to the following reactions



On the intermediate stages it is possible the reactions between of $\equiv\text{Si-OH}$ band contained liquid glass and cellulose molecule, which are take place with dehydration reactions. These reactions go through obtaining of three dimension structures. Formation of such structures takes place also at use of Na_2SiF_6 , which accelerates the processes.

The colophony is in the structure of different plants main structure containing the isomeric acid rings. The noted structural ring can introduce to reaction both with PhES-50 or PhES-80 and with liquid glass. At presence of colophony it may be realized the donor-acceptor bond with straw matrix, which is connected with formation of additive intermolecular forces and leads to increasing of material strengthening.

The application of the sol-gel process was most intensively studied [4]. Their impregnation technique was aimed at using the bound water in the cell wall in order to direct the sol-gel process to the cell wall and to achieve a deposition of the silicate therein [5]. Unreacted alkoxy silanes, e.g. in the Lumina should evaporate in the curing phase and do not contribute to the weight percent gain [6]. Wood modification applying the sol-gel process of silicon alkoxides has been reported by several research groups. The formation of inorganic gels can be divided in two stages, see the reaction scheme. In the first step the silicon alkoxide groups (silicic acid esters) are hydrolysed by water molecules to form siloxanes; this process can be catalysed by acids or bases. In a subsequent step the siloxanes condense to condensed polymeric silicon dioxide.



1. We have investigated the FTIR spectra for pure sawdust, binders, two- and three-components composites systems. It is interesting, that in composites based on sawdust one can see the absorption pick characteristic for asymmetric valence oscillation of bonds $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ with maximum near 1066 cm^{-1} , which possess to siloxane bond in the fragment of cyclotetrasiloxane fragment. Besides of the sorption strips are coincided one to other. In the spectrum one can see the absorption strips 1267,

1373, 1429, 1515, 1600-1650, 1733, 2800-2950, 3363 typical for methyl groups, C-H bond absorption (-C/C-/CH₃), CH₂ cellulose -lignin, C=C aromatic, C=C alkene, (C=O etheric bond), C-H methyl, methylene and phenyl groups, O-H alcoholic group, respectively. In the spectrum of PhES-80 it is seen two maximums in the region of 1060 and 1132 cm⁻¹ corresponding to asymmetrical valence oscillations of the fragment Si-O-Si and absorption stripe in the zone 1349 and 1483 cm⁻¹ of ≡Si-OC₂H₅.

2. Mechanical strength. To testing were underwent the composites obtained at different temperatures and pressures. Testing on impact viscosity of the same samples was conducted on the apparatus of Sharpy type and it was shown that the mechanical strength on bending and impact viscosity changes in a wide range with the change of temperature and pressure.

3. Thermal stability. There were conducted the investigations on study of thermal stability of composites by method Vica. Temperature dependence of the softening of composites has monotonic increasing character with approaching to definite limit values.

4. Water absorption. There were conducted the study of water absorption of the obtained composites with use of the standard method.

On the basis of the obtained experimental data it can be made the following conclusions:

1. The strength of composite on the basis of sawdust as filler (95 wt %) and PhES-80 (5 wt %) as binder in general depends on the technological parameters – temperature and pressure. Namely the strength of composites obtained at increasing temperature in the range 90 -120°C and fixed pressure (17 MPa) monotonically increases in the range 4.5 up to 21 MPa. The composites obtained at increasing pressure (8 -15 MPa) and constant temperature (110°C) exhibit high value of this parameter at relatively low pressures (22 MPa at technological pressure 8 MPa). Probably more monolith structure in these materials creates at optimal conditions of the technological regime. In this case high values of the bending strength (20-22 MPa) have composites, obtained under two types of regimes: when temperature is about 120°C and pressure-17 Mpa or when T=110°C and P=12 MPa. The level of dispersion plays also significant role in formation of mechanical properties – mechanical strength of these composites is the higher the lower is the average diameter of sawdust particles.

2. The composites, where PhES-50 is used instead of PhES-80 the dependence of the bending strength practically is analogical, but the conditions of obtaining of materials with high values of the bending strength are changed to definite extent. This parameter is changed in the range 12-15 MPa (composites were obtained at constant temperature and different pressures) and 14-19 MPa (obtained at different temperatures and constant pressures).

3. The composites contained polyethylene (5 wt %) generally exhibit higher mechanical properties and depend on the regime weaker in comparison with ones don't contenting polyethylene. Obviously, the polyethylene in this composite plays the role of additive binder. By more high indexes are characterized the composites including high dispersive sawdust and polyethylene. So, for composites based on high dispersive filler, polyethylene and PhES-80 the strength reaches 33 MPa. This result may be described with high value of the sawdust particles surface and, consequently to creation of high number of bonds between filler particles and binder molecules.

The experimental results show that the technological conditions essentially influence on the microstructure of composites. Obviously, it is necessary to provide the optimization of thermodynamical conditions for obtaining the composites with best technical parameters.

4. The samples obtained were tested on the impact strength. The composites based on PhES-80 and sawdust (the particles sizes up to 1 mm) is characterized by increasing of this parameter at increasing of obtaining temperature (90-180°C) at constant pressure (17 Mpa). This fact shows that at fixed pressure the conditions of formation of the solid composites with high impact factor are improved. It is possible the passing of some heterogeneous chemical reactions between active groups on the surface of sawdust and PhES, which may be reason of increasing of the impact strength of these

composites to some extent. However for the composites obtained at constant temperature (110⁰C) and variable pressures (8-15 MPa) the impact strength changes for the samples obtained at 15 MPa. These results show once more that formation of the composites with high impact strength may be at optimal pressures and temperatures. Analogical results we obtain for composites based on PhES-50 and sawdust with same relation of components as in case of composites based on PhES-80. We tried improve the mechanical properties of the composites by introduction to them high density polyethylene. However obtained results show some insignificant improve of the properties if the particles size of sawdust are about 1 mm, while the composites containing more dispersive particles (up to 0.5 mm) the results are significantly better. In general obtaining of wood composites with high mechanical strength is due to true selection of the ingredients of composites and optimal technological conditions effectively influencing on the microstructure of materials.

5. The composites based on PhES-80 with sawdust are characterized with improved thermal stability, when the “technological” pressure increases till definite level. This result is obvious, because of two reasons: a) the integral volume of communicated micro-empties distributed chaotically in the composite body reduced at relatively high pressures and, consequently, the rigidity and thermal stability of the material increases; b) PhES-80 creates intensive heterogeneous chemical bonds in composites.

6. The composites based on PhES-50 with sawdust are characterized with rather high thermal stability in comparison with analogues based on PhES-80. Probably the composites based on PhES-50 contain non great numbers of the micro-empties. Dependence of the composite’s softening on the technological pressure is same as for composites with PhES-80 (the higher is this pressure the higher thermal stability). So the molecular segments of PhES-50 have less mobility in comparison with PhES-80, which is characterized with high breching of the molecular fragments.

7. The composite containing the particles with sizes up to 1 mm is less stable than the analogue with same sawdust but with particles up to 0.5 mm. This result is interpreted in the same terms as in case of considered above (the integral surface of the heterogeneous interaction is more in case of small particles and respective composite is more rigid than that containing big sawdust particles).

8. Water absorption is one of the important characteristic of such materials as wood composites, because they are often used in conditions of damp climate. products included in the wood structure in result of evaporation of the secondary products of these reactions. This phenomenon may be connected with formation of the associates on the basis of binder molecules and water ones. With low water absorption is characterized the composites containing colophony. Here it is exhibited the ability of this binder to fill well of this empties. The composites containing binary binders are characterized with different water absorption, the amount of which depends on the character of interactions of them with water molecules. The experiment shows that the water of the wood composites may be changed by selection of type and concentration of the binders.

Acknowledgments. The financial support of the Georgian National Science Foundation, Science and Technology Centre in Ukraine, Grant # STCU 5892, is gratefully acknowledged.

References:

- [1] H.H. Kline, “Inorganic Zinc Rich”, Generic Coating Types, Technology Publishing Co., p.166, 1996.
- [2] Finzel W.A. and Vincent H.L.: Silicones in Coatings” FSCT Monograph, p. 21, 1996.
- [3]. Brown L.H., “Silicones in Protective Coatings”, Treatise on Coatings, Vol 1, Part III, Film Forming Compositions, Marcel Dekker, p. 530, 1972.
- [4] Saka S., Miyafuji H., Tanno F. Wood-inorganic composites prepared by the sol-gel process. J. Sol-Gel Sci., Technol., 2001, 20, 213.
- [5] Saka S., Sasaki M., Tanahashi M. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel processing. 1. Wood-inorganic composites with porous structure. Mokuzai Gakkaishi 1992, 38, 1043.
- [6] Mai C., Holger Militz. Wood Sci. Technol., 2004, 37, 339.

EFFECT OF POLYMERIC MATRIX ON CONDUCTIVE NETWORK CREATION AND ELECTRICAL, RHEOLOGICAL, MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON BLACK-FILLED COMPOSITES

Olga Mysiukiewicz^a, Bartosz Gospodarek^a, Paweł Ławniczak^b, Tomasz Sterzyński^a*

*^aPolymer Processing Division, Institute of Materials Technology,
Faculty of Mechanical Engineering and Management,
Poznań University of Technology, Piotrowo 3, 61-138 Poznań, Poland*

*^bInstitute of Molecular Physics Polish Academy of Sciences,
Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland*

**e-mail: olga.k.mysiukiewicz@doctorate.put.poznan.pl*

Even though commonly used polymeric materials, such as polypropylene, polyethylene, poli(vinyl chloride) and others are electrical insulators, they can establish a good matrix for conductive composites. When electrically conductive particles dispersed in a polymeric matrix create a network, electrical current can flow throughout the resulting composite's volume. This phenomenon is called the electrical percolation and the filler content which results in a sudden change of conductivity is called the percolation threshold [1-2]. Typical curve of electrical conductivity vs. filler content is shown in Figure 1.

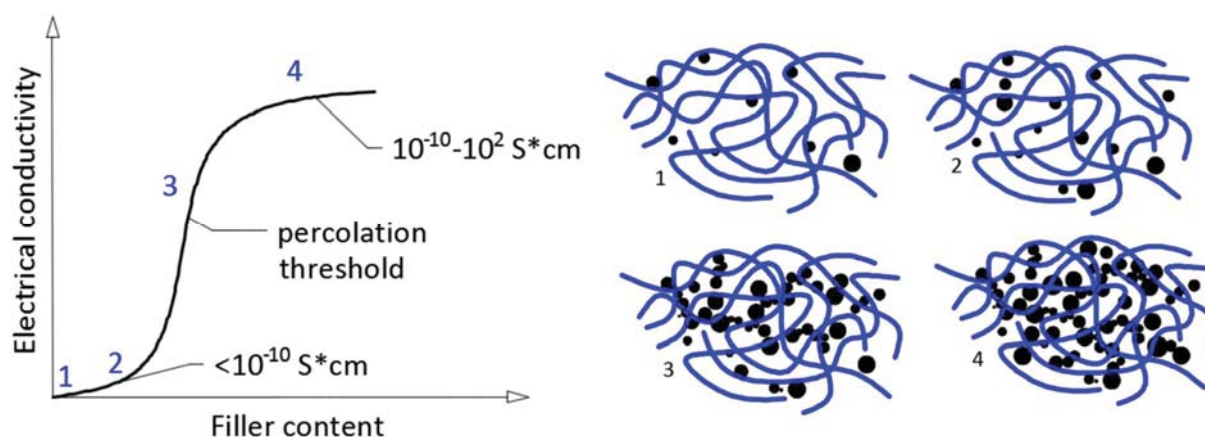


Fig. 1. Typical electrical conductivity vs. filler content curve along with schematic representation of composites' morphologies at certain points; polymer chains drawn as blue lines, filler particles drawn as black dots

Creation of the conductive network influences different composite properties, apart from electrical conductivity. Addition of a relatively big amount of a filler (the percolation threshold often exceeds 10wt% [3]) results in changes of mechanical or rheological properties [4]. However, the order of magnitude and type of aforementioned changes depend on numerous factors, including filler composition, shape and size, processing technology or the properties of the polymeric matrix [1, 3, 5]. Even though the impact of such factors has already been investigated, we do think that the topic of matrices in electrically conductive polymeric composites deserves further insight. The aim of this study is description of the effect of polymeric matrix on creation of the conductive network and on changes of mechanical, rheological and electrical properties of polymeric composites.

As the matrices for the investigated composites, two extrusion grades of low density polyethylene (LDPE) (LDPE 150E by Dow, MFR of 0.25 g/10min) and poli(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) (EVA 2018 CO by Sipchem, MFR of 2.5 g/10min) were chosen. Both of the resins are a frequent choice for conductive composites. Even though they are synthesized in a similar process, EVA macromolecules are known to be less branched and more polar [6]. In order to evaluate influence of aforementioned differences on composites' properties, two types of composites containing 10-20 wt% of conductive carbon black (Vulcan XC72 by Cabot) were manufactured. The composites were prepared by melt mixing method using a co-rotating twin screw extruder, pelletized and followed by compression molding into 0.1 and 1 mm films.

Measurements of electrical conductivity of the composite samples were performed using a Novocontrol Alpha dielectric spectrometer within the frequency range of 1-10⁷Hz, voltage of 1V. The conductivity values measured at 1Hz in function of filler content are presented in Figure 2. It can be assumed that tested materials reveal a percolation behavior. Interestingly, the EVA-based composites show percolation threshold at a lower filler concentration in comparison with LDPE and they also achieve higher conductivity values.

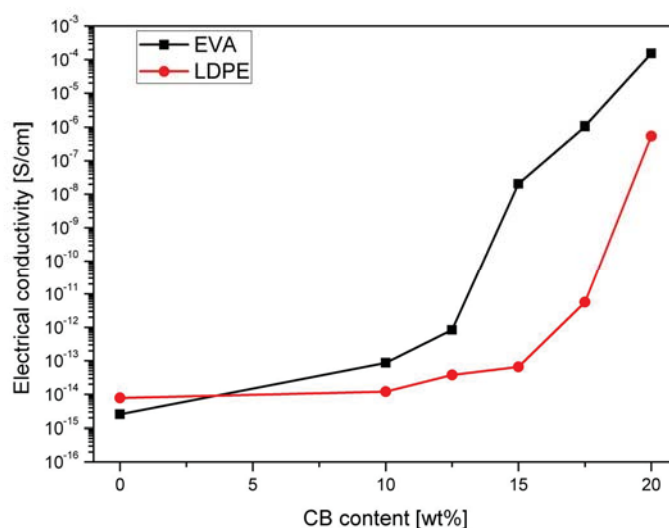


Fig. 2. The electrical conductivity of both types of composites measured at 1Hz, 1V in function of carbon black content

Mechanical properties of the composites were determined in a uniaxial drawing test. The crosshead speed of 50 mm/min was applied. Tensile strength Rm values of both types of composites are presented in Figure 3. Mechanical properties of the composites are vastly influenced by addition of carbon black. A decrease of tensile strength can be observed for almost all of the samples, except for the EVA-based ones containing 10 and 12.5wt% of carbon black, which reveal almost the same Rm values as the neat resin. A noticeable drop of tensile strength of the EVA-based composites can be observed when the CB content exceeds 15wt%, whereas in case of the LDPE-based ones, a steady decrease of Rm values can be seen at the whole filler concentration range.

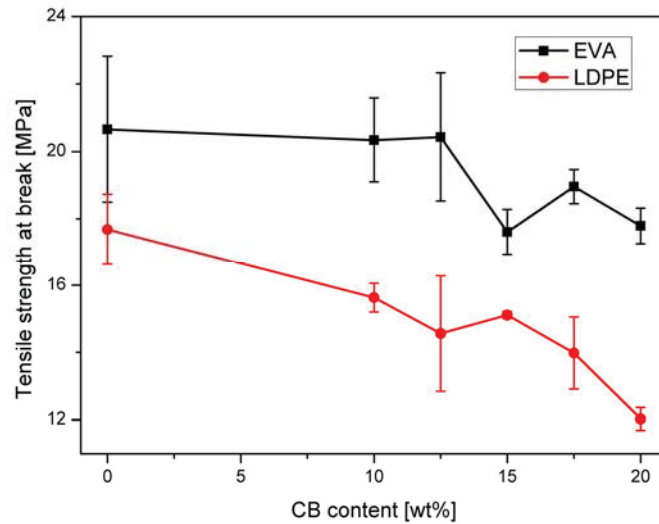


Fig. 3. Tensile strength at break in function of carbon black content for LDPE- and EVA-based composites

Rheological properties of the composites and neat resins were assessed using a rotational rheometer operating at frequency range of $0.5\text{-}500\text{s}^{-1}$ and a constant amplitude of 0.1%, that is within the linear viscoelastic range of the materials. The values of the damping factor ($\tan\delta$) in function of the frequency are presented in Figure 4. A frequency-independent $\tan\delta$ value can be attributed to occurrence of the "rheological percolation" [4]. This behavior can be noticed in case of EVA-based samples filled with 20wt% of the filler only, but an almost constant run of damping factor is presented by the composites filled with 15 and 17.5 wt% of CB. A similar phenomenon does not take place in case of the composites based on LDPE.

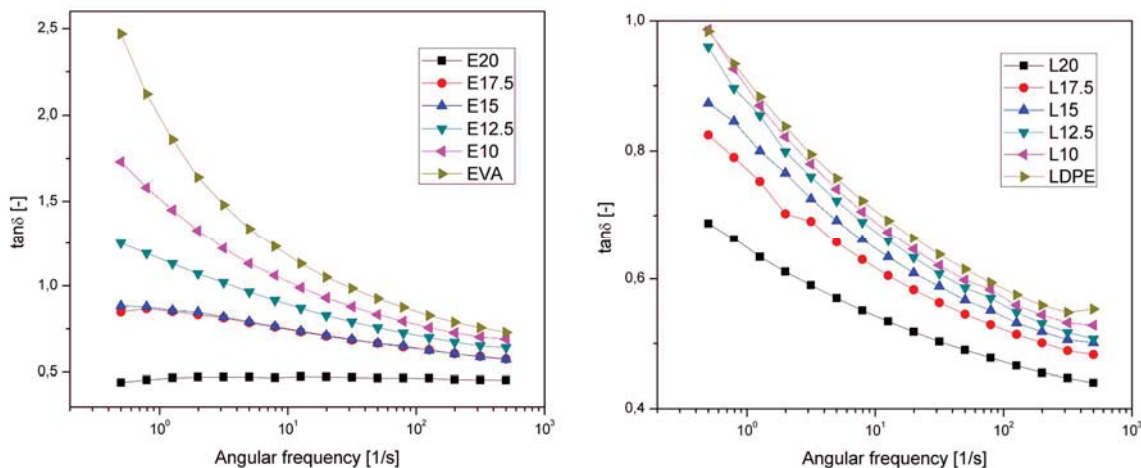


Fig. 4. Damping factor values of the composites and the resins in function of the angular frequency

We can assume that electrical, mechanical and rheological properties change due to incorporation of carbon black into the polymeric matrix. In some cases the pattern of the changes can indicate a pronounced alteration of the composites' morphology, attributed to the creation of the conductive network. This phenomenon is usually collocated with a sudden change of a property at a fixed CB content. In order to compare the influence of the polymeric matrix on the pattern of the

changes of different properties, filler content values attributed to sudden alteration of electrical conductivity, tensile strength, storage modulus and damping factor are collected in Table.

Sudden changes of different properties of composites, related to the CB content

Property	CB content at which a sudden change occurs [wt%]	
	LDPE-based composites	EVA-based composites
Electrical conductivity	20	15
Tensile strength at break	-	15
Storage modulus	-	20
Damping factor ($\tan\delta$)	-	15

It can be concluded that in case of LDPE-based composites a sudden change of electrical conductivity can be seen only. On the contrary, mechanical, rheological and electrical properties of EVA-based composites reveal a pronounced change at 15wt% of the filler. It can be assumed that in case of the composites containing EVA, both electrical and rheological percolation can be observed, whereas in case of the LDPE-based composites, only one of them can be noticed. This behavior can be explained by different phenomena between the electrical and rheological percolations. The former is predominantly determined by filler-filler interaction and the latter is vastly influenced by filler-polymer interactions [7]. Changes of rheological and electrical properties are connected but the underlying physical phenomena are different.

Creation of the filler-filler and filler-polymer networks within the polymeric matrix is influenced by the molecular structure of the resin. It's known that commonly it is easier to disperse filler particles within the linear macromolecules. Low density polyethylene is characterized by its high branching level, thus arrangement of the filler particles may be hindered by strong intermolecular interactions, leading to an only limited creation of the electrically conductive filler network. Conversely, application of a less-branched polymeric matrix, similar to poly(ethylene-co-vinyl) acetate enables to efficiently obtain an electrically conductive polymeric composite.

Acknowledgments:

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education in Poland under Grant No 02/25/DSPB/4400

References:

- [1] Strumpler R., Glatz-Reichenbach J., *J. Electroceramics*, 1999, 3:4, 329
- [2] Mun S. C., Kim M., Prakashan K., Jung H. J., Son Y., Park O. O., *Carbon*, 2014, 67,64.
- [3] Zhu D., Bin Y., Matsuo M., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2007, 45, 1037.
- [4] Munstedt H., Stary Z., *Polymer*, 2016, 98, 51.
- [5] Asare E., Evans J., Newton M., Peijs T., Bilotti E., *Mater. Des.*, 2016, 97, 459.
- [6] Bugada D. C., Rudin A., *Eur. Polym. J.*, 1992, 28, 219.
- [7] Potschke P., Abdel-Goad M., Alig I., Dudkin S., Lellinger D., *Polymer*, 2004, 45, 8863.

ELASTOMER COMPOSITES OF BUTADIENE ACRYLONITRILE RUBBER CONTAINING GRAPHENE NANOPATELETS

Maja Szczechowicz¹, Dariusz Bieliński², Mariusz Siciński²

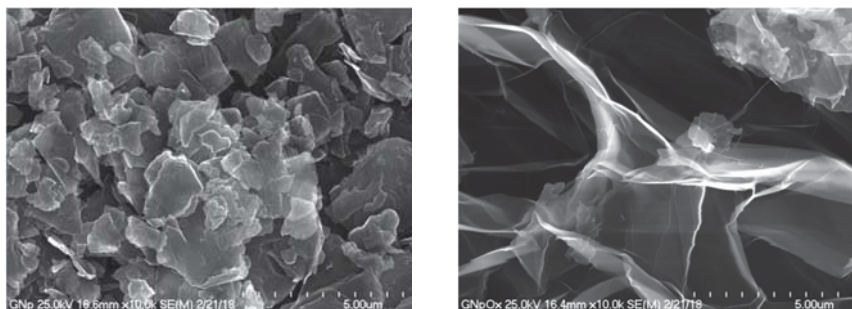
¹ *ACS Rubber Division Student Chapter, Institute of Polymer and Dye Technology, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology Stefanowskiego 12/16 Street, 90-924 Łódź, Poland
maja.szczechowicz.pl@gmail.com*

² *Institute of Polymer and Dye Technology, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, Stefanowskiego 12/16 Street, 90-924 Łódź, Poland*

Nanocomposites bring new possibilities, however there are still many technological problems in their production. A poor dispersion of nanofillers in the polymer matrix caused by their large specific surface area is the main problem.

The aim of my research was to make nanocomposites using premix method. This method is commonly used to improve the dispersion of conventional micro – fillers in rubber. Also the premixes were made of rubber of various molecular weights (liquid and solid rubber) to additionally examine whether the viscosity of the systems will affect dispersion. As fillers were employed commercial graphene nanoplatelets (Cheep Tubes, USA) and graphene nanoplatelets containing oxygen groups (mainly hydroxyl groups with a content of 2%), produced by the research group of Leszek Stobiński working at the Graphene Laboratory at the Warsaw University of Technology.

In this work, SEM (Scanning Electron Microscope) analysis of fillers, complex dynamic viscosity of blends, vulcanization parameters, filler dispersion using a light reflection microscope, mechanical properties under static and dynamic conditions, cross and surface resistances were examined.



Pictures of fillers made with Scanning Electron Microscope

(left – commercial graphene nanoplatelets, right – graphene nanoplatelets containing oxygen groups)

POLYLACTIDE AND THERMOPLASTIC STARCH BLENDS PLASTICIZED WITH SILANE COMPOUNDS

Agnieszka Szadkowska, Regina Jeziorska, Ewa Spasówka, Magdalena Żubrowska
Industrial Chemistry Research Institute, 01-793 Warsaw, Rydygiera 8, Poland,
agnieszka.szadkowska@ichp.pl, regina.jeziorska@ichp.pl, ewa.spasowka@ichp.pl,
magdalena.zubrowska@ichp.pl

Introduction

Poly lactide (PLA), a biodegradable aliphatic polyester, is one of the most potential materials with great environmental benefits since it offers very low toxicity and high mechanical performance. However, a low glass transition temperature (about 60 °C) and relatively high brittleness limit its applications [1]. There are many ways of improving PLA toughness including copolymerization and melt blending with other more flexible commodity polymers such as linear low density polyethylene or rubbers, as well as plasticizers [2, 3]. Generally, an efficient plasticizer decreases the glass transition temperature (T_g) and melting point (T_m) of polymers [4].

Thermoplastic starch (TPS) is one of the well-known biopolymers and is often used in order to lower the cost of the final product and enhance the biodegradable characteristics of polymer composites [5]. Thus, melt compounding TPS with PLA is one of the most promising methods to solve PLA limitations [6]. Nevertheless, incompatibility between hydrophobic PLA and hydrophilic starch results in poor mechanical properties, due to inadequate interfacial interaction between these polymers. It has been previously suggested that the intensive interfacial interactions among hydrogen bonds of the anhydride groups of the maleated polylactide (MPLA) and the hydroxyl groups of the starch are responsible for the increase in tensile, flexural and impact properties of PLA and thermoplastic potato or corn starch blends [7].

The objective of this paper is to investigate the thermal, mechanical, rheological and morphological properties of silane nonreactive and reactive compounds toughened PLA/TPS blends in the presence of MPLA used as a compatibilizer.

Materials

Poly lactide polymer (PLA) 2003D, melt flow rate (MFR) of 6.9 g/10 min (ISO 1133) was provided by NatureWorks (USA). Maleated polylactide (MPLA) containing 0.68 wt.% of grafted maleic anhydride, MFR = 3.8 g/10 min (ISO 1133) was obtained according to the procedure published elsewhere [8] and used as a compatibilizer for PLA/TPS blends at the concentration of 10 wt.%.

Thermoplastic corn starch (TPS) was obtained by melt blending according to the procedure published elsewhere [9] and used as biodegradable additive. Corn starch standard with about 23 % of amylase, 11–13 % humidity and pH 6.5 was purchased from Cargill (Germany). The glycerol with 99.5 % purity was product of Rafineria Trzebinia (Poland).

Silicone rubbers, such as polydimethylsilane (POLSIL OM-2000, Chemical Plant Polish Silicones Ltd.), $\eta = 2000 + 500$ cP, $d = 0,97$ g/cm³ and polydimethylsiloxanol (Plastosil M-2000, Chemical Plant Polish Silicones Ltd.) containing 0.04 wt.% of reactive silanol groups, $\eta = 2000 + 500$ cP, $d = 0,97$ g/cm³.

Blends preparation

The various blends containing 1.5, 3 or 5 wt.% of nonreactive (NP) and reactive plasticizer (RP) were prepared through melt-compounding using a Berstorff twin-screw co-rotating extruder

(D = 25 mm, L/D = 33). Compounding was carried out using a screw speed of 150 rpm and also a temperature profile of 35°C/165°C/175°C/180°C/180°C/180°C/175°C/185°C/185°C and 200°C for the sequential heating zones, from the hopper to the die. Then, the material was cooled in water and pelletized.

Results and discussion

To investigate the effect of interfacial modification on the mechanical performance of the nonreactive and reactive silane compounds toughened PLA/MPLA/TPS (60/10/30) blends, the tensile stress-strain behavior was characterized (Fig. 1). Table 1 illustrates the influence of plasticizers on the tensile and flexural properties, as well as impact strength, HDT and melt flow rate (MFR) of PLA/MPLA/TPS blends. The addition of plasticizers caused a significant increase in an elongation at break, tensile and flexural strengths, as well as in impact strength. Simultaneously, the nonreactive plasticizer decreased tensile and flexural modulus. The opposite behavior was observed in the presence of reactive plasticizer indicating that the polydimethylsiloxanol is an efficient plasticizer for PLA/MPLA/TPS blends. It is well known that the degree of polymer crystallinity may significantly influence on the polymer mechanical properties, since it affects the extent of the intermolecular secondary bonding (Table 2). For crystalline regions wherein molecular chains are packed in an ordered arrangement, wide-ranging secondary bonding occurs between adjacent chain segments. These bonds lead to significant increase of polymer tensile modulus with growing degree of crystallinity.

As can be expected, MFR of the blends increased as a function of plasticizer. However, the higher values were obtained for the blends with reactive plasticizer. Moreover, nonreactive plasticizer decreased HDT. Based on the mentioned above results it can be supposed that using of reactive plasticizer can improve intermolecular interactions among the blend components through the reactive =SiOH groups.

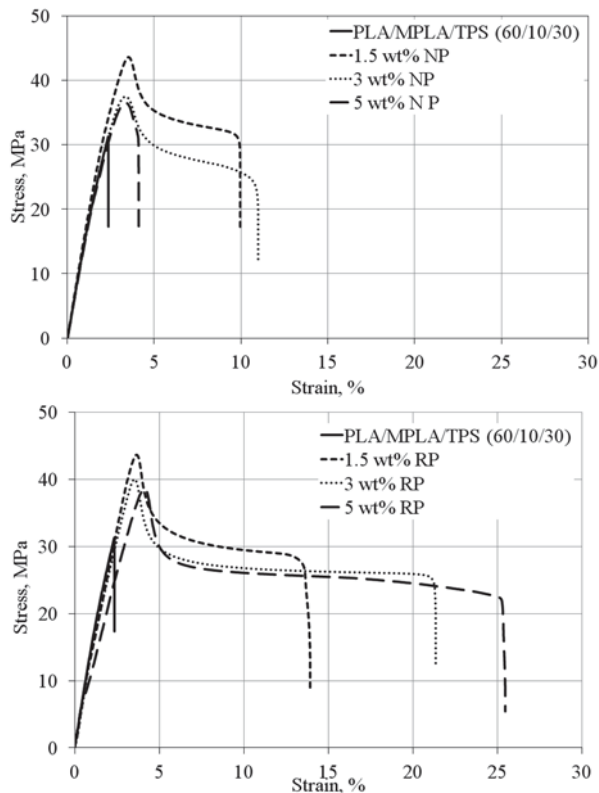


Fig. 1. Stress-strain curves for PLA/MPLA/TPS (60/10/30) blends with nonreactive (a) and reactive plasticizers (b)

Table 1

Mechanical and rheological properties of plasticized PLA/MPLA/TPS blends

Property	PLA/MPLA/TPS 60/10/30	Nonreactive plasticizer, wt%			Reactive plasticizer, wt%		
		1.5	3	5	1.5	3	5
Elongation at break, %	2.4±0,3	9.8±0,8	11.0±0,4	3.9±0,7	13.9±0,9	22.2±0,6	25.7±0,2
Tensile strength, MPa	33 ±1	43±1	38±1	37±1	44±1	41±1	39±1
Tensile modulus, MPa	3264 ±64	3090±32	3085±47	2862±37	3534±68	3452±60	3374±43
Flexural strength, MPa	53±2	64±2	60±3	53 ±1	64±2	62 ±1	58 ±1
Flexural modulus, MPa	2658±67	2350±25	2319±57	2220±48	2937±29	2717±61	2676±28
Impact strength, kJ/m ²	1.2±0.2	1.7±0.4	1.9 ±0.4	2.0±0.5	1.5±0.4	3.0±0.7	2,5±1.1
HDT, °C	54	52	52	52	54	54	54
MFR (210 °C; 2.16 kg), g/10 min	34.5	31.5	31.7	41.5	28.6	52.3	60.4

Table 2

Thermal properties of plasticized PLA/MPLA/TPS blends

Property	PLA/MPLA/TPS 60/10/30	Nonreactive plasticizer, wt%			Reactive plasticizer, wt%		
		1.5	3	5	1.5	3	5
Crystallinity, %	14.6	14.4	11.0	12.6	13.7	19.0	17.7

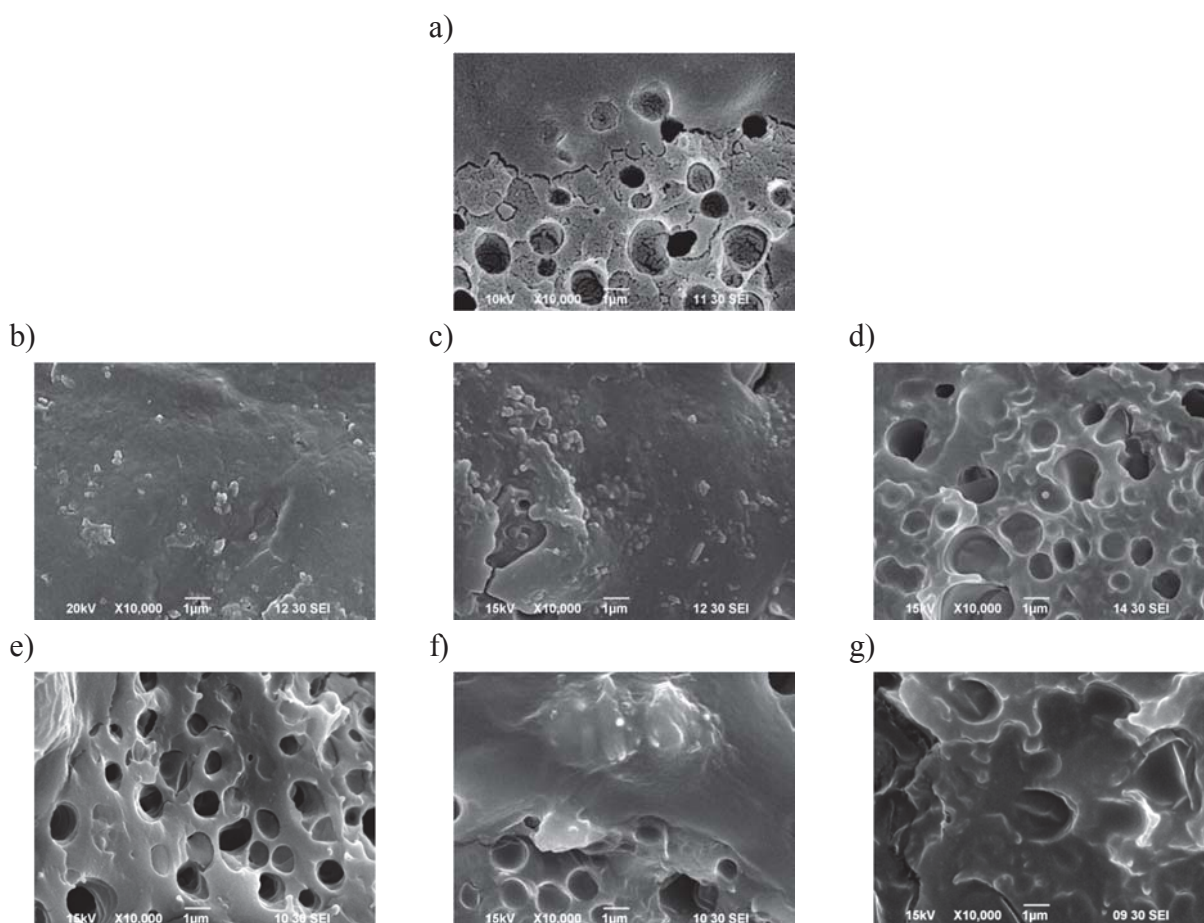


Fig. 2. SEM images of PLA/MPLA/TPS (60/10/30) blends: (a) without plasticizer, (b) 1.5 wt% NP, (c) 1.5 wt% RP, (d) 3 wt% NP, (e) 3 wt% RP, (f) 5 wt% NP, (g) 5 wt% RP

It is well known for polymer blends that the morphology control of the respective phases is a key factor in achieving the desired material properties. In fact, the apparent morphology can be easily observed using a scanning electron microscope. Figure 2 shows cross-sectional images of the various PLA/MPLA/TPS blends differing in plasticizer type and content. As expected, the PLA and thermoplastic starch blend in the presence of compatibilizer (MPLA) shows individual grains of starch forming dispersed phase in PLA matrix. The phase morphology of these samples can be depicted as continuous and porous. The addition of plasticizer results in less porous structure with increasing its content, suggesting improved toughness.

References:

- [1] Jacobsen S., Fritz HG.: *Polym Eng Sci.*, 1999, 39, 1303.
- [2] Theryo G., Jing F., Pitet L.M., Hillmayer M.A.: *Macromolecules*, 2010, 43, 7394.
- [3] Zhang C., Wang W., Huang Y., Pan Y., Jiang L., Dan Y., Luo Y., Peng Z.: *Materials and Design*, 2013, 45, 198.
- [4] Younes H., Cohn D.: *Eur .Polym. J.*, 1988, 24, 765.
- [5] Korol J., Lenza J., Formela K.: *Composite: Part B*, 2015, 68, 310.
- [6] Obiro C.W., Naushad M.E., Suprakas S.R.: *Carbohydrate Polymers*, 2014, 112, 216.
- [7] Xiong Z., Ma S., Fan L., Tang Z., Zhang R., Na H., Zhu J.: *Composite Science and Technology*, 2014, 94, 16.
- [8] Świerz-Motysia B., Jeziórska R., Szadkowska A., Dzierżawski J., Jaczewska T.: *Polish Patent 214 329*, 2013.
- [9] Świerz-Motysia B., Jeziórska R., Szadkowska A., Dzierżawski J.: *Polish Patent 216 930*, 2014.

GOOD HEALTH PRODUCTS AND POLYMER COMPOSITES OBTAINED WITH THE USE OF NATURAL ORIGIN MICRO- AND NANOFIBERS

Józef T. Haponiuk¹, Sreeraj Gopi², Ewa Głowińska¹, Janusz Datta¹

¹Gdansk University of Technology, Narutowicza street 11/12, Gdansk 80233, Poland

²R&D Centre, Aurea Biolabs (P) Ltd., Kolenchery, Cochin, Kerala 682311, India

E-Mail: jozef.haponiuk@pg.edu.pl

Abstract: Different natural origin micro and nanofibers, such as turmeric (TNF), asafetida (ASF), curcuma (CUR), cellulose, microalgae and others are applicable as fillers or antioxidants in the production of good health products and polymer composites, which is described in this work, which is a short review based on the authors' research. The investigations were focused on studying the effect of mentioned natural micro- and nanofibers on morphology and selected mechanical properties of curcumin-asafetida complex encapsulated in turmeric nanofiber and natural rubber based composites.

INTRODUCTION

Natural origin micro- and nanofibers are extensively used in many branches of industry, e.g. for pharmaceutical, food and medical products. The same type of natural fibers can be used as a component in good health products or filler for polymer composites. This group includes cellulose, microalgae or turmeric, asafoetida and curcuma.

Algae occur in the large scale in the nature and belong to the cheapest source of potential fillers for preparation of polymer-based composites, which are characterized by unique properties. Generally algae are photosynthetic organisms related to plants that grow in water and produce energy from carbon dioxide and sunlight. Algae can be divided into type depends on the color, size or function. Algae are a future potential source of renewable energy, a platform for oleochemicals and reactive filler for composites. The information about algae-fiber based polymer composites is still limited. Algae biomass is a source of hydrosoluble polysaccharides such alginate, carrageenan, and agarose and is grouped into three categories: green, brown and red algae [1, 2].

For example Bulota and Budtova [1] have investigated the different types of algae (green, red and brown) as fillers in composites prepared by melt mixing of algae with PLA. The authors demonstrated that algae particles have a flake-like structure and contain a large amount of inorganic substances (45 wt.%). Generally it was assumed that the results obtained show that depending on the application, algae can be used as filler in thermoplastic composites up to at least 40 wt.% loading, since the stiffness of materials can be maintained. In another work [2] it is shown that the incorporation of algae waste particles in PLA matrix had significantly facilitated crystallization and polymorphism of PLA. The addition of smaller particles resulted in the earlier onset of PLA cold crystallization, consequently in higher crystallinity.

Cellulose, next example of promising composites reinforcement, is the most commonly occurring biopolymer in the nature. Cellulose can be applied as filler at the nano- and micro-size at the composites' production and also at other polymeric materials. For example, it is possible to markedly improve some properties of polyurethanes or natural rubber based composites [4].

Considering natural fibers based on turmeric (TNF), asafetida (ASF), curcuma (CUR) other branches of industry (food goods or pharmacy) are involved. That natural substances are often used as extracts and because of high reactivity they have to be treated prior use. The encapsulation of bioactive compounds or bioactive natural extracts into nanofibers as composites belongs to the methods of current researcher interest. Encapsulation is widely used in the food, chemical and pharmaceutical industry in the development of new functional foods or formulations containing or incorporating bioactive phytochemicals and plant extracts to enhance food safety and promote health. It is used to protect active molecules against light, humidity and oxygen in order to avoid or delay their degradation and stabilize them during storage before use [5].

In this work the effect of natural micro- and nanofibers on the structure, morphology and mechanical properties of natural rubber based composites (containing Spirulina and cellulose) and gut health product (GHP) formulation obtained by encapsulating ASF and CUR onto TNF were investigated.

EXPERIMENTAL

Materials

Gut health product preparation

The unique gut health product (GHP) has been prepared by the following procedure. Turmeric was added to the commercial Q-Naturale® ingredient previously dissolved in water and an emulsion was obtained in a homogenizer at 8000 rpm for 10 min. The bioactive compounds 95% curcuma (2%) was initially added to the emulsified solution followed by asafetida oleoresin (1%) were added and vigorously homogenized for 30 min at 80 °C temperature. The emulsion was dried by the spray drying process. The resultant product is a gut health product GHP [5].

Natural rubber (NR) based composites preparation

The natural rubber mixtures containing 5, 10 and 20 phr (parts per 100 parts of natural rubber, NR) of Spirulina (micro algae) or cellulose microfibrils were prepared and coded as e.g. NR-S10/ NR-C10 (natural rubber based composites containing 10 phr of Spirulina/cellulose microfibrils). The size of Spirulina particles was ranged from 14 µm to 134 µm while cellulose microfibril was ab. 50 µm in length. The rubber mixtures were produced by using the open roll machine. Next, vulcanization was performed using the hydraulic press at determined conditions of pressure (ca. 5 MPa), temperature 140°C and determined optimum vulcanization time (t_{90}).

Measurements

Investigations by **Scanning electron microscopy (SEM)** were performed by using Quanta FEG scanning electron microscope equipped with the Everhart-Thornley detector (ETD) for natural rubber based composites. The cross section of samples was coated with gold. Measurements were taken with applying a high vacuum 20,00 kV at a working distance of 10 mm. SEM analysis of GHP was carried out by using SEM (Vega3Tescan, Bruker).

Tensile test was performed according to the standards EN ISO 527-1:1996 and EN ISO 527-2:1996.

Hardness was carried out according to PN-EN ISO 868:2005 while **rebound resilience** in compliance with PN-C-04255:1997.

RESULTS

Morphology of natural rubber and polyurethane based composites

The Figs.1 A) and B) present the morphology of the encapsulated natural origin products. The morphologies of the TNF and GHP samples were studied using SEM. Based on the SEM images it was observed that CUR encapsulated TNF, and CUR with ASF encapsulated TNF resulted in gut health product (GHP). The micrographs confirm the successful encapsulation of the ASF and CUR with irregular spherical shape and very low agglomeration level. The encapsulated CUR and ASF complex are similar in the size distribution [5].

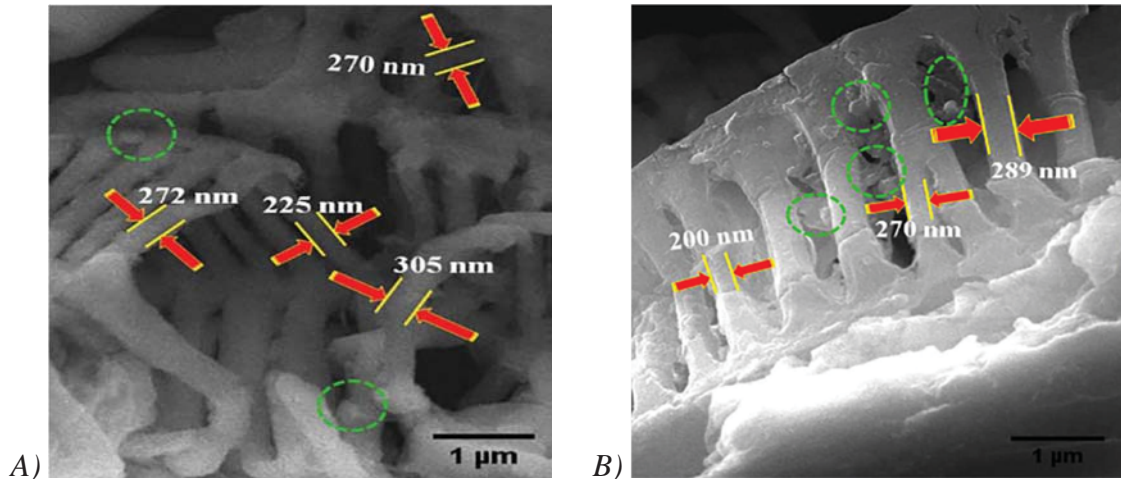


Fig. 1 SEM pictures of A) CUR encapsulated TNF and B) GHP [5].

Morphology of natural rubber based composites containing Spirulina and cellulose microfibrils

Morphology of obtained composites natural rubber or polyurethanes matrix was determined by scanning electron microscopy. In the Fig. 2 A and B NR-based composites are presented. The surface of composites is ordered and indicates on the good filler distribution into polymer matrix. Moreover, smooth matrix surface suggests that the process of cross-link was efficiency done. Based on the SEM images it can be also concluded that in the case of Spirulina addition, compatibility and homogeneity of the composite structure is enhanced in comparison to the natural rubber based composite filled with cellulose microfibrils. It can be observed that Spirulina introduced to the natural rubber matrix occur in the form of particles with spherical, regular shape.

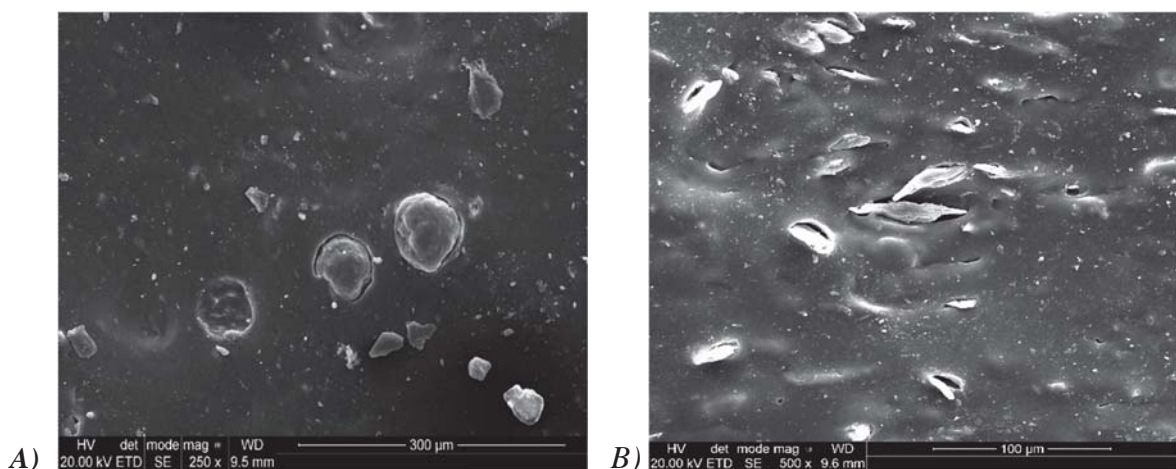


Fig. 2 SEM pictures of natural rubber based composites containing a) Spirulina in the amount of 10 wt. % (NR-S10) and b) cellulose microfibrils in the amount of 20 wt.%.

Mechanical characteristics of natural rubber based composites

Future potential application of new composites materials it can be determined according to their mechanical and physico-chemical properties. Below, in the Table 1 the tensile strength (TS_B), elongation at break (E_b) and hardness of the natural rubber based composites containing Spirulina and cellulose microfibrils is shown. Based on the results it was found that both type of microfibrils caused lowering of the TS_B parameter and of elongation at break with increasing of fiber content, but the differences in the analyzed parameters were insignificant and even with high content of microfibrils the elongation at break seems to be remained. In the case of Spirulina fiber high content of amino acids acted as an additional plasticizer. Based on the results given in Table 1 it can be concluded that the cellulose microfibrils did not affect on the rebound resilience of the NR based composites.

Table 1

Mechanical properties of the natural rubber based composites

Symbol of the sample	Properties			Rebound resilience (%)
	TS_B (MPa)	E_b (%)	Hardness ($^{\circ}ShA$)	
NR-S5	15.6±1.2	732±20	40.6±0.1	76±4
NR-S10	15.7±1.0	710±18	40.2±0.5	72±4
NR-S20	12.1±0.7	664±28	41.8±0.5	68±2
NR-C5	12.3±0.7	668±18	39.4±0.4	72±2
NR-C10	13.6±4.4	627±18	42.0±0.2	72±0.3
NR-C20	14.8±0.8	704±9	49.0±0.3	72±1

TS_B , tensile strength; E_b , elongation at break.

CONCLUSIONS

Different type of the natural origin micro- and nanofiber and their distinct applications have been presented in this study. Overall, these fibers can combine unique and valuable properties taking into account technical and medical application. Application of micro- and nanofibers as a reinforcement of polymer composites or a background in the encapsulation process was presented. The SEM analysis in the case of GHP confirmed the successful encapsulation of ASF and CUR onto smooth and cluster like nanostructured TNF while in the case of natural rubber composites proved good adhesion between matrix and microfibrils. It was found that application of Spirulina and cellulose microfibrils leads to promising natural rubber based composites with satisfactory mechanical properties.

References:

- [1] Bulota M., Budtova T., 2015, Composites: Part A. 73, 109.
- [2] Głowińska E., Datta J., Parcheta P., Kaźmierczak N., 2018, J. Renewable Mater. (in press)
- [3] Bulota M., Budtova T., 2016, Composites: Part A. 90, 271.
- [4] Głowińska E., Datta J., 2015, Cellulose, 22: 2471.
- [5] Gopi S., Amalraj A., Jude S., Varma K., Sreeraj T.R., Haponiuk J.T., Thomas S., 2017, Mater Sci Eng C, 81, 20.

LASER TEXTURIZING OF RUBBER SURFACE

Michał Okraska¹, Dariusz Bieliński¹, Ewa Korzeniewska², Mariusz Tomczyk²

¹Institute of Polymer and Dye Technology Lodz University of Technology,

Stefanowskiego 12/16 90-924 Lodz Poland

²Institute of Electrical Engineering Systems, Lodz University of Technology,

Stefanowskiego 18/22 90-924 Lodz Poland

Rubber - known for hundreds of years, already used by indigenous people of South America, transformed into vulcanized rubber thanks to Charles Goodyear's experiments from the mid-nineteenth century, has become an inseparable element of the world around us due to its outstanding elastic properties. Thanks to the efforts of generations of chemists, today we have tens of dozens of varieties of elastomers (mainly synthetic ones), which constitute a continuous phase of rubber. Although the work on the rubber has been going on for over 150 years, the elastomeric composites are still being developed. New elastomer matrices, additives, fillers allow the use of rubber for new applications. Modified fillers and nanofillers significantly change the properties of composites, anti-aging agents and biocides added to protect the material from the effects of aging. These treatments have a common feature - they cause changes in the entire volume of the product. But what if we want to change only the surface without affecting the overall bulk properties of a rubber composite?

Modern materials engineering has also found an answer to this question. The basic method of surface modification of materials are still chemical techniques. Due to the well-known mechanisms and processes, they are used in the turnover of many materials. As an example for plastics, hardening by chlorination or hydrophobization can be applied by depositing compounds in baths. [1] These processes have another common feature - they leave a huge amount of waste, which is necessary for disposal or expensive cleaning and recovery. For these reasons many studies are conducted on surface modifications using non-waste techniques. For example, plasma treatment or chemical and physical vapor deposition. [2] Another method is a modification by means of a beam carrying high energy.

Laser texturing is a method of surface modification by selective heating of the material with very high precision. This technique allows to change the morphology of the surface layer without disturbing the material in depth. Its use is simple, cheap and does not generate waste, and the obtained effects are visible to the naked eye. As an example, one can refer to works that resulted in silicon wafers having a structural color or also superhydrophobic metal surfaces. [3,4] The inspiration for many scientists working on laser texturing was nature, which through hundreds of years of evolution has developed surfaces that through their structure have surprising and outstanding properties.

The work presented is focused on the use of laser texturing, used up to now on high stiffness materials, for the processing of elastomeric composites. The scheme of the laser treatment mechanism is illustrated in Fig. 1. Laser beam is absorbed by the material. It is important that the absorption takes place as much as possible in the surface layer of the composite. There is a rapid heating of the surface accompanied by removal or transfer of material from under the beam. In the case of elastomers, the surface is additionally oxidized, and its heating may also result in local crosslinking.

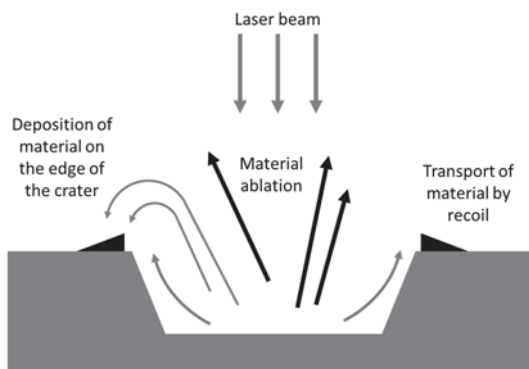


Fig. 1. Scheme of the laser beam operation

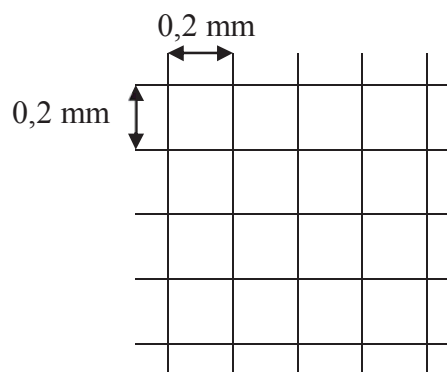


Fig. 2. Texturing grid

The texturing was done on a composite containing a small amount of the pigmenting agent absorbing the near infrared laser beam and cross-linked using a peroxide. The simplification of the material was aimed at eliminating the effects of other additives. The grid on which the moving beam had a pitch of 0.2 mm (Fig. 2) was regulated by the speed and the power.

Figure 3 presents a comparison of SEM images (A), non-contact profilograms (B) and water contact angle (C) for three selected textures made under different conditions on the same composite. In the first row there is a sample of high-energy deposited. One can see the deep etching at the points where the laser falls, and the edge of the remaining protrusion is rounded. The profilometric image clearly shows a significant difference in height between the tanned and raw fields. On the border there is a wide place of varied height, which can be linked to the effect of cross-linking, shrinkage and cracking of the composite. The second line is a sample treated with lower energy. It is characterized by narrow paths of the laser path and clearly sharper edges. From the profilometric image, it can be seen that the edges are clearly higher than the untreated surface, which indicates that the material texture removed from the bottom has been deposited in this place. The last line presents the effects of processing with very low energy. The texture visible in the SEM picture is quite flat, it is also confirmed by the profilogram. Column C of the table illustrates the water contact angle for the textures made. Increasing hydrophobicity by changing surface roughness is a known issue. The implementation of laser patterning of elastomers allowed to increase the hydrophobicity, which is of practical importance.

The effects obtained in the course of previous work are very revolving. So far, the effectiveness of using iron oxide as a coloring agent allowing effective modification has been confirmed. Hydrophobicity has also been shown to increase with an increase of laser beam energy, although the material undergoes oxidation during texturing, which should result in the opposite effect. Contact angle for water increase from 99° for non-modified to 128° for sample shown in Fig 3 row 1. It is planned to develop the research in many directions, such as the use of various elastomer matrices, coloring agents, mesh designs and expanding the research on textures.

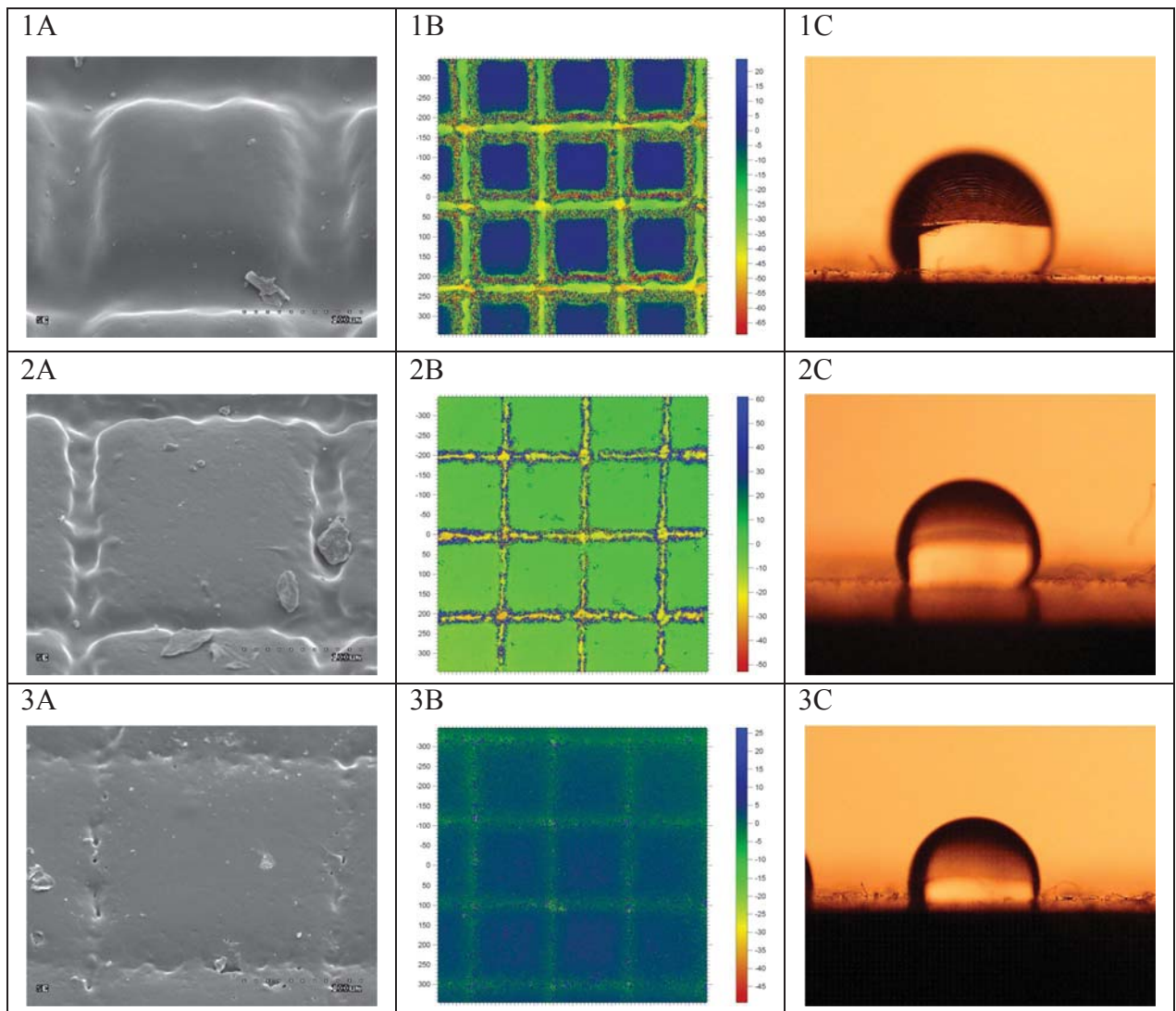


Fig 3. Comparison SEM (column A) profilograms (column B) and contact angel for water (column C) for texture patterning in different condition.

- [1] VAN AMERONGEN, G. J.; KONINGSBERGER, C.; SALOMON, G. Chlorination of natural rubber. I. Preparation and properties of chlorinated rubber. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1950, 5.6: 639-652.
- [2] FRANCE, Richard M.; SHORT, Robert D. Plasma treatment of polymers effects of energy transfer from an argon plasma on the surface chemistry of poly (styrene), low density poly (ethylene), poly (propylene) and poly (ethylene terephthalate). *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1997, 93.17: 3173-3178.
- [3] VOROBYEV, A. Y.; GUO, Chunlei. Antireflection effect of femtosecond laser-induced periodic surface structures on silicon. *Optics express*, 2011, 19.105: A1031-A1036.
- [4] WU, Bo, et al. Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser. *Applied Surface Science*, 2009, 256.1: 61-66.

THE PREPARATION AND PROPERTIES OF HIGHLY FILLED INJECTION MOLDED POLYPROPYLENE COMPOSITES. COMPARISON OF NATURAL FILLERS: WOOD FLOUR AND BUCKWHEAT HUSK

Jacek Andrzejewski, Kamila Witowska, Marek Szostak

Polymer Processing Division, Institute of Materials Technology, Poznan University of Technology, Piotrowo 3 Street, 61-138 Poznan (Poland), jacek.andrzejewski@put.poznan.pl

Composites filled with 10, 30, 50% buckwheat husk and wood flour were prepared by extrusion and injection molding. Equivalent samples were then prepared with the addition of a 5% compatibilizer (maleic anhydride grafted polypropylene / MAPP). The samples were tested to examine the basic mechanical properties and thermo-mechanical parameters. Static tensile and tensile tests were carried out, while thermal analysis measurements (DMTA, DSC) were used to determine the properties of materials at elevated temperatures. To assess the morphology of the composites, SEM photos of samples containing 10 and 50% filler were taken.

Instead of wood particles the natural fibers composites (NFC) can be modified by many different fillers which are a waste product in food industry, some of which are: rice husk, wood flour, and peanut hulls. The use of natural waste in polymer composites is an efficient method of biomass utilization. Buckwheat husk (BH) is the by-product of buckwheat milling process (Fig 1). Buckwheat is material with many interesting properties, it is also widely used in many areas of the food industry. Essential disadvantage of natural filler are hydrophilic properties, which can result in poor mechanical features. To avoid this disadvantage compatibilizer such as maleic anhydride (MAPP) can be used.

The results of the mechanical tests are presented in Fig. 2. The tensile strength and modulus of PP composites with different filler loading is presented. It is observed from the plot that the tensile strength of composites has decreased with the increase of buckwheat husk content. Tensile strength of samples without compatibiliser (MAPP) has fallen significantly, while for samples with MAPP the decrease was highly reduced.

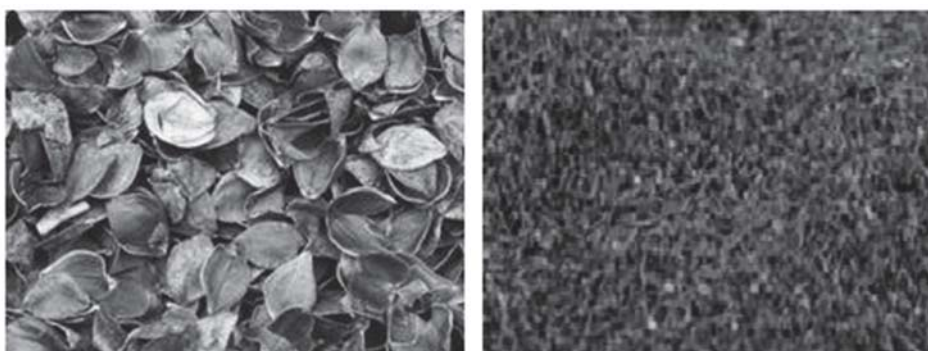


Fig. 1 Buckwheat husk particles: as received (left) after milling (right)

The material containing the buckwheat husk shows a noticeable deterioration of the impact strength, which means that the introduction of irregular particles of the husk caused an unfavorable fracture mechanism through particle debonding. Composites with addition of wood flour are characterized by higher impact strength, where the best impact resistance for the

materials with 10% wood flour loading is slightly reduced after increasing the content to 30 and 50%. The difference in impact strength for different fillers type may result from the morphology of introduced particles. The used buckwheat husks particles were subjected to single stage milling process, in which the fraction size ranged from 200 μm to 2 mm. Wood flour particles with an average size of 100 μm and a more favorable fibrous morphology strengthened the composite structure more efficiently, however, this is related to the multi-stage treatment of particles, consisting of grinding, milling and screening of small size fractions.

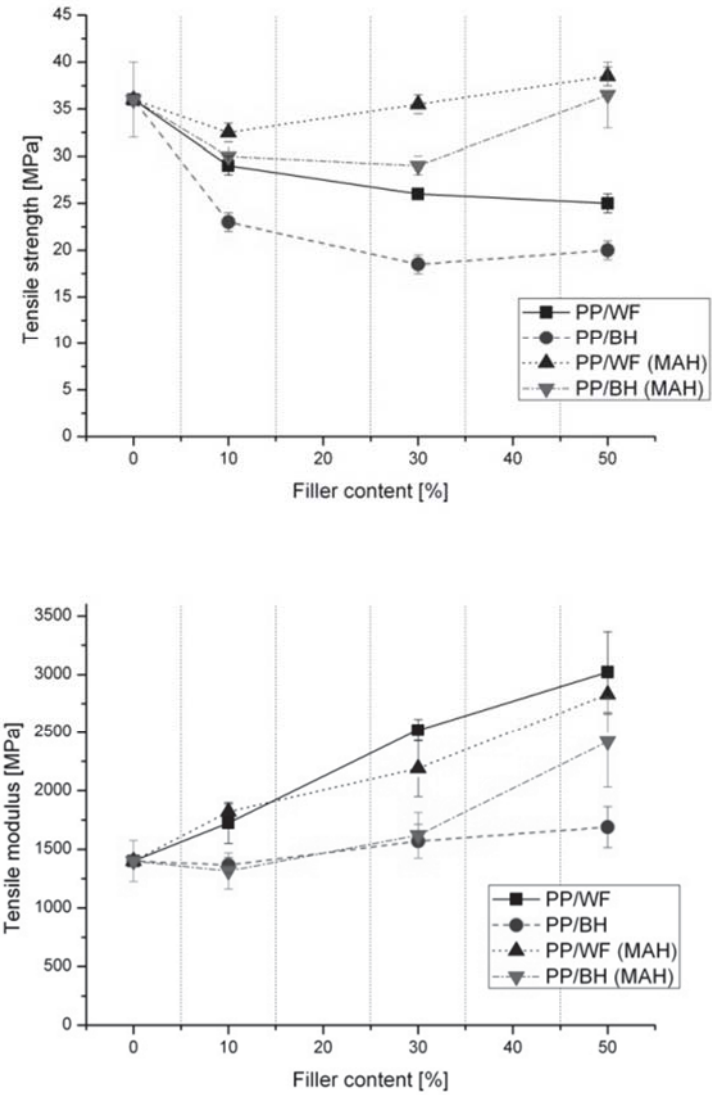


Fig. 2 Tensile strength (left) and modulus (right) for untreated and MAPP modified composites

The influence of the compatibilizer is different for each type of filler. Based on the results of the tests contained in the work, it can be stated that the buckwheat husk is a material that could be used as a biocomposite filler. It shows a high susceptibility to modification of the matrix, and the properties of PP composites/buckwheat hull are comparable with the features of a conventional PP biocomposite with wood flour.

Similar correlations are observed when comparing the course of DMTA signals (Fig 3), where for both types of fillers, visible increase of the storage modulus is observed in the entire measuring range, visibly better effects are observed for composites with the addition of wood flour. However the influence of reinforcing particle type is clearly noticed only for highly filled composites, with 50% of the filler content.

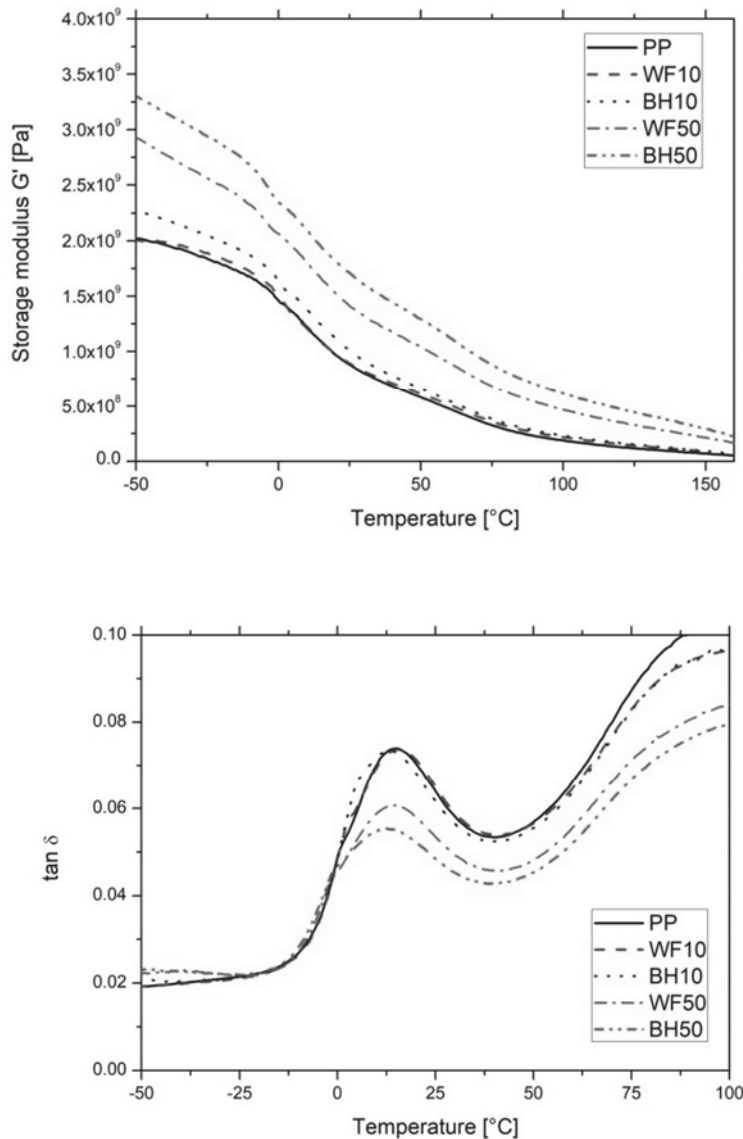


Fig. 3 The comparison of wood flour (top) and buckwheat husk (bottom) filler at different content.

SEM images of pure filler reveals large difference in the particle morphology (Fig 4). The variation in particle size for buckwheat husk, especially the presence of large fraction, confirms the necessity for a screening process. The direct structure comparison of untreated and maleic anhydride modified composites reveals more favorable particle/matrix interaction for MAAP modified materials.

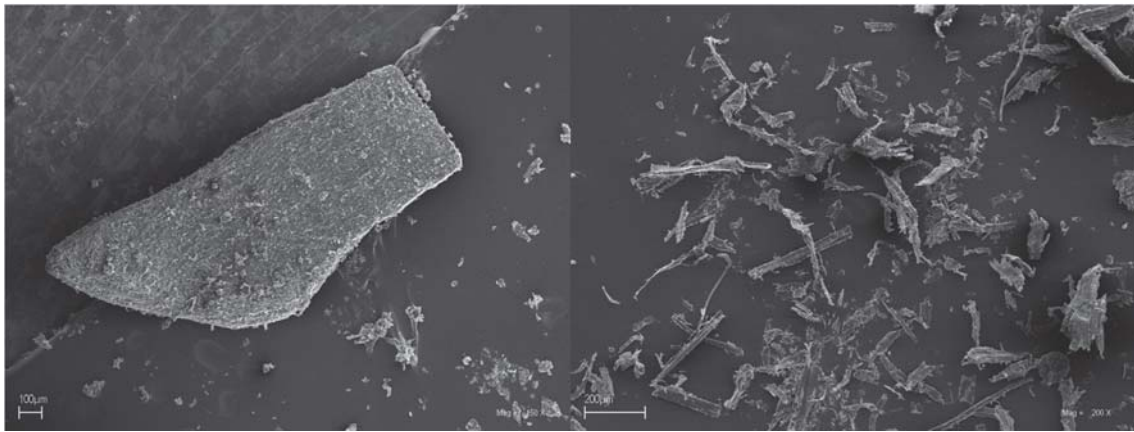


Fig. 4 Reinforcing particle morphology; buckwheat husk after milling (left), wood flour (right)

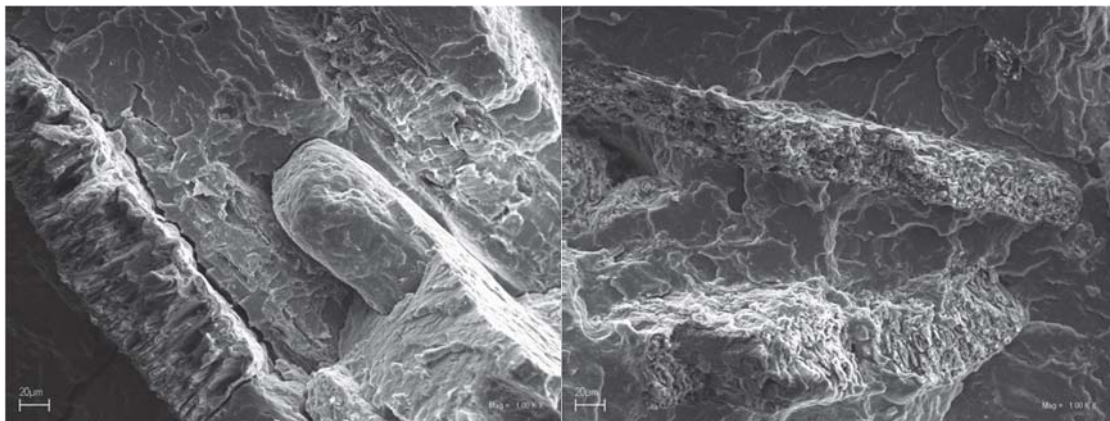


Fig. 5 Structure of highly filler composites (50%) untreated (left) and with MAPP addition (right)

Mechanical properties of buckwheat husk based composites were mostly similar to the reference samples modified with the wood fibers. In addition to significantly reduced impact resistance, the other material characteristics were largely in line with those obtained for standard WPC composites.

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education in Poland

References:

- [1] Yeh S.-K., Hsieh C.-C., Chang H.-C., Yen C.C.C., Chang Y.-C. *Composites Part A* 2015; 68: 313-322.
- [2] Burgstaller C.: *Composites Part B* 2014; 67: 192-198.
- [3] Raganathan S., Ismail H., Hussin K.: *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2014; 27:1651
- [4] Bilal A., Lin R.J.T., Jayaraman K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2014; 131: 40647.
- [5] Rahman R., Isman N., Huque M. Hamdan Si., Ahmed A.S., *Bioresources* 2010; 5(2):854-869.
- [6] Wang W., Yang X., Bu F., Sui S.: *Polym. Compos.* 2014; 35: 2180-2186.
- [7] Majeed K., Hassan A., Abu Bakar A.: *J. Plast. Film Sheeting* 2014; 30:120-140.
- [8] Bilal A., Lin R.J.T., Jayaraman K.: *J. Reinf. Plast. Compos.* 2014; 33: 2021-2033.
- [9] Panthapulakkal S., Law S., Sain M.: *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2005; 18: 445-458.
- [10] Kord B. *J. Thermoplast. Compos.* 2012; 26: 1114-1126.

INNOVATIVE CELLULOSE FIBRE REINFORCED ETHYLENE-NORBORNENE COPOLYMER COPOSITES

Stefan Cichosz¹, Anna Masek², Korneliusz Wolski¹

¹ACS Rubber Division Student Chapter, Lodz University of Technology, Institute of Polymer and Dye Technology, Faculty of Chemistry, 90-924 Lodz Stefanowskiego 12/16, Poland

²Lodz University of Technology, Institute of Polymer and Dye Technology, Faculty of Chemistry, 90-924 Lodz, Stefanowskiego 12/16, Poland

e-mail: cichosz.stefan@gmail.com

Currently, various polymer reinforcements are used to improve the mechanical, thermal and barrier properties, e.g., the tensile strength, elongation at break, and thermal stability of polymers. Fillers are no longer simply inert additives that only lower the cost of a final product. A large group of substances being used for such purposes is represented by fibres, e. g., cellulose. This research considers the modification of these fillers with the use of vinyltrimethoxysilane (VTMS) and maleic anhydride (MA) as substances to improve the wettability of the additive in the polymer matrix.

During this investigation, composites based on an innovative elastic thermoplast material used in packaging industry – an ethylene-norbornene copolymer, named TOPAS[®] Elastomer E-140 – have been investigated. In these composites, cellulose fibres and montmorillonite (MMT) are used as the natural fillers. The aim of these additives is to make material not only more biodegradable, but also of a particular strength.

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra revealed some changes that occurred within the material structure, when modified natural fibres incorporated - C-O and =C-O-C= bonds (1058 cm^{-1}), -CH_3 (1245 cm^{-1}) absorption band intensity decreased, suggesting bonds recombination.

Further investigation revealed that the VTMS treatment provided the strongest performance improvement. While, thermogravimetric analysis indicated differences within the degradation process of prepared environmental materials – the highest thermal stability is observed in case of specimens filled with MMT.

Moreover, composites were subjected to 6-week thermo-oxidizing accelerated ageing to identify changes induced in the mechanical and physical properties. Performed cellulose modification not only has increased composites performance, but also surprisingly altered ageing impact.

This research provides a wide range of new and valuable information considering mechanical, rheological, thermal and physical properties characterization of ethylene-norbornene copolymer filled with natural additives which is a scientific novelty enriching present literature.

INNOVATIVE PERSPECTIVES OF USING HEAVY PYROLYSIS RESIN

Irena Nykulyshyn, Taras Chaikivskyj, Zoriana Gnativ, Yuriy Chlibyshyn
Lviv Polytechnic National University, 12, S.Bandery str., 79013 Lviv, Ukraine,
nk_iren@ukr.net

ABSTRACT. Thermal gas-phase pyrolysis of hydrocarbon raw materials in pipe furnaces remains to be the main strategic process of ethylene and propylene production. Nowadays, the possibility of the pyrolysis process intensification to increase the target product yield draws attention of scientists. But besides the olefins (target products) the pyrolysis process is the source of heavy pyrolysis pitch. Considerable development of petrochemical industry requires finding new applications of the by-products from pyrolysis gas and liquid pyrolysis products. Nowadays, environmental safety considerably deteriorates because of great volume and high increasing rate of ethylene production. Reasonability of the industrial wastes – heavy pitch of pyrolysis – using as a component of the feedstock in synthetic petroleum resins production is asserted. This improves production efficiency of petrochemical plants and decreases environmental effects.

The lower olefins (ethylene and propylene) production by pyrolysis of hydrocarbon raw materials is related to the problem of by-products utilization. Solving of this problem is an important technical-economic task. The liquid pyrolysis products (LPP) are main by-products, which are formed during gasoline and diesel fuel pyrolysis. LPP is a mixture of various hydrocarbons, including aromatic hydrocarbons: benzene, naphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, their methyl derivatives and other condensed aromatic hydrocarbons; acyclic and alicyclic dienes: isoprene, cyclopentadiene, piperylene etc.; vinylaromatic substances: styrene, methylstyrene etc.; indene and its alkyl derivatives, other olefins, as well as admixtures of paraffinic and naphthenic hydrocarbons. These liquid products are important raw material for organic synthesis [1].

LPP are divided into pyrolysis condensate - hydrocarbons mixture boiling off in temperature range 303-473 K, and heavy pyrolysis tar (HPT) boiling off at temperatures above 473 K [1]. Pyrolysis condensate most often is divided further into separate fractions with narrower boiling ranges: C₅ fraction (303-343K), C₆-C₈ fraction (343-423 K) and C₉ fraction (423-473 K). Most of HPT hydrocarbons boil off at the temperatures above 473 K. However, due to the indistinctness of condensation HPT also contains some amount of hydrocarbons having final boiling point below 473 K. The composition of the HPT fraction, boiling off at the temperatures below 473 K, is similar to the pyrolysis condensate composition [2, 3]. The HPT yield mainly depends on the feedstock fractional composition and the pyrolysis conditions [1-3]. C₅ and C₉ fractions contain considerable amount of polymerizable hydrocarbons and consequently are used to produce cooligomers of aliphatic and aromatic nature, respectively. These cooligomers are called hydrocarbon resins (HR).

Unfortunately, today there isn't technology that would allow the full use of all the valuable components of the HPT. While the processes of production of petroleum polymer resins (PPR) based on reactive unsaturated hydrocarbons of pyrocondensate and light pyrolysis resins are realized in industry. This is due to the availability of raw materials and low operating costs, the possibility of widespread use of petroleum polymer resins in paints, paper, tire, rubber and other areas of industry in which they successfully replace vegetable oils, rosin, albumin and other products of natural origin.

Low sulfur content makes it possible to obtain from the ecological point of view pyrolysis resins of low-sulfur carbonaceous composite materials. HPT practically does not contain heterocyclic compounds, which distinguishes it favorably from the coking coal of resin. Therefore, its processing does not require complex technical solutions and costly technological

Table 1

**Dependence of yield and physical and chemical indices of DPPR
on the factors of the process**

Terms of the process / Factors	Yield DPPR, % wt.	Bromine number DPPR, g Br ₂ /100 g	Mol.Wt. DPPR	T _p . DPPR, K
<i>Duration of the process – 1 h., C_{cat.} – 1,0 % wt.</i>				
Catalyst - TiCl ₄				
T=333 K	56,0	42,3	720	370
T=353 K	57,1	44,7	680	360
T=373 K	59,4	45,9	650	359
T=393 K	56,0	49,5	640	356
Catalyst - AlCl ₃ : EA : KC				
T=333 K	53,2	48,9	610	364
T=353 K	55,1	48,5	570	355
T= 373 K	57,0	47,0	560	350
T=393 K	59,8	47,9	520	346
<i>Temperature of the process – 373 K, C_{cat.} – 1,0 % wt.</i>				
Catalyst - TiCl ₄				
τ = 1 h.	59,4	45,9	650	359
τ =2 h.	59,6	44,6	640	358
τ =3,5 h.	59,7	45,9	650	359
Catalyst - AlCl ₃ : EA : KC				
τ = 1 h.	57,0	47,0	560	350
τ = 2 h.	59,4	45,3	510	353
τ = 3,5 h.	58,7	46,4	490	352
<i>Temperature of the process – 373 K, τ =3,5 h.</i>				
Catalyst - TiCl ₄				
C _{cat.} – 0,5 % wt.	53,1	47,6	700	363
C _{cat.} – 1,0 % wt.	59,7	45,9	650	359
C _{cat.} – 2,5 % wt.	58,6	43,8	460	357
Catalyst - AlCl ₃ : EA : KC				
C _{cat.} – 0,5 % wt.	48,2	53,1	760	352
C _{cat.} – 1,0 % wt.	58,7	46,4	490	352
C _{cat.} – 2,5 % wt.	58,5	44,9	600	351

operations associated with the purification of resin from sulfur, nitrogen and oxygen-containing compounds. At present, practical implementation on an industrial scale has found the following directions of the use of heavy pyrolysis resin as: raw materials for the production of carbon black, for the process of coking, the production of naphthalene; component of boiler fuel for installations of different purposes; fuel oil component; in asphalt-bitumen compositions; superplasticizer concrete; in the production of pyroplast (an analogue of styrenic-indene resins) [2, 4-8]. In addition, a trend of weighting of pyrolysis raw material is observed because heavy oil mixtures are involved in processing (gas-oil stock, black oil, oil tar), which causes an increase in the yield of HPT. This fact defines the necessity to process HPT into commercial products.

The main threatening areas of harmful action of pyrolysis resin on the environment are pollution of the atmosphere, water bodies and soil due to emissions, leakage, violation of storage rules, emergency situations. One of the negative effects of the HPT on the environment is their burial and burning.

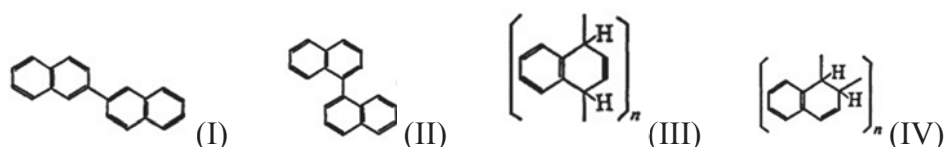
The heavy pyrolysis resin contains condensed aromatic hydrocarbons with alkyl substituents (20.24% wt.), oligomers of alkenylaromatic hydrocarbons, asphaltenes, and others. Significant content of aromatic hydrocarbons and a high value of the bromine number (64.4 g Br₂/100 g) indicate the tendency of heavy pyrolysis resins to compaction reactions (condensation, polymerization, co-oligomerization).

The share of heavy pyrolysis tar (HPT), a related product of petrochemical production, varies from 3-4 to 40% [1]. The urgency of issues of increasing the environmental safety of the pyrolysis process is aggravated by the large scale and pace of capacity building of ethylene production and the tendency to use "heavier" raw materials. Therefore, it is important to develop a technology that would allow rational processing of heavy pyrolysis resin into valuable products. The regularities of the production of dark petroleum polymer resin (DPPR) based on heavy pyrolysis resin were studied in the presence of homogeneous catalysts - titanium tetrachloride and catalyst complex AlCl₃: EA(ethylacetate): KS(kyslene).

Increasing the concentration of homogeneous catalysts up to 2.5% wt. leads to a decrease in the molecular weight of the resulting resins throughout the studied range of temperatures (Table 1). The bromine number of synthesized DPPR is high (44.9 ... 53.1 g Br₂/100 g, table 1). In the presence of titanium tetrachloride, the co-oligomerization occurs by the mechanism of sequential reactions. In the initial reaction period, the cooligomerization of the most active unsaturated compounds is observed (yield of DPPR - 59.4% wt.). In the following, the induction period and the cooligomerization of less active compounds were noted. The yield of DPPR increases by only 0.3% wt. within the next 2.5 hours. the process. The color index of synthesized products is extremely high (over 2600 mg I₂/100 cm³). This is typical for this raw material. Optimal conditions: catalyst concentration 1.0% wt. and the temperature of the cooligomerization of 373 K. It was found that to conduct cooligomerization over 2 hours inappropriate. Under these conditions, the yield of DPPR is high (59.6% wt. for TiCl₄ and 59.4% wt. for KK).

For comparison, the heavy pyrolysis resin (HPR) cooligomerization was carried out under similar conditions by a thermal process (T = 373 K) without the use of a catalyst. PPR was obtained with a significantly lower yield (44.2% wt.). Their characteristics are worse: the bromine number is 47.3 g Br₂/100 g, the molecular weight is 425, the softening temperature is 354 K.

It has been established that in the presence of Lewis acids, condensation processes of aromatic compounds may occur in the system. The heavy pyrolysis resin contains a significant amount of naphthalene and its derivatives (20.25% wt.). The products of their condensation are structures (I - IV).



A heavy pyrolysis resin is difficult to process individually. Therefore, the process of co-oligomerisation of a mixture of hydrocarbons of fraction C₉ and HPR components using a homogeneous catalytic complex (AlCl₃: EA: KC) was investigated.

The increase in temperature and duration of the reaction positively affects the course of co-oligomerization. The yield of cooligomeric dark petroleum polymer resins (CDPPR) is increasing. Their bromine number decreases (table 2). The ratio [fraction C₉]: [HPR] is 80:20 (% wt.). With an increase in the temperature of the process, the yield (38.1-49.8% wt.) increases and the molecular weight of the CDPPR (970-780) decreases. The high temperature of softening of the cooligomeric dark oil-polymer resins (393-386 K) is an important characteristic for further use of

this type of products in the oil-polymer-bitumen compositions. It is noted that the catalytic processes of increasing the yield and decreasing the molecular mass of the cooligomers are characteristic. It has been established that in the range of catalyst concentrations 0.5 ... 1.0% wt. the yield of CDPPR increased from 46.3 to 49.5% wt. The resulting resins are characterized by a high temperature softening (387-388 K). Further growth of the concentration of the catalytic complex does not lead to a significant increase in the output of the CDPPR while reducing the temperature of softening the resin.

Table 2

**Dependence of yield and physicochemical indices of CDPPR
on process factors (AlCl₃: EA: KS; [Fraction C₉]: [HPR] = 80: 20 (% wt.))**

Terms of the process / Factors	Yield CDPPR, % wt.	Bromine number CDPPR, g Br ₂ /100 g	Mol. Wt. CDPPR	T _p . CDPPR, K
<i>C_{cat.} = 1,0 % wt., τ = 3,5 h.</i>				
T=353 K	38,1	58,0	970	393
T=363 K	41,1	57,1	810	391
T=373 K	49,5	56,6	790	388
T=393 K	49,8	54,9	780	386
<i>Temperature of the process – 373 K, C_{cat.} = 1,0 % wt.</i>				
τ = 0,5 h.	33,49	59,1	670	375
τ = 1,5 h.	38,6	58,7	680	378
τ = 2,0 h.	44,0	57,4	700	379
τ = 2,5 h.	48,2	57,0	730	383
τ = 3,5 h.	49,5	56,6	790	388
<i>Temperature of the process – 373 K, τ = 3,5 h.</i>				
C _{cat.} = 0,5 % wt.	46,3	57,2	800	387
C _{cat.} = 1,0 % wt.	49,5	56,6	790	388
C _{cat.} = 2,0 % wt.	49,7	53,9	770	381
C _{cat.} = 2,5 % wt.	48,9	50,6	760	377

The optimal technological parameters of the process of synthesis of CDPPR are determined: temperature - 373 K, duration of the process - 3.5 hours, concentration of the catalytic complex - 1.0% wt. Synthesized copolymer dark petroleum polymer resins can be used: in the production of waterproofing materials for increasing the adhesion of the adhesive base, its thermal stability, ductility; as an adhesion addition to road bitumen; in the manufacture of concrete for increasing frost resistance, reducing the formation of cracks and hygroscopicity; in paint and varnish products to improve adhesion, film formation.

References

- [1] Lebedeva M., Mashukov V., Golovko A. : J. Chemistry for Sustainable Development, 2012 , 20, 581-585.
- [2] Doshlov O., Kondrat'ev V., Ugap'ev A. : J. *Metallurgist*, 2015, V. 59, 5-6, 424-430.
- [3] Ugap'ev A., Doshlov O.: J. Vest. IrGTU, 2013, 6, 151-156.
- [4] Wang Q., Endo T., Apar P., Gui L., Chen Q., Mitsumura N., Qian Q., Niida H., Animesh S., Sekiguchi K.: J. Transactions on Ecology and The Environment, 2013, V. 176, 127-133.
- [5] Hasanah U., Setiaji B., Triyono T., Anwar C.: J. Pure App. Chem. Res. , 2012, V.1, 1, 26-32.
- [6] Dinesh M., Pittman C., Steele P.: J. Energ. Fuel., 2006, 20, 848-889.
- [7] Benoît C., Py X., Guillot A., Stoeckli F., Chambat G.: J. Bioresource Technol., 2009, 100 (1), 292-298.
- [8] Sundaram G., Natarajan E.: J. Eng. Res., 2009, 6 (2), 33-39.

НОВІ СУЛЬФУРОВМІСНІ САХАРИДИ: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ

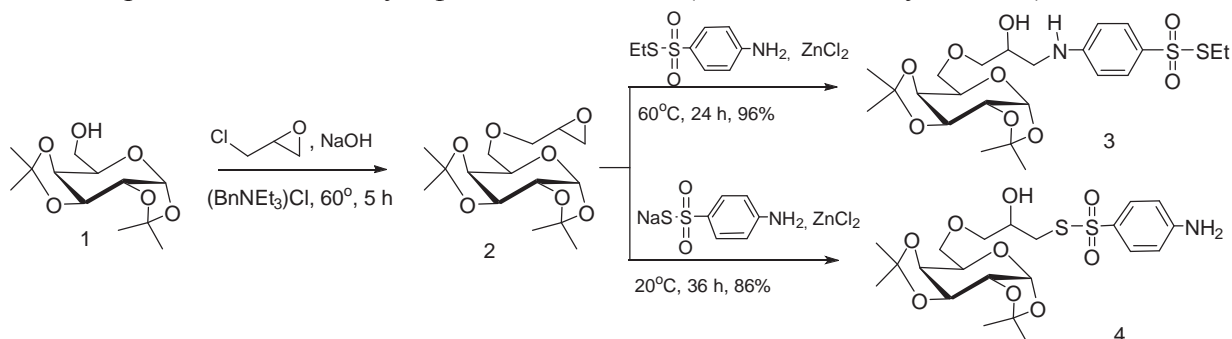
*Орест Гевусь, Наталія Кінаш, Лідія Вуйцик, Катерина Боброва,
Роман Скібіцький, Андрій Якимович, Віра Лубенець
Національний університет «Львівська політехніка»
Україна, м. Львів, вул. С.Бандери 12. ogevus@gmail.com*

Сьогодні надзвичайно важливим є створення нових біологічно активних речовин - лікарських субстанцій та засобів захисту обладнання, сировини та матеріалів від біопшкоджень мікроорганізмами, збитки від яких сягають величезних масштабів. Причому на перший план стає одержання водорозчинних біологічно активних речовин з низькою токсичністю для людини.

Тіоестери органічних сульфокислот загальної формули $RSSO_2R$, отримані вперше у НУ «Львівська політехніка», проявляють високу бактерицидну і фунгіцидну активність, однак більшість з них погано розчинна у водних середовищах. Це суттєво ускладнює їх застосування. Тому для підвищення розчинності у воді цих сполук доцільним є введення у їх молекули гідрофільних фрагментів. Як гідрофільні блоки можуть виступати фрагменти сахаридів. Незважаючи на те, що хімія і біологічні властивості тіосульфатів достатньо глибоко досліджені, у літературі практично відсутні дані про синтез сахаридовмісних тіосульфатів

Нами синтезовано декілька нових типів похідних пара-амінобензентіосульфокислоти, що містять у тіольній або сульфонатній складовій молекули залишки сахаридів (глюкози або галактози). Ми сподівались, що введення фрагменту сполуки природного походження не тільки покращить розчинність цих похідних у воді, але і надасть їм нові види біоактивності. Можливості трансформації функціональних похідних сульфотіонових кислот із збереженням групи $-S-SO_2-$ суттєво обмежені її високою реакційною здатністю при взаємодії з сильними нуклеофілами, а також низькою стійкістю у лужних і окисно-відновних середовищах. З іншої сторони, безпосереднє введення галактопіранозидного фрагменту суттєво ускладнюється наявністю у субстраті тіольних, аміно- та інших функцій, що здатні взаємодіяти з альдегідною групою альдози.

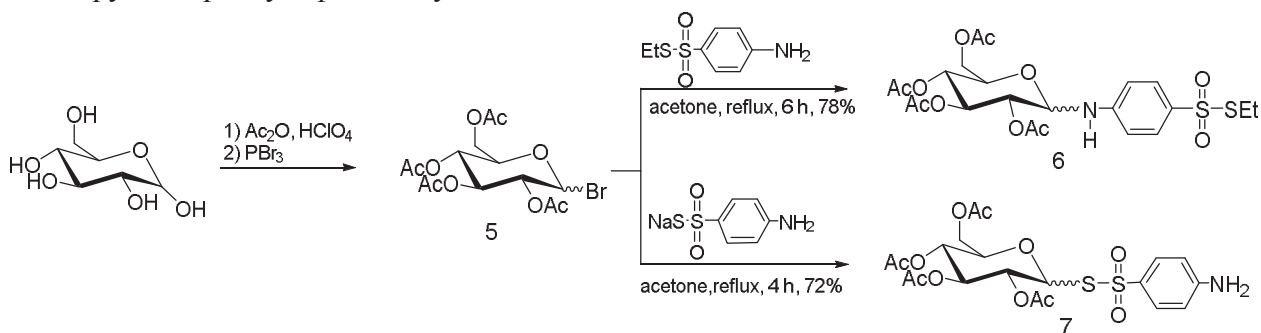
Для одержання тіоестерів, які містять тіосульфатний замісник у положенні 6 галактози, як вихідні сполуки було використано 6-гліцидилдіізопропіліденгалактопіранозу **2**, яку одержували реакцією діізопропіліденгалактопіранози **1** з надлишком епіхлоргідрину, а також натрій 4-амінобензенсульфотіонат та S-етил(4-амінобензенсульфотіонат):



При взаємодії S-етил-4-амінобензенсульфотіонату з гліцидилпохідним **2** з високим виходом утворюється сахаридовмісний S-етиларентіосульфат **3**. У зв'язку з низькою нуклеофільністю аміногрупи тіосульфату синтез проводили у присутності як каталізатора цинк

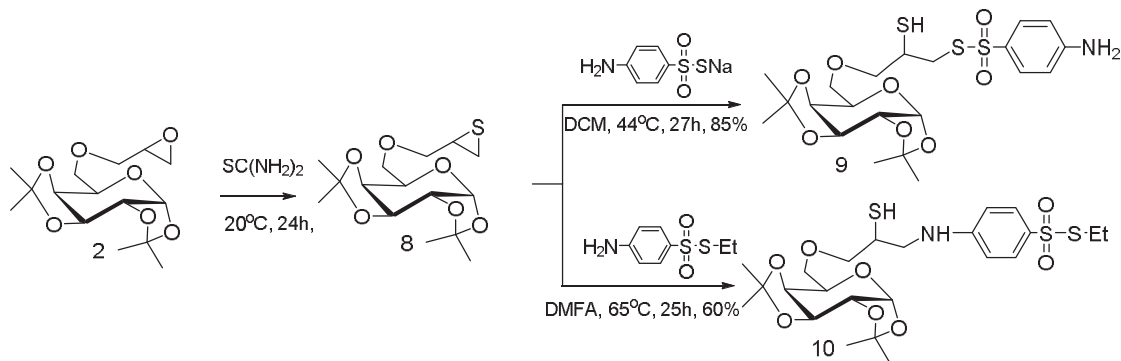
хлориду (10% мольних) за температури 60°C. У результаті реакції одержано тіоестер 6 з галактопіранозидним замісником біля аміногрупи у сульфокислотній складовій тіоестеру.

Взаємодія натрій 4-амінобензенсульфотіонату з оксираном 2, в основному, відбувається за сульфотіонатною групою, яка є значно сильнішим нуклеофілом у порівнянні з аміногрупою аренсульфокислоти. Однак, у результаті приєднання до оксиранового кільця як інтермедіат утворюється відповідний сульфуровмісний натрій алкоголят. Останній викликає розщеплення тіоестеру за зв'язком S-SO₂. Тому для попередження цього процесу у реакційну суміш вводили стехіометричну кількість цинк хлориду, який відіграє роль своєрідного буфера. У цих умовах продуктів взаємодії гліцидилгалактопіранози за аміногрупою аренсульфотіонату не виявлено.



Сахариди 6 і 7, які містять тіосульфатний замісник у положенні 1, синтезовано при взаємодії α -бромотетраацетилглюкопіранози 5 з амінобензенсульфотіонатами. Реакцію бромопохідного 5 з S-етил-4-амінобензентіонатом, який брали з 10%-ним надлишком, проводили при кип'ятінні у безводному ацетоні впродовж 6 год. При використанні як розчинника диметилсульфоксиду вихід цільового сахаридовмісного сульфотіонату 6 був суттєво нижчим. Реакцію бромопохідного 5 з натрій 4-амінобензенсульфотіонатом проводили в аналогічних умовах з використанням як розчинника ацетону. Практично повна витрата реагентів досягалася за 4 год.

Синтезовано новий сахаридовмісний тіран 8 і на його основі сульфотіонати 9 та 10.



Тіран 8 одержано реакцією епоксиду 2 з тіосечовиною у дихлорометані. Сполуку 9 одержували взаємодією тірану 8 з натрій 4-амінобензенсульфотіонатом у метиленхлориді, каталізатор - ZnCl₂ (1 моль) при 45 °C впродовж 27 год. вихід 85%, а речовину 10 – нагріванням реактантів у диметилформаміді впродовж 25 год, вихід 60%.

Одержані результати прогнозованого скринінгу біологічної активності одержаних сахаридовмісних тіосульфоестерів свідчать про перспективність їх подальших досліджень на специфічну протигрибкову, протизапальну та антивірусну активність.

POLYVINYLPIRROLIDONE AS A REACTING MODIFIER IN POLYMER CHEMISTRY

Oleh Suberlyak, Volodymyr Skorokhoda, Yuriy Melnyk

Lviv Polytechnic National University; 12 Bandery Str., 79013, Lviv, Ukraine

Department of Chemical Technology of Plastic Processing

e-mail: suberlak@polynet.lviv.ua

Polyvinylpyrrolidone (PVP) is used by itself as a sorbent, a thickener of cosmetic ointments, and for encapsulation of medical drugs. Due its high surface energy, PVP is also an attractive (a promising) substance in the formation of metal nanopowders as well as silicate nanopowders from corresponding solutions. PVP keeps adsorbed drugs on the pyrrolidone rings of the macromolecule.

Macromolecule of polyvinylpyrrolidone in a free state has a helicoidal structure with pyrrolidone rings outside, that promotes the interaction of the peptide groups with substances by complex formation.

Polyvinylpyrrolidone is characterized by high complexation ability. It forms complexes with organic and inorganic electron-donor as well as electron-acceptor compounds. Complexes form highly polarized peptide groups of the pyrrolidone rings due to mesomeric effect. Specific role is played by complexes of PVP with vinyl monomers which polymerize in the presence of PVP.

Important and notable property of PVP is the ability to form complexes. This ability significantly influences the kinetic of polymerisation and the formation of a polymeryc matrix structure in the process of hydrogel synthesis.

As it has been shown PVP can form charge-transfer complexes with water-soluble vinyl monomers. The results of spectral analysis and quantum mechanical calculations with the application of package Chem 3D shows that $-C=C-$ bond of a monomer molecule, negative charge of which significantly changes, and nitrogen atom of the pyrrolidone cycle ($-N-$), the charge of which increases from +0,35 to +0,42, both participate in the formation of a complex.

The complex was characterized by the constant of complex stability (Kst), and its value increases with the presence of water or primary alcohol groups. Based on this information, the structure of a charge-transfer complex (CTC) with, for example, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) was substantiated.

The impact of the complexation on both the polymerization kinetics and the formation of a copolymer structure initiated by radical initiators has been studied. The activating effect of iron (II) and iron (III) sulfates has been revealed for the initiator-free polymerization of the formulation. An analytical approach to determining the molecular weight of the chain fragments located between two neighboring cross-linking nodes in the polymer network (M_n) has been developed depending on the values of the stability constant (Kst) for the charge-transfer complexes.

The rate constant of the polymerisation significantly depends on Kst of CTC. The polymerization rate increases with the increase of Kst of CTC with the maximum at the equimolar ratio of a proton donor (H_2O) and segments of PVP.

The results prove the matrix mechanism of polymerization – local concentration of monomer molecules activated with CTC on the chains of PVP.

Degree of grafting of PVP depends on the nature of a complex-forming solvent and the nature of an initiator of polymerization of HEMA:PVP compositions.

Matrix effect increases with the increase of hydroxyl group number in the solution and with the increase of the molecular weight of a proton donor. As a result, CTC with polyvinyl alcohol as a proton donor was found to have significant activating ability.

This method allowed to obtain hydrogels with higher mechanical resistance based on the combined matrix PVP:PVA. Complex based on the PVA and PVP shows the highest efficiency at the ratio of 2:1.

By free-radical thermo polymerisation of water soluble hydroxyalkylen (meth)acrylates in aqueous solution using water-soluble or alcohol soluble peroxide initiators, at the temperature of 50...70 °C. In this case, network structural parameters and water amount in the hydrogel depend on the amount of water in the reaction mass.

Based on the reactivity of HEMA:PVP composition, a stable hydrogel can be formed in the process of polymerisation in water solution when the amount of aqueous is 2-3 times higher than the mass of composition, that forms polymeric matrix. Resulting hydrogel doesn't release excess of water due to its high sorption ability of PVP-based polymeric matrix and significantly smaller ratio of macrochains crosslinks. However under the major excess of water resulting hydrogel has lower mechanical resistance.

At the same time is possibility of obtaining of homogenous blend of polycaproamide (PA-6) with PVP. This blend is characterized by a high degree of crystallinity and the higher temperature of crystallization.

Authors propose obtaining a nanocomposite based on the blend polypropylene – polycaproamide (PP/PA-6) with enhanced temperature resistance, using the positive effect of PVP and (montmorillonite) MMT on obtaining a homogeneous mixture and improving temperature characteristics of the composite. For this purpose, it is proposed at first to obtain a nanocomposite based on PA-6 with MMT, which is intercalated by PVP. Next, to obtain a blend based on PP and the synthesized nanocomposite. It is assumed that the application of MMT, intercalated by PVP, will contribute to the enhancement of thermostability of PA-6. At the same time PVP associated with PA-6, will contribute to an increase in the compatibility of polypropylene with polyamide, which will exclude the use of reactive compatibilizers with a complex chemical structure.

In the course of thermo gravimetric studies it was established that blends of PVP with PA-6, modified by the MMT/PVP mixture are distinguished by rather high thermal resistance.

ОСОБЛИВОСТІ СУСПЕНЗІЙНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ СТИРЕНУ В ПРИСУТНОСТІ АМФІФІЛЬНИХ ОЛІГОПЕРОКСИДІВ

Володимир Дончак, Христина Гаргай, Любов Рінак, Станіслав Воронов
Кафедра органічної хімії, Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. С.Бандери 12, 79013 Львів, Україна; e-mail: vdonchak@i.ua

Досліджено особливості суспензійної полімеризації стирену в присутності поліконденсаційних амфифільних олігопероксидів, які одержані поліконденсацією тетрахлорангідриду піромелітової кислоти з поліетиленгліколем та *трет*-бутилгидропероксидом.

Ініціюючу здатність таких олігопероксидів оцінювали в процесі суспензійної полімеризації стирену за температури 80 °С та об'ємному співвідношенні стирен : вода = 1 : 6. Для порівняння ініціюючої здатності синтезованих олігопероксидів був використаний пероксид лаурилу при його концентрації 0,3 % мас. у перерахунку на стирен (що за вмістом активного кисню відповідає концентрації олігопероксидів).

Самоініційована полімеризація стирену протікає без індукційного періоду з постійною швидкістю до конверсії 60 %, причому ця швидкість близька до швидкості полімеризації стирену в масі, а порядок реакції за ініціатором близький до значення 0,5. Молекулярна маса одержаного полістирену складає $1,5-3,5 \cdot 10^5$ при розмірі частинок 0,5-0,6 мкм з $D_w/D_n = 1,05$.

Відмічено, що в процесі полімеризації дисперсність суспензії помітно змінюється. Спочатку утворюється полідисперсна суспензія з розміром частинок від 5 до 25 мкм. При 5%-ній конверсії розподіл частинок за розмірами стає вужчим, а розмір зменшується до 0,5-2 мкм.

У результаті повної конверсії стирену утворюється монодисперсна суспензія, що містить, в основному, малі частинки з діаметром 0,45-0,55 мкм. Одержані дані вказують на те, що в процесі полімеризації полімер-мономерні частинки утворюються з крапель мономеру, як це відбувається при емульсійній полімеризації.

Аналогічні результати були одержані при полімеризації стирену в присутності інших олігопероксидів. Разом з тим, діаметр полістиренових частинок суттєво залежить від довжини оксигетильованого ланцюга олігопероксиду. Так, абсолютна більшість частинок полістиренових суспензій, які одержані в присутності олігопероксиду на основі ПЕГ600, мають діаметр 0,50 мкм, а в присутності олігопероксиду на основі ПЕГ200 – 0,9 мкм. Разом з тим, розподіл частинок за розмірами і в тому, і в іншому випадку є достатньо вузьким.

Таким чином, олігопероксиди можуть бути використані як стеричні стабілізатори при синтезі полістиренових суспензій з вузьким розподілом частинок за розмірами. Розмір частинок можна регулювати довжиною оксигетильованого ланцюга в молекулі олігопероксиду в межах 0,45-0,90 мкм. Утворені латекси містять на поверхні латексних частинок залишкові пероксидні групи, які можуть бути використані як активні центри для одержання латексів типу ядро-оболонка. Крім того, процес полімеризації виходить екологічно чистим, оскільки всі олігомерні ініціатори малорозчинні у воді і стічні води не містять їх слідів.

ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ З МОДИФІКОВАНИМИ МЕТАЛОВМІСНИМИ СИЛІКАТНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

Володимир Левицький, Андрій Масюк
Національний університет "Львівська політехніка"
Кафедра хімічної технології переробки пластмас
м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4
vlevytskyj@gmail.com

Для розроблення сучасних технологій і їх ефективного впровадження виникає необхідність використання принципово нових матеріалів з необхідними специфічними властивостями. Підвищену увагу привертають термопластичні і термореактивні полімер-неорганічні (нано)композити на основі модифікованих неорганічних наповнювачів, зокрема силікатів, які мають необхідний для конкретного призначення унікальний комплекс експлуатаційних та технологічних характеристик.

У роботі розроблені фізико-хімічні та технологічні основи отримання модифікованих металовмісних полімер-силікатних матеріалів сумісним осадженням натрієвого рідкого скла і функційно активних полімерних модифікаторів: полівінілпіролідону і полівінілового спирту під дією хлоридів металів (Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Ba).

Встановлено вплив природи осаджувача – хлоридів металів, природи і способу введення полімерного модифікатора в систему, а також концентраційних чинників на процес одержання і властивості полімер-силікатного матеріалу. Встановлено, що ефективність одержання і модифікування полімер-силікатних матеріалів в значній мірі визначається перерозподілом міжмолекулярних взаємодій в системі і зростає під час введення полівінілпіролідону в натрієве рідке скло, а полівінілового спирту – в розчин хлориду металу. Оптимальна концентрація водних розчинів натрієвого рідкого скла і хлоридів металів становить – 10-15% мас., а мольне співвідношення $MeCl_x/Na-PC = 0,8-1$. Під час утворення полімер-силікатного матеріалу відбуваються два типи процесів: утворення силікатних зародків за участі силанольних і силандіольних груп та катіонів металу; взаємодія за водневими зв'язками силікатних утворень між собою і з макромолекулами полівінілпіролідону або полівінілового спирту.

Інструментальними методами досліджень (скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійний елементний, рентгенографічний і сорбційний аналізи, ІЧ спектроскопія) встановлено вплив полівінілового спирту і полівінілпіролідону на морфологію і властивості розроблених металовмісних полімер-силікатних наповнювачів. Виявлено, що введення полімерних модифікаторів сприяє збільшенню співвідношення O/Si в силікатному каркасі, що свідчить про перехід від тривимірних каркасних силікатів до простіших – ланцюгових, стрічкових, шаруватих, а також призводить до зміни поверхневих характеристик силікатних утворень внаслідок блокування їх силандіольних, силанольних і силосанових груп функційними групами модифікатора. Розроблені металовмісні полімер-силікатні наповнювачі характеризуються високими значеннями площі активної поверхні 60-76 м²/г і кількістю активних центрів сорбції за метиленовим синім $77-99 \cdot 10^{-6}$ моль/г, що зменшується в ряді $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Ba^{2+}$. При цьому модифіковані полімер-силікатні наповнювачі відзначаються значно меншим значенням вологопоглинання, ніж немодифіковані. Дрібнодисперсні частинки силікатного матеріалу без полімерного

модифікатора характеризуються неправильною формою і їх розмір більше на 20-30%, ніж модифікованих, полімер-силікатні матеріали складаються з агломерованих частинок розміром 50-200 нм. На підставі термометричних та віскозиметричних досліджень встановлено вплив металовмісних полімер-силікатні наповнювачів на кінетичні особливості тверднення ненасичених поліестерних смол, зокрема Zn- і Co-вмісні полімер-силікатні наповнювачі призводять до уповільнення затвердіння ненасичених поліестерних олігомерів, а Ni- і Cu-вмісні – до пришвидшення.

Виявлено, що введення металовмісного полімер-силікатного наповнювача в поліестерну матрицю призводить до підвищення фізико-механічних, адгезійних та антикорозійних властивостей модифікованих поліестерних композитів і покриттів на їхній основі. Введення Co-, Ba-, та Cu-вмісних силікатних наповнювачів спричиняє збільшення значення поверхневої твердості. Відзначено, що модифіковані поліестерні матеріали з металовмісними силікатними наповнювачами відзначаються підвищеними значеннями міцності адгезійних з'єднань. Встановлено, що природа наповнювача має суттєвий вплив на антикорозійні характеристики поліестерних покриттів. Найвищими захисними властивостями відзначаються модифіковані поліестерні покриття на основі Ni - вмісного силікатного наповнювача.

На підставі дериватографічних і потенціометричних досліджень виявлено, що введення полістиролу суспензійного та Ba-, Zn-вмісного полімер-силікатного наповнювача призводить до підвищення термостабільності модифікованих полівінілхлоридних матеріалів та обґрунтовано хімізм їхньої дії на деструкційні процеси під час перероблення та експлуатації. Ba-, Zn-вмісний полімер-силікатний наповнювач підвищує поверхневу твердість на ≈ 30 МПа та число пружності на $\approx 20\%$ полівінілхлоридних пластикатів, що спричинено формуванням щільніших міжфазних шарів внаслідок перерозподілу міжмолекулярних взаємодій в системі.

Композити на основі поліпропілену і полікапроаміду та металовмісного полімер-силікатного наповнювача завдяки рівномірному розподілу модифікатора, направленому впливу на поверхневі властивості наповнювача і підвищеній технологічній сумісності між компонентами мають вищу ступінь кристалічності на 15-22% для полікапроаміду і на 4-7% для поліпропілену і зменшений усереднений розмір кристалітів. Вони мають необхідні технологічні (технологічна усадка, показник текучості розтопу і водопоглинання) та підвищені експлуатаційні (зростають теплостійкість за Віка на 10-20 К, поверхнева твердість на 30-35%, міцність під час розривання на 10-20%, модуль пружності на 20-30% і знижується коефіцієнт лінійного теплового розширення в 3-5 разів) властивості.

Підвищені фізико-механічні, пружно-деформаційні, теплофізичні та технологічні властивості розроблених поліпропіленових, полівінілхлоридних та полікапроамідних композитів передбачають їх ефективне використання для виготовлення виробів конструкційного та теплотехнічного призначення. Поряд з підвищеними фізико-механічними характеристиками наповнені поліестерні композити відзначаються пониженими значеннями технологічної усадки матеріалу, що дозволяє передбачити їх використання як герметиків, замазок, а також у будівельній галузі для виробництва штучного каменю, наливних підлог, виробів з полімербетонів. Розроблені покриття на основі поліестерних матеріалів і полімер-силікатних наповнювачів завдяки підвищеним фізико-механічним і антикорозійним властивостям, можуть бути використані як захисні покриття для металевих поверхонь.

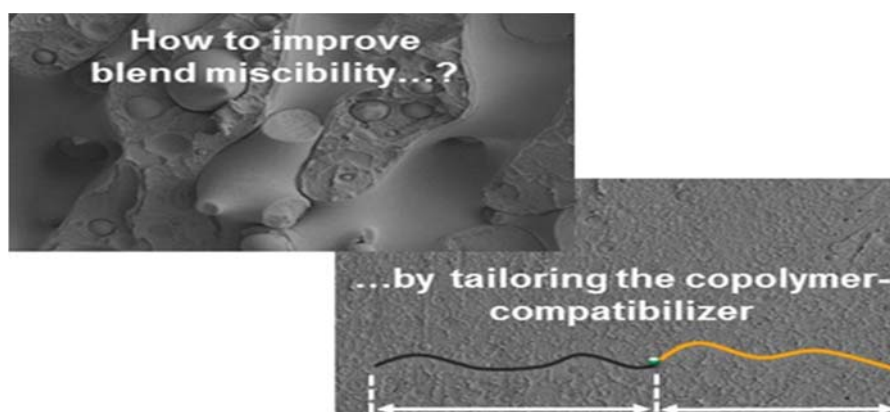
POLYOLEFIN-BASED BLENDS; PREPARATION AND THEIR PERFORMANCE ANALYSIS

*Ostap Ivashkiv,^{1,2} Lidia Jasinska-Walc,^{1,2} Miloud Bouyahyi,²
Jozef T. Haponiuk,¹ Rob Duchateau²*

¹*Gdansk University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Polymers Technology,
Narutowicza Str. 11/12, 80-233 Gdansk, Poland, ostivash@pg.edu.pl*

²*SABIC Technology & Innovation, STC Geleen, Urmonderbaan 22, Geleen, The Netherlands*

The most common method for enhancing cost/performance ratio of the polymeric materials is preparing blends of different homopolymers. Since most of polymer pairs are thermodynamically incompatible, their blending causes phase separation depending on the viscoelastic properties of the polymers. The final properties of polymer blends depend on blends composition and processing conditions. Besides, physical, mechanical, and optical properties of the blends are fully dependent on the blend morphology (size, shape of the dispersed phase, and continuity) and on the interfacial adhesion. Consequently, when creating new polymer blends, morphology improvement is crucial to optimize their properties. As a rule, a block or graft copolymer can be added or formed during the process of mixing and acting as a compatibilizer for polymer blends. The implementation of a compatibilizer can foster the refined morphology by reducing interfacial tension, suppressing phase coalescence, improving shear stress transfer or influencing viscosity and elasticity ratios between phases.



Preparation of polyolefins blends with other polymers can enhance following properties of the materials: high melt strength and elasticity, toughness, viscosity, polarity, dielectric constant, chemical resistance and moisture absorption resistance. Polyolefin-based blends reveal high modulus, heat resistance and oxygen or solvent barrier properties.

Recently, some interesting reports focusing on polypropylene (PP) blending with other compounds including polyethylene, polystyrene, poly(butyl methacrylate), polyamides, polyimides, polyurethanes, fluoropolymers, various rubbers, lignin, cellulose, polylactide were published [1-5]. For instance, blends of PP with polycarbonate can be used as material revealing balanced control of permeability and water retention.

Polypropylene is a multifunctional thermoplastic polymer, suitable for many processing techniques and used in many different commercial applications. PP exhibits many relevant properties as high flexibility, electrical resistivity, low density, relative high thermal stability,

mechanical toughness, low cost, resistance to chemical degradation, and easy (re)processing. Additionally, PP can be processed with the help of almost all methods such as injection molding, blow molding, extrusion, blown and cast film, as well as thermoforming. Due to its versatile properties and relative easy processing, PP is successfully applied in different commercial spheres including fibers, films, filaments, automotive parts, aircraft components, medical equipment, food packaging, clothing, roofing, loudspeaker drive units and other. On the other hand, the possibility of the polycarbonate usage as an engineering plastic is actively discussed by the technologists as this material offers great advantages over conventional materials such as the excellent combination properties of stiffness, strength, toughness, ductility, impact resistance, and transparency. Therefore the preparation of PP/PC blends is fully justified.

Polycarbonate and polypropylene are immiscible and not compatible with each other as their polarity and solubility parameters are completely different. As a result of the poor compatibility, a morphology with phase separation between the two polymers can cause the mechanical properties failure. The requisite for a successful blend preparation is the availability of an appropriate compatibilizer, which is typically a (multi) block- or graft-copolymer. In our work we applied iPP-graft-PCL copolymers synthesized via transesterification of PCL with hydroxyl-functionalized iPP to enhance the compatibility between PP/PC pairs. The polymer blends were tested in terms of their mechanical properties while the morphology was examined by SEM.

The financial support from SABIC is gratefully acknowledged.

References:

- [1] Rutkowski, S.; Zych, A.; et al.: *Macromol.*, 2017, 50, 107-122.
- [2] C.R. López-Barrón and A. H. Tsou.: *Macromol.*, 2017, 50 (7),2986–2995.
- [3] X. Rong, Y. F. Chen, et al.: *Chinese Chem. Lett.* 2012, 23, 753–756.
- [4] Feng, G. Zhang, et al. *Polymer.*: 2017, 123, 301–310.
- [5] Y. Xu, J. Loi, et al.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015, 54, 6108–6114

FEATURES OF SAMARIUM IONS SORPTION BY INTERGEL SYSTEM BASED ON RARE-CROSSLINKED POLYMER HYDROGELS OF POLYACRYLIC ACID AND POLY-4-VINYLPYRIDINE

*Jumadilov T.K.¹, Kosunov A.O.², Kondaurov R.G.¹, Kopbayeva M.P.²,
Yeskaliyeva G.K.¹, Himersen H.¹, Khakimzhanov S.A.¹*

¹JCS "Institute of chemical sciences named after A.B. Bekturov",
050010, Republic of Kazakhstan, Almaty, Sh. Valikhanov st. 106

²"Institute for high technologies" LLP
050012, Republic of Kazakhstan, Almaty, Bogenbay batyr st., 168

E-mail: jumadilov@mail.ru

Previous studies devoted to investigation of remote interaction of rare-crosslinked polymer hydrogels of different nature in intergel systems in an aqueous medium showed that result of such interaction is significant changes in conformational, electro-chemical and sorption properties [1-7]. Remote interaction of polymer hydrogels in intergel system provides transition of the initial polymers into highly ionized state due to their mutual activation. It occurs due to binding of cleaved protons from carboxyl groups by heteroatoms of vinylpyridines. In salt solution remote interaction of macromolecules provide decrease of specific electric conductivity, increase of pH due to samarium ions sorption by intergel system. Swelling degree of each polymer decreases due to decrease of charged groups amount in result of metal ions binding. As known, sorption properties are mainly determined by nature and state of functional groups. State of functional groups can be changed by remote interaction in intergel systems.

Further studies were devoted to sorption of different metals [8-10]. The goal of the paper is to study possibility of re-arrange of selectivity of intergel system based on polyacrylic acid hydrogel (hPAA) and poly-4-vinylpyridine hydrogel (hP4VP).

Figure 1 shows dependence of specific electric conductivity from hydrogels molar ratios in the intergel system hPAA-hP4VP.

As seen from the obtained data there is a decrease in values of specific electric conductivity with time due to sorption of rare-earth metal. Minimum value of conductivity the intergel system has at hydrogels ratio hPAA:hP4VP=4:2. High values of conductivity are observed in presence of only polyacid and polybasis (hPAA:hP4VP=6:0 and 0:6 ratios). In other words, it can be said that during samarium ions sorption there is a binding of metal ions by charged functional groups and as a result there is a decrease in conductivity due to decrease of charged groups amount.

Electric conductivity shouldn't be used for conclusions about sorption of Sm³⁺ ions. High and low values of conductivity are reasons of intermolecular interactions of hydrogels in intergel pairs and side reactions.

Dependence of hydrogen ions from the hydrogels molar ratios in time is shown of figure 2. Concentration of hydrogen ions increases with time due to decrease of binding of protons by carboxyl groups. At hPAA:hP4VP=5:1 ratio dissociation of carboxyl groups prevails over proton association by nitrogen atoms. Also low values of pH are observed in presence of only polyacid (hPAA:hP4VP=6:0 ratio).

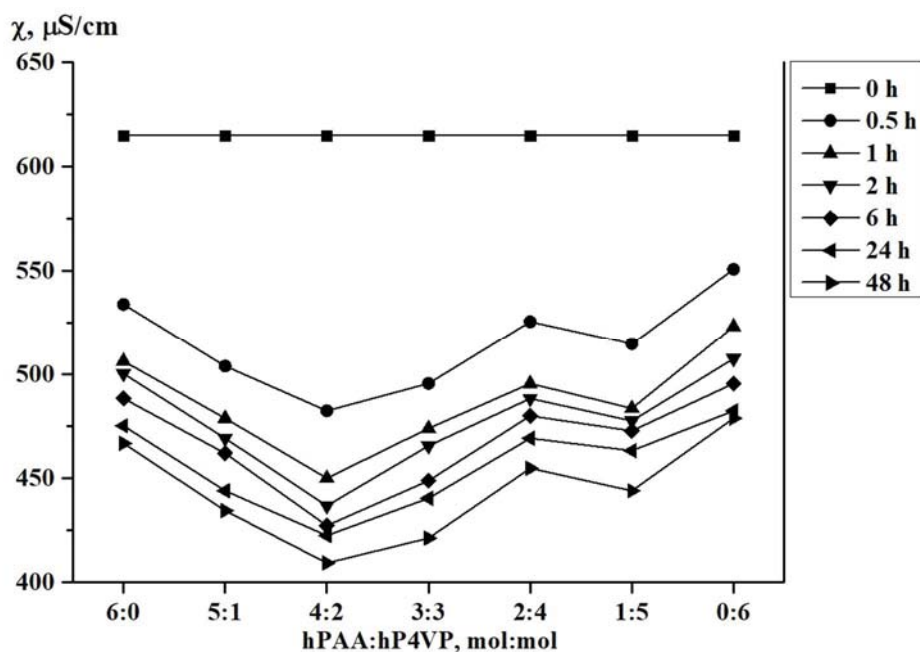


Fig. 1. Dependence of specific electric conductivity of samarium nitrate solution from hPAA:hP4VP hydrogels molar ratios in time

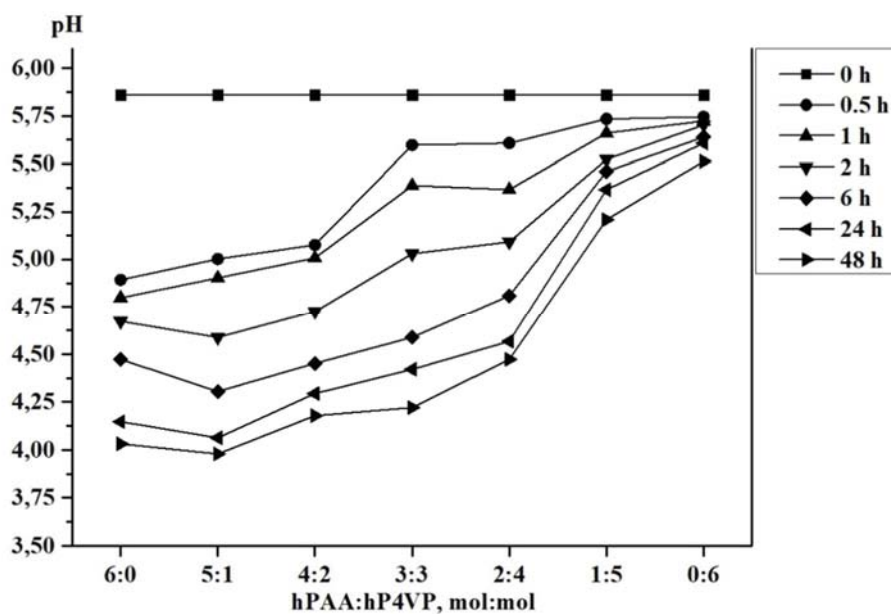


Fig. 2. Dependence of pH of samarium nitrate solution from hPAA:hP4VP hydrogels molar ratios in time

There are changes of volume-gravimetric properties of PAA and P4VP hydrogels during samarium ions sorption. Dependence of PAA hydrogel swelling degree from the hydrogels molar ratios in time is presented on figure 3. Significant increase of swelling degree in first 30 minutes of interaction is a result of mutual activation of the initial polymers with their further transition into highly ionized state.

As can be seen from figure 3, swelling degree of hPAA increases proportionally to increase of hP4VP share. Maximum values of PAA hydrogel swelling degree are seen at hPAA:hP4VP=1:5 ratio at 30 minutes.

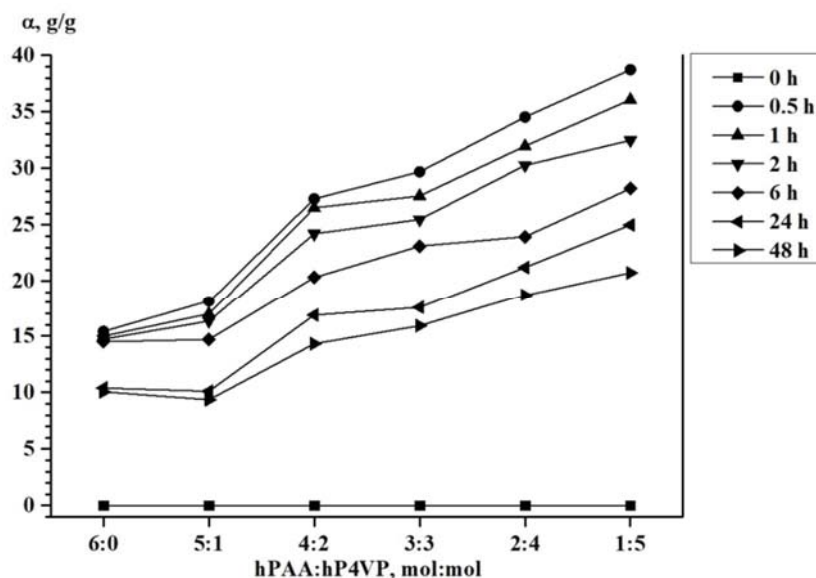


Fig. 3. Swelling degree of PAA hydrogel in intergel system hPAA-hP4VP

Swelling of polybasis (hP4VP) has the similar to polyacid swelling character (swelling degree increases with polyacid share increase). Figure 4 represents dependence of swelling degree of P4VP from the hydrogels molar ratios in time. As seen from obtained data, strong increase of swelling degree is observed at 30 minutes, sorption of samarium provides further swelling decrease. Maximum values swelling degree of hP4VP has at hPAA:hP4VP=5:1 ratio.

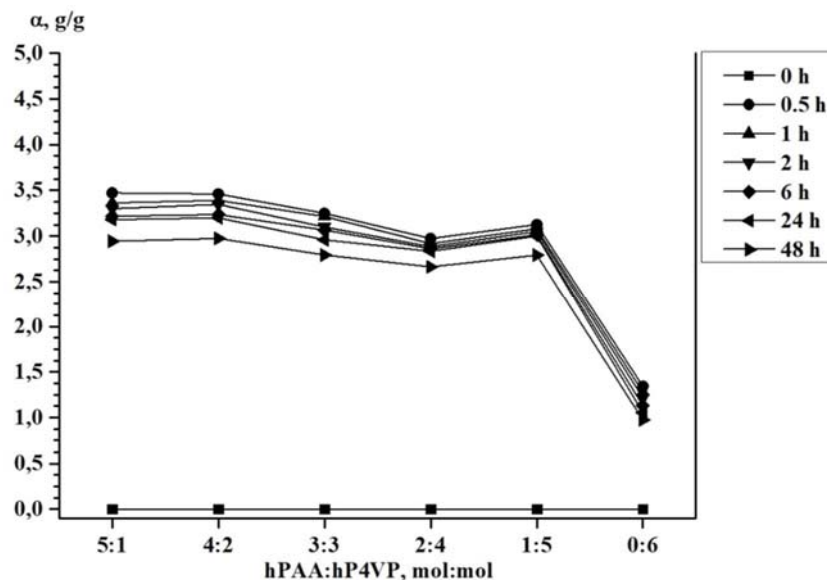


Fig. 4. Swelling degree of P4VP hydrogel in intergel system hPAA-hP4VP

Figure 5 represents extraction degree of samarium ions by the intergel system hPAA-hP4VP. Individual polymer hydrogels have low values of extraction degree of Sm^{3+} ions due to absence of mutual activation phenomenon. Individual hydrogels' sorption degree in relation to samarium ions is 66.3% for polyacrylic acid hydrogel and 62.9% for poly-4-vinylpyridine hydrogel. Maximum sorption of samarium by intergel system hPAA-hP4VP occurs at hPAA:hP4VP=4:2 ratio. Extraction degree is 91.1% at this ratio at 48 hours of remote interaction.

It should be noted that also ratios hPAA:hP4VP=5:1 and 3:3 have very high values of sorption degree what, in turn, point to high ionization degree of the initial polymers. Comparison of sorption degree shows that the intergel system have significantly higher sorption degree comparatively with individual hydrogels.

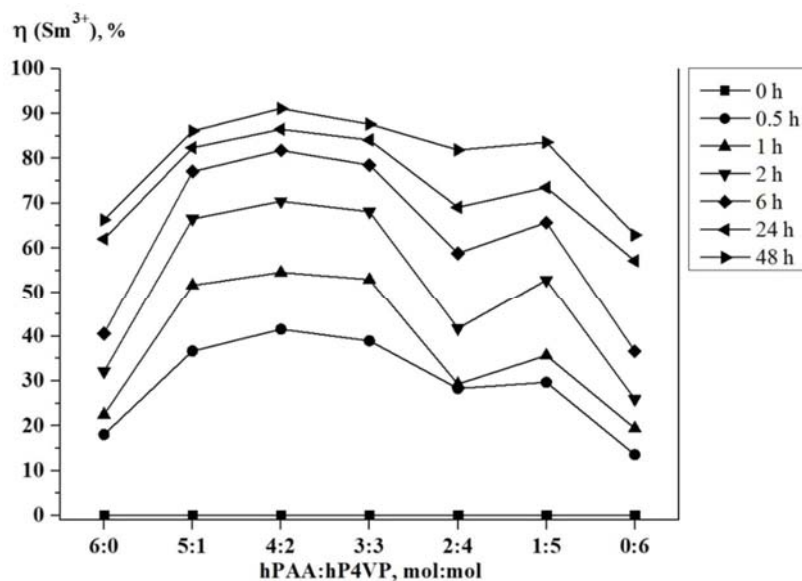


Fig. 5. Extraction degree (in relation to Sm³⁺ ions) of intergel system hPAA-hP4VP

Conclusions

1. Mutual activation of polymer hydrogels in the intergel system hPAA-hP4VP provides significant changes of electrochemical, conformational and sorption properties of polymers.
2. Decrease of specific electric conductivity and pH with time point to sorption of samarium ions by the intergel system hPAA-hP4VP.
3. Swelling of both polymers (hPAA and hP4VP) firstly significantly increases due to mutual activation, after that there is decrease due to sorption of the rare-earth metal.
4. Individual hydrogels have not very high sorption degree of samarium ions. Extraction degree of hPAA and hP4VP is 66.3% and 62.9% respectively.
5. Maximum values of sorption degree is observed in the intergel system at hPAA:hP4VP=4:2 ratio, extraction degree is 91.1%.

Acknowledgments

The work was financially supported (the work was made due to the grant funding of the Project: AP05131451) by the Committee of Science of Ministry of education and science of the Republic of Kazakhstan.

References:

- [1] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kaldayeva S.S., Himersen H., Kondauron R.G.: J. Chem. Eng. Chem. Res., 2014, 1, 253.
- [2] Alimbekova B.T., Korganbayeva Zh.K., Himersen H., Kondauron R.G., Jumadilov T.K.: J. Chem. Chem. Eng., 2014, 3, 265.
- [3] Kondauron R.G., Abilov Zh.A., Jumadilov T.K.: Ind. Kazakhstan, 2014, 4, 38.
- [4] Jumadilov T.K., Himersen H., Kaldayeva S.S., Kondauron R.G.: J. Mat. Sci. Eng. B, 2014, 4, 147.
- [5] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondauron R.G., Eskaliyeva G.K.: Chem. J. Kazakhstan, 2015, 2, 75.
- [6] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondauron R.G., Himersen H., Ahylbekova M.A.: Chem. J. Kazakhstan, 2015, 2, 79.
- [7] Jumadilov T., Abilov Zh., Kondauron R., Himersen H., Yeskaliyeva G., Akylbekova M. and Akimov A.: J. Chem. Chem. Tech. 2015, 4, 459.
- [8] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondauron R.G.: Int. J. Appl. Fund. Res.: site., 2015, 1, URL: <http://www.science-sd.com/460-24777>.
- [9] Jumadilov T.K., Kondauron R.G., Abilov Zh.A., Grazulevicius J.V., Akimov A.A.: Pol. Bul., 2017, 74, 4701.
- [10] Jumadilov T., Abilov Zh., Grazulevicius J., Zhunusbekova N., Kondauron R., Agibayeva L., Akimov A. J. Chem. Chem. Tech., 2017, 2, 188.

OLIGOMERS WITH FREE CARBOXY AND EPOXY GROUPS AS AN ADDITIVE FOR POLYMER MODIFIED BITUMEN

Olena Shyshchak¹, Olena Astakhova¹, Bogdana Bashta², Michael Bratychak¹

¹ Lviv Polytechnic National University

12 Bandery St., 79013, Lviv, Ukraine; oshyshchak@gmail.com

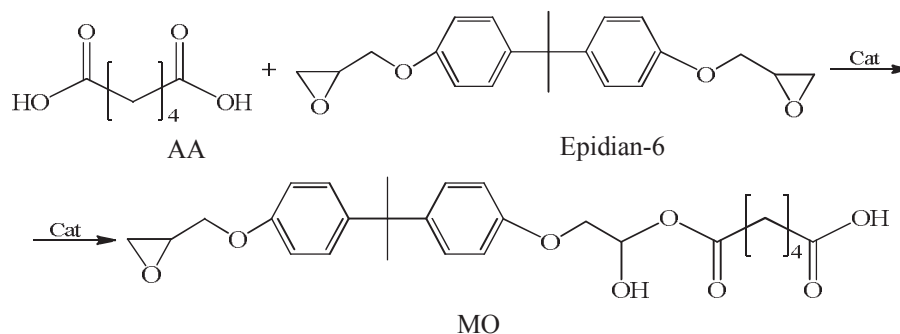
² Charles University, Ovocný trh 3-5, Prague 1, 116 36 Czech Republic

Road construction is an integral part of the economic development of any country, and improving road quality is a topical issue. The main problem of road bitumen in Ukraine is the discrepancy of their properties with world standards. According to modern requirements, the top layer of road surface should contain polymer modified bitumen (PMB). Different polymer additives Ukraine basically buys from abroad. So, there is an urgent need for the creation and production of domestic bitumen-polymer mixtures.

Over the past few years a series of works has been carried out at the Department of Petroleum Chemistry and Processing (Lviv Polytechnic National University) concerning the creation of PMB. A number of modified oligomers containing various functional groups in their structure: hydroxyl, methacrylate, epoxy, have been tested as additives to bitumen.

In this paper we propose to use oligomers with free carboxylic and peroxide groups.

The modified oligomer (MO) was synthesized in the laboratory according to the following scheme:



Synthesis was carried out in a three-necked reactor equipped with a mechanical stirrer, reflux condenser, drop funnel and a thermometer. The reactor was loaded with Epidian-6 resin dissolved in isopropanol (as an epoxy component) and benzyl triethylammonium chloride (BTEAC) dissolved in H₂O (as a catalyst). The mixture was heated to 343 K under constant stirring and kept for 2.5 h. At the same time adipic acid, dissolved in isopropyl alcohol was added dropwise. Then the mixture was kept under stirring for 0.5–1 h. After completion of the process, the resulting mixture was cooled to room temperature, transferred to a separating funnel, and the residue in the reactor was washed with a solvent. Later, benzene was added and the mixture was kept until it was clearly separated. The bottom layer of the aqueous catalyst solution was poured out and the top one was washed with a small amount of distilled water. The organic layer was transferred to a flask to be vacuumized. As a result of vacuum distillation, the target product was purified from of water and solvent remains. The process was carried out at 323 K till the weight became constant. The product characteristics are the following:

- yield 88.5 g (94.0 %);
- molecular weight 550 g/mol;

- content of carboxy groups 8.0;
- content of epoxy groups 7.8;
- soluble in organic solvents.

For the preparation of bitumen-polymeric mixtures, bitumen samples were warmed, weighed, loaded into a reactor, and then a weighed modifier (synthesized oligoester) was added. The mixture was heated to 443 K, 463 K and 483 K and kept for 60 min under constant stirring.

To obtain PMB with the best characteristics it was necessary to study the effect of oligoester amount, the process temperature and time on the softening temperature, ductility, penetration and adhesion of bitumen-polymeric mixtures. The mixture with Epidian-5 industrial epoxy resin as the modifier was taken for the comparison. The results obtained are presented in Table 1.

Table 1

Experimental conditions and characteristics of obtained products

Temperature, K	Time, h	Oligoester amount per 100 g bitumen	Characteristics of bitumen-polymeric mixtures			
			Softening temperature, K	Ductility at 298 K, cm	Penetration at 298 K, 0.1 mm	Adhesion, %
463	1	0	321.0	89	38	47.0
463	1	1	322.1	53	43	99.8
463	1	3	322.4	31	42	99.9
463	1	5	327.0	25	41	99.9
463	1	7	329.2	17	40	99.9
443	1	1	321.1	47	40	73.2
463	0.5	1	320.0	46	40	80.5
463	1	1	322.1	53	42	99.8
463	2	1	321.5	27	32	99.8
483	1	1	321.1	31	38	99.9
463	1*	1	322.0	33	36	99.7

*Epidian-5 was used as a modifier

It is obvious from Table 1 that the increase in the oligoester amount increases softening temperature of PMB. At the same time, there is a decrease in such values as penetration and ductility. Moreover, regardless of the oligoester amount, there is a significant, almost twice, increase in the adhesion of PMB to the glass surface. Taking into account that even with the addition of 1 g of oligoester to the mixture, the film adhesion is considerably high, and the ductility decreases by a small value, this amount of modifier was accepted as the most optimal and was used for further experiments.

When using the same amount of Epidian-5 epoxy resin, we observe that despite the high adhesion, such values as ductility and penetration are significantly lower. The obtained data indicate that the synthesized oligomer based on Epidian-6 is better for the operational characteristics of PMB, in comparison with Epidian-5 which is used in the industry.

The results of studying the effect of temperature on PMB characteristics are also shown in Table 1. With the increase in temperature to 483 K, the adhesion increased, the same as in the case of 463 K, but penetration and, especially ductility, decreases to a large extent. The reduction of the temperature to 443 K slightly decreases ductility, and significantly decreases adhesion. So, the temperature of 463 K and the amount of modifier 1 g, were used to determine the effect of the process time on PMB characteristics.

The reaction time was varied within the range of 0.5–2 h. The increase in time significantly reduces the ductility and penetration, but the adhesion of PMB is quite high. On the other hand, the decrease in process time to 0.5 h reduces both ductility and adhesion. Therefore, the process time of 1 h was chosen as the optimum.

Thus, the optimum conditions for PMB preparation were chosen: the process temperature 463 K, the process time 1 h, the amount of MO 1 g per 100 g of the initial bitumen.

The resulting PMB had the following characteristics: the softening temperature 322.1 K; ductility 53 cm; penetration 42·0.1 mm and adhesion 99.8 %.

In order to determine the uprating and degradation of PMB operational characteristics when using MO, we carried out the experiments to study the structural and group composition of the mixtures according to the standard method. The results are represented in Table 2.

Table 2

Structural-group composition of PMB

Polymer component	Content, wt %			
	Carbenes and carboids	Asphaltenes	Oils	Resins
–	0.057	25.3	50.0	24.2
MO	0.775	23.9	48.6	26.3
Epidian-5	0.164	23.2	51.7	24.1

Note: PMB was prepared at 463 K for 1 h with amount of modifier of 1 g per 100 g bitumen

One can see from Table 2, that the introduction of both modifiers (the synthesized MO and Epidian-5), leads to the increase in the content of carbenes and carboids. Moreover, when using MO, the content of carbenes and carboids is much greater. At the same time if we compare the pure bitumen and PMB, we observe the decrease in asphaltenes content for both modifiers and the decrease in oils content for MO. This indicates that while forming PMB structure there is a gradual transition of oils into asphaltenes, and asphaltenes into carbenes and carboids. This fact eventually leads to the increase in the softening temperature and the decrease in ductility, and the presence of resins increases adhesion.

Thus, the oligomer with free carboxy and epoxy groups has been synthesized to modify bitumen in order to improve its operational characteristics. The optimum conditions for the preparing PMB have been determined: the temperature of 463 K and time of 1 h. It was also found that 1 g of the synthesized oligomer almost twice increases the adhesion of PMB, which is an important factor for its industrial application. The reasons for uprating and degradation of PMB operational characteristics have been assumed. Further investigations should be done to eliminate the existing disadvantages.

VULCANIZATES OF SBR FILLED WITH MODYFIED GROUND TYRE RUBBER

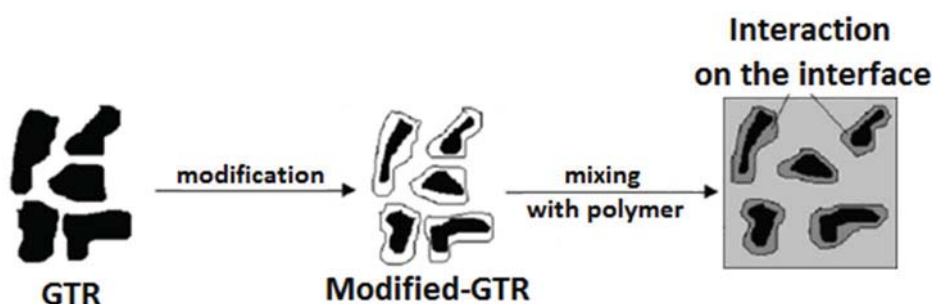
Katarzyna Klajn¹, Tomasz Gozdek², Mariusz Siciński², Dariusz M. Bieliński²

¹ ACS Rubber Division Student Chapter, Institute of Polymer and Dye Technology, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology Stefanowskiego 12/16 Street, 90-924 Łódź, Poland
katarzyna_klajn@interia.pl

² Institute of Polymer and Dye Technology, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, Stefanowskiego 12/16 Street, 90-924 Łódź, Poland

Constant development of car industry is a reason of the increase in amount of waste from end – of - life vehicles and their components. Each car has about 60 kg of rubber elements, from which 2/3 are tyres [1]. Recycling of this type of waste is problematic due to the complex compositions of products and many types of them. However, there are many ways to reuse worn car tyres, such as retreading, burning in order to produce energy or granulated.

In polymer technology there can be used the product of car tyres grinding, with size of particles is lower than 1 mm - Ground Tire Rubber (GTR). GTR may be used in rubber compounds as a filler which function is to replace more expensive standard filler like carbon black or silica. In published studies [2, 3] it is showed that addition below 30 phr can be accepted in some applications. Despite of this, a problem with the interaction between ground tyre rubber and the polymer matrix occurs. Modification of GTR's surface helps to improve compatibility of GTR with polymer matrix (Fig.).



Scheme representing compatibilization of GTR with polymer matrix [4].

This study includes results of chemical modifications of GTR with the use of sulphuric acid and silanes such as (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane. The effect of modifications was investigated by analyzing of composition, surface free energy analysis and shape of ground tyre rubber particles. This tests show crucial changes in the surface of GTR after modifications. What is more the vulcanizates with modified GTR were prepared and in order to their mechanical properties and crosslinking density were examination.

References:

- [1] Wojciechowski A., Żmuda W., Doliński A.: *Logistyka*, 2014, 6, 11278-11288
- [2] Carli L. N., Boniatti R., Teixeira C. E., Nunes R. C. S., Crespo J. S.: *Mater. Sci. Eng., C*, 2009, 29, 383–386
- [3] Yehia A. A., Mull M. A., Ismail M. N., Hefny Y. A., Abdel- Bary E. M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 93, 30-36.
- [4] Zhang X., Lu C., Liang M.: *J. Polymer Res.* 2009, 16, 411.

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ЗАЛІЗНОГО ПОРОШКУ З ВІДХОДІВ ПРОКАТНОГО ВИРОБНИЦТВА

Роман Чераньов, Олександр Внуков, Юлія Кушнір

*Національна металургійна академія України, 49600, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 4,
cheranovroman@gmail.com*

Постановка проблеми. Одним з найважливіших напрямків ресурсозбереження, є використання можливостей порошкової металургії, яка дозволяє виготовляти вироби, що неможливо одержати традиційними методами, скоротивши при цьому витрату металів в 2-3 рази. Перевагою є також можливість синтезу металевих порошоків з відходів металургійного виробництва – окалини, стружки та інших, зокрема, електролітичним методом [1].

Висока дисперсність, добре розвинена поверхня і дендритна форма частинок електролітичного порошку заліза [2, 3] обумовлюють його придатність для виробництва широкого спектру виробів, які застосовуються в машинах і агрегатах нафто- і газовидобутку як елементи вузлів допоміжного обладнання нафто- і газовидобувних установок (насосів, редукторів), в якості фільтрів для очищення нафти і газу від грубих механічних домішок тощо.

Для ефективного керування процесами синтезу порошку необхідно розуміти механізми впливу комплексу параметрів електроосадження залізного осаду на його структуру і експлуатаційні властивості [4, 5].

Мета досліджень – встановлення можливості синтезу хімічно стабільного електролітичного порошку заліза з регульованою формою і розмірами частинок, з необхідними структурними, фізичними та функціональними властивостями.

Завдання досліджень – оцінити ступінь сумісного впливу технологічних параметрів процесу електролізу, а також складу електроліту на властивості дисперсного залізного осаду, а також визначити ефективність варіювання параметрами при синтезі залізного порошку високої хімічної чистоти.

Методика досліджень. Для синтезу дисперсного заліза використовували електроліти, отримані шляхом обробки розмеленої прокатної окалини сірчаною кислотою. Фазовий склад і морфологія частинок окалини характеризують рис. 1 та 2.

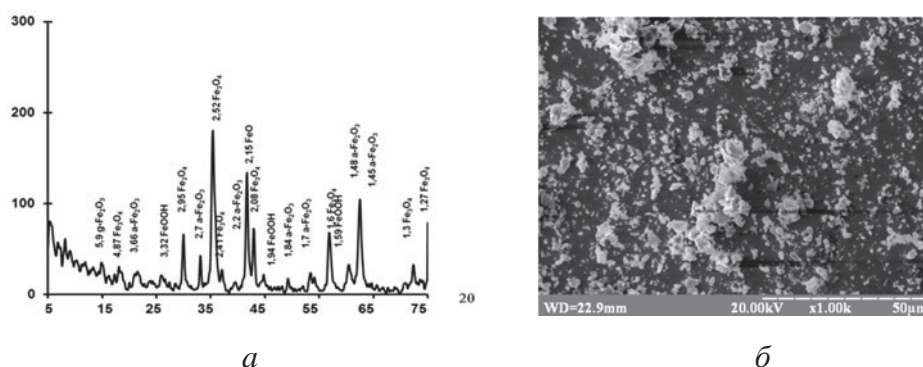


Рис. 1. Дифрактограма (а) і мікрофотографія частинок (б) прокатної окалини

Дослідження проводили відповідно до планів повного факторного експерименту (ПФЕ), а також із застосуванням кореляційно-регресійного аналізу.

Морфологію частинок визначали із застосуванням методів оптичної та растрової електронної мікроскопії. Фазовий склад вихідної сировини і готового продукту визначали із застосуванням установки ДРОН-2. Хімічний склад матеріалів визначали методом мас-спектроскопії.

Вплив технологічних параметрів електролізу і складу електроліту на фізичні властивості осадженого заліза

У першій серії експериментів досліджували вплив на середній розмір частинок (d_{cp} , мкм) і вихід за струмом (η , %) таких чинників електролізу: густина струму (i , А/дм²), температури електроліту (t , °С) і швидкості його циркуляції (v , об./хв). У другій – досліджували вплив на середній розмір частинок і вихід за струмом густини струму, концентрації сірчаної кислоти ($C_{H_2SO_4}$, г/л) і залізного купоросу (C_{FeSO_4} , г/л) в електроліті.

За результатами експериментів першої серії отримані наступні регресійні моделі, які адекватно описують досліджувані залежності:

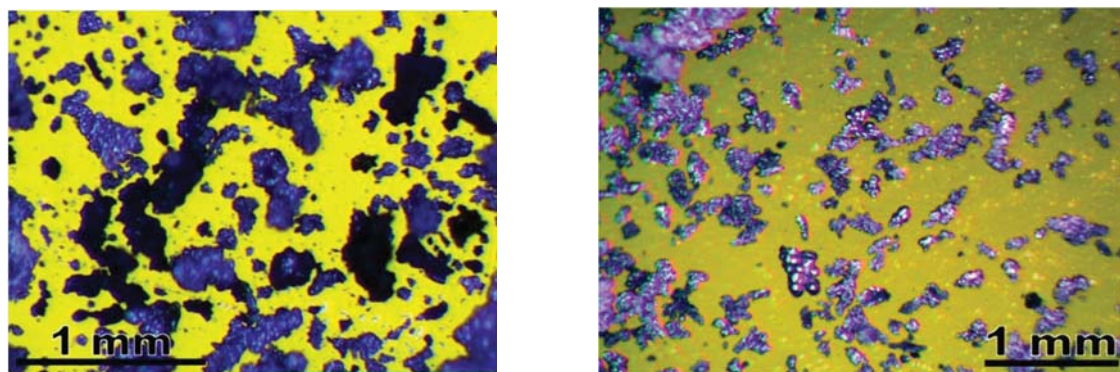
$$d_{cp} = 337,3 - 9,6 \cdot i - 41,34 \cdot t - 50,27 \cdot v - 10,25 \cdot i \cdot v - 41,34 \cdot t \cdot v + 2,65 \cdot i \cdot t \cdot v, \text{ мкм}; \quad (1)$$

$$\eta = 83,5 + 5,5 \cdot t \cdot v, \%; \quad (2)$$

$$d_{cp} = 369 + 181 \cdot C_{H_2SO_4} + 44 \cdot i \cdot C_{H_2SO_4} - 84,33 \cdot i \cdot C_{FeSO_4}, \text{ мкм}; \quad (3)$$

$$\eta = 69,9 - 7 \cdot i \cdot C_{H_2SO_4} - 9,833 \cdot i \cdot C_{H_2SO_4} \cdot C_{FeSO_4}, \%; \quad (4)$$

Згідно з наведеними співвідношеннями найбільш значний вплив на досліджувані характеристики процесу електролізу та властивості осаду оказує швидкість циркуляції електроліту. Підвищення швидкості циркуляції призводить до зменшення різниці концентрації іонів заліза у катода і в глибині електроліту. При цьому формуються грубозернисті осадки заліза (рис. 2).



а

б

Рис. 2. Мікрофотографії частинок дисперсного заліза, синтезованого при швидкості циркуляції електроліту 700 об./хв. (а) і 100 об./хв. (б), густині струму 40 А/дм², $t = 40^\circ\text{C}$

При високих швидкостях циркуляції утворюються частинки з менш розвинутою поверхнею, висока густина струму дає можливість отримання частинок з добре розвинутою дендритною поверхнею частинок залізного осаду.

Підвищення густини струму сприяє збільшенню дисперсності катодного осаду, крім того з ростом густини струму збільшується вплив факторів, які послаблюють процеси дифузії іонів заліза у прикатодну зону.

Перемішування електроліту сприяє інтенсивному виділенню водню і призводить до посилення конвективних потоків, які формуються під впливом тепла, що виділяється, і зростаючої швидкості зміни концентрації іонів заліза в приелектродних шарах електроліту.

При інтенсивному виділенні водню зменшується вихід за струмом i , відповідно, зростають витрати електроенергії на одержання порошку.

З підвищенням температури зменшується катодна поляризація, осад стає більш крупнокристалічним, зростає гранична густина струму. Спостерігається незначне підвищення виходу за струмом металу при збільшенні температури в межах від 40 до 80°C. Це відбувається за рахунок зростання концентрації іонів металу поблизу катодної зони.

На вихід заліза за струмом одночасно істотно впливають два фактори – температура і швидкість циркуляції електроліту.

Зниження концентрації сірчаноокислого заліза в електроліті в межах прийнятого при дослідженні інтервалу варіювання призводило до утворення дуже тонко-дисперсних і легких катодних осадів з насипною щільністю менш ніж 1,0 г/см³ (рис. 3).

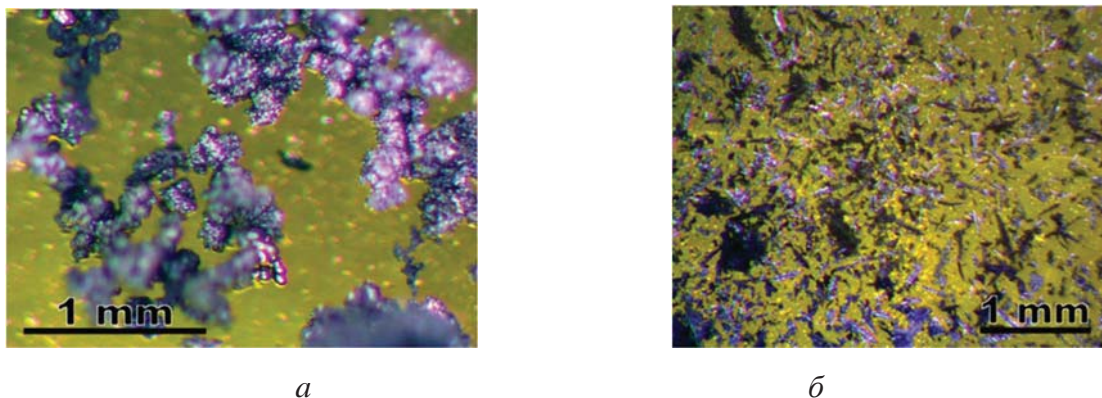


Рис. 3. Мікрофотографії частинок дисперсного заліза, синтезованого при концентрації залізного купоросу в електроліті 300 (а) і 160 г/л (б), швидкості циркуляції електроліту 400 об./хв., густині струму 50 А/дм²

Вплив технологічних параметрів електроосадження на хімічні властивості дисперсного заліза

В першій серії експериментів досліджували сумісний вплив вказаних вище факторів: i (А/дм²), t (°С) и v (об./хв), на хімічну чистоту дисперсного продукту, яку оцінювали за масовою концентрацією заліза в осаді C_{Fe} мас.%. У другій серії досліджували спільний вплив густини струму, концентрації сірчаної кислоти $C_{H_2SO_4}$ г/л і залізного купоросу C_{FeSO_4} г/л в електроліті.

Нижче наведені адекватні регресивні моделі:

$$C_{Fe} = 93,56 - 0,25 \cdot i - 1,02 \cdot t - 0,12 \cdot v - 0,36 \cdot i \cdot t - 0,21 \cdot i \cdot v + 0,19 \cdot t \cdot v, \% \quad (5)$$

$$C_{Fe} = 92,4 - 0,3 \cdot i - 2,04 \cdot C_{H_2SO_4} + 0,53 \cdot C_{FeSO_4} - 0,09 \cdot i \cdot C_{H_2SO_4} - 0,76 \cdot i \cdot C_{FeSO_4} + 0,29 \cdot C_{H_2SO_4} \cdot C_{FeSO_4} - 2,173 \cdot i \cdot C_{H_2SO_4} \cdot C_{FeSO_4}, \% \quad (6)$$

Як свідчать наведені моделі, найбільший вплив на хімічну чистоту дисперсного катодного осаду заліза має концентрація сірчаної кислоти в робочому розчині: з підвищенням кислотності електроліту кількість заліза в катодному осаді відчутно знижується. Вплив технологічних параметрів процесу електролізу, досліджених в першій серії дослідів, менш значний. Однак, спостерігається синергетичний ефект спільного

впливу катодної густини струму і температури електроліту на хімічну чистоту осаду заліза. Підвищення температури електроліту полегшує процес окислення осаду при осадженні більшості металів, а також сприяє забрудненню осадженого металу домішками, що потрапляють в розчин з водою та з електродів.

Дані рентгено-фазового аналізу свідчать про істотну забрудненість залізного осаду домішками, в першу чергу його оксидами, що не відповідає встановленим вимогам. Для підвищення хімічної чистоти синтезованого залізного порошку катодний осад був підданий відновленню протягом 1 години в атмосфері водню при температурі 900°C, та наступному розмелу в планетарному млині для досягнення необхідного гранулометричного складу. Вміст заліза в відновлених порошках, отриманих у другій серії експериментів, був високим і коливався в межах 99,89 до 99,99 %.

Висновки

1. Найбільший вплив на розмір частинок залізного осаду мають густина струму, швидкість циркуляції і температура електроліту, вміст у ньому залізного купоросу.

2. При одночасному збільшенні кислотності електроліту і катодної густини струму спостерігається значне укрупнення частинок катодного осаду заліза.

3. Найбільш значним чинником, що впливає на хімічну чистоту дисперсного залізного катодного осаду, є концентрація сірчаної кислоти в робочому розчині.

4. При одночасному збільшенні значень катодної густини струму і температури електроліту спостерігається збільшення концентрації домішок в катодному осаді заліза. Для підвищення чистоти доцільно відновлення його в атмосфері водню при 900°C.

Література

- [1] Ничипоренко, О.С. Современное состояние производства металлических порошков и перспективы его развития / О.С. Ничипоренко // Порошковая металлургия. – 1985. – №10. – С. 24–37.
- [2] Акименко, В.Б. Железные порошки / В.Б. Акименко, В.Я. Буланов, В.В. Рукин, Е.С. Смичкова, Л.Н. Заворохин. – М.: Наука, 1982. – 264 с.
- [3] Кунтій, О.І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів / О.І. Кунтій. - Львів: Видавництво національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 208 с.
- [4] Внуков, А.А. Исследование совместного влияния параметров электрокристаллизации на морфологию и дисперсность частиц порошка никеля / А.А. Внуков, А.Н. Головачев, В.А. Асмолков // МТОМ. Металознавство та термічна обробка металів. – 2012. – №3-4(58-59). – С. 75–81.
- [5] Внуков, А.А. Влияние скорости циркуляции электролита на свойства дисперсной электролитической меди / А.А. Внуков, А.Н. Головачев, А.В. Белая // МТОМ. Металознавство та термічна обробка металів. – 2015. – №3-4. – С. 63–65.

Робота виконана під науковим керівництвом д.т.н., проф. Пінчук С.Й.

СУМІСНЕ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТИЛАКРИЛАТУ ОКИСНЮВАЛЬНОЮ КОНДЕНСАЦІЄЮ МЕТАНОЛУ З ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ

Ірина Шпирка, Роман Небесний, Володимир Івасів, Катерина Завалій
Кафедра технології органічних продуктів Національний університет "Львівська
політехніка, вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна; e-mail: iryna.i.shpyrka@lpnu.ua.

Досліджено процес окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою в газовій фазі на каталізаторі $\text{V}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, модифікованому гідротермальним методом. Встановлено головні відмінності, між модифікованим та немодифікованим каталізаторами (з аналогічним кількісним та якісним складом), які базуються на основних технологічних параметрах – селективності та виходу за акрилатами, а також конверсії вихідних речовин. Встановлено оптимальні умови синтезу акрилової кислоти: температура $400\text{ }^\circ\text{C}$, співвідношення реагентів $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CH}_3\text{COOH} = 1,2 : 1$, концентрація кисню в потоці окисника $c(\text{O}_2) = 100\%$, час контакту – 8 секунд.

Ключові слова - акрилова кислота, гетерогенний каталіз, окиснювальна конденсація, гідротермальна обробка.

Акрилова кислота (АК) є цінним продуктом в галузі органічного синтезу. Значна частина АК використовується як вихідна сировина для отримання її естерів, які мають широкий спектр застосування для обробки паперу, пластичних добавок, текстилю, герметиків, клеїв та покриттів різноманітних поверхонь. Основними похідними акрилової кислоти є поліакрилова кислота, співполімери та інші похідні, які характеризуються стабільністю, чистотою та чудовими технічними властивостями. Вони застосовуються у тих випадках, коли існує потреба у стійкості до старіння та вивітрювання, прозорості та стабільності до вицвітання [1]. Глобальна перспектива галузі акрилової кислоти на світовому ринку підтверджується багатьма аналізами та дослідженнями. Попит у 2014 році оцінювався в 15,5 мільярдів доларів, а обсяг виробництва становив понад 5,85 млн. тонн. Згідно аналітичних досліджень в період між 2015 і 2020 роками очікується щорічне зростання ринку акрилової кислоти на 6,5 % [2]. Одним з найперспективніших способів виробництва АК є альдольна конденсація оцтової кислоти (ОК) з формальдегідом (ФА) [3]. Перевагами одержання АК методом альдольної конденсації є:

- розширення сировинної бази синтезу АК та можливість знизити залежність від нафтових джерел сировини;
- більш ефективне використання сировинних ресурсів, що досягається за рахунок вищої селективності утворення цільового продукту.

З метою підвищення техніко-економічних показників виробництва АК методом конденсації доцільним було сумістити стадії окиснення метанолу до формальдегіду з процесом альдольної конденсації формальдегіду з ОК на одному каталізаторі в одному реакторі, де утворений внаслідок окиснення метанолу ФА далі реагуватиме з ОК з утворенням АК. В разі успішної реалізації такий крок створює перспективи зменшення кількості стадій виробництва АК.

Додатковою перевагою одержання АК сумісним окисненням та конденсацією порівняно з двома незалежними процесами є краща енергоефективність.

Метою роботи було встановити вплив технологічних параметрів на процес синтезу АК окиснювальною конденсацією ОК з метанолом в присутності $\text{V}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ каталізатора з гідротермальнообробленим носієм.

Для дослідження процесу окиснювальної конденсації ОК з М для одержання АК приготовано каталітичні системи на основі сумішей оксидів бору, фосфору, ванадію та вольфраму. Спочатку носій, а саме силікагель марки КСКГ (з питомою поверхнею 600 м²/г), піддали гідротермальній обробці в газовій фазі при температурі 150 °С впродовж 3 годин. На приготований носій наносили активну фазу каталізатора методом просочування. Атомне співвідношення компонентів в каталізаторі В:Р:(W+V) становить 3:1:0,3; атомне співвідношення W:V = 2:3. Каталітичні властивості досліджували в реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора, температуру змінювали в межах 300 – 400 °С з інтервалом 25 °С, а час контакту становив 8 с.

Гідротермальна обробка вплинула на фізико-хімічні властивості досліджуваного каталізатора, а саме, збільшився середній розмір пор від 9,7 до 12,6 нм.

На першому етапі роботи досліджено вплив температури процесу на селективність утворення та вихід цільових продуктів. Встановлено, що селективність плавно зростає при збільшенні температури в межах 300 – 400 °С для АК, АЦ та МАкр, а селективність утворення МАЦ при рості температури зменшується (рис.1). При температурі 400 °С селективності утворення АК, АЦ та МАкр досягають максимального значення і відповідно становлять 56,8 %, 27,6% та 6,1%. При температурі 300 °С найвище значення селективності спостерігається для МАЦ – 95,5 %.

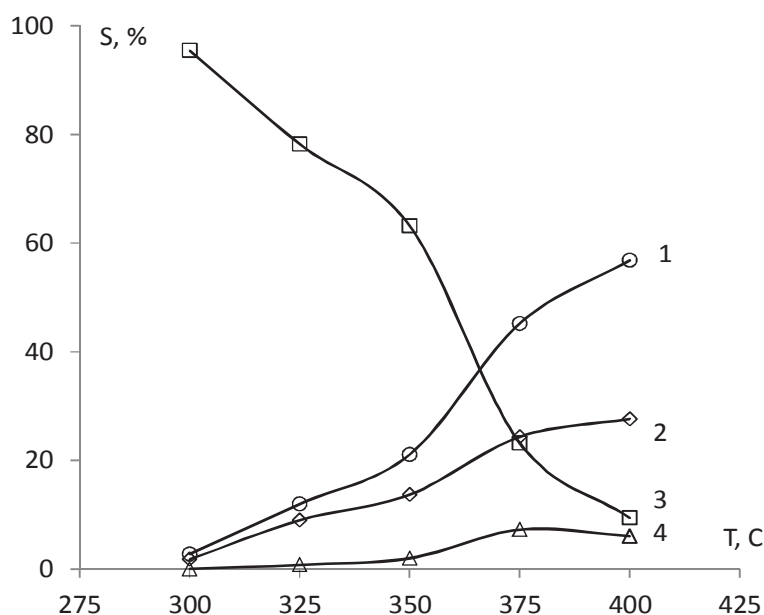


Рис. 1. Вплив температури на селективності утворення АК (1), АЦ (2), МАц (3), МАкр (4) у присутності каталізатора К₂. Час контакту 8 с; мольне співвідношення ОК:М = 1:1.

Як видно з рис. 2 при збільшенні температури вихід АК, АЦ та МАкр зростає. Найбільше значення виходу АК, АЦ та МАкр спостерігається при температурі процесу 400 °С і відповідно становить 28,6 %, 13,9 % та 4,8 %. Вихід МАЦ зростає до температури 350 °С, проте за подальшого збільшення температури процесу до 400 °С – зменшується. Найвище значення виходу МАЦ становить 18,8 % при температурі 350 °С, а найнижче при цій же температурі – 0,6 % для МАкр.

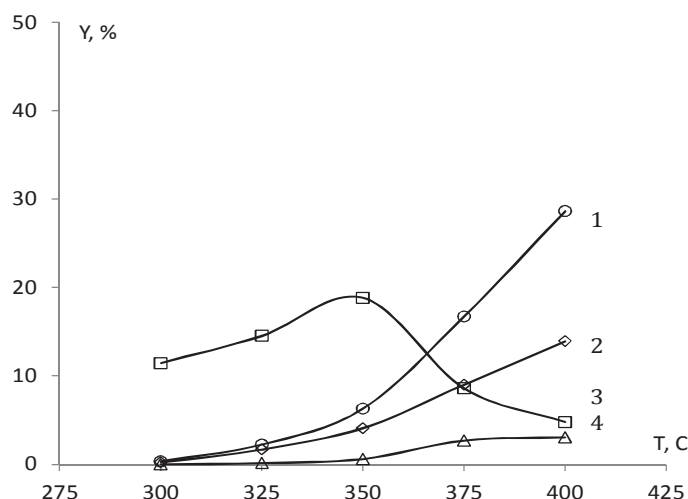


Рис. 2. Вплив температури на виходи АК (1), АЦ (2), Мац (3), МАкр (4) у присутності каталізатора K_2 . Час контакту 8 с; мольне співвідношення ОК:М = 1:1.

Досліджено вплив концентрації кисню на процес одержання акрилової кислоти шляхом окиснювальної конденсації ОК з М. Дослідження здійснювали при температурі процесу $350\text{ }^\circ\text{C}$, час контакту становив 8 с. Концентрація кисню $C(\text{O}_2)$ в потоці окисника становила 10 %, 21 % (повітря), 50 %, 75 %, 100 %.

Як видно з рис.3, значення селективності плавно зростає при збільшенні концентрації кисню для АК і МАкр і становлять відповідно 42,6 і 4 % при концентрації кисню 100 %. Для АЦ та Мац селективність їх утворення зі збільшенням концентрації кисню зменшується, найбільше значення селективності спостерігається при концентрації 10 % - 14,5 і 65,2 % відповідно.

Зі збільшенням концентрації кисню вихід АК плавно зростає, найбільше значення виходу АК становить 11,4% при концентрації кисню 100 %. При тій же концентрації кисню спостерігається зменшення виходу Мац і АЦ, а саме 12,6 і 1,7%. Найвище значення виходів Мац і АЦ становить 21,5 і 4,8% при концентрації кисню 10%. А вихід МАкр не суттєво змінюється в процесі збільшення концентрації кисню.

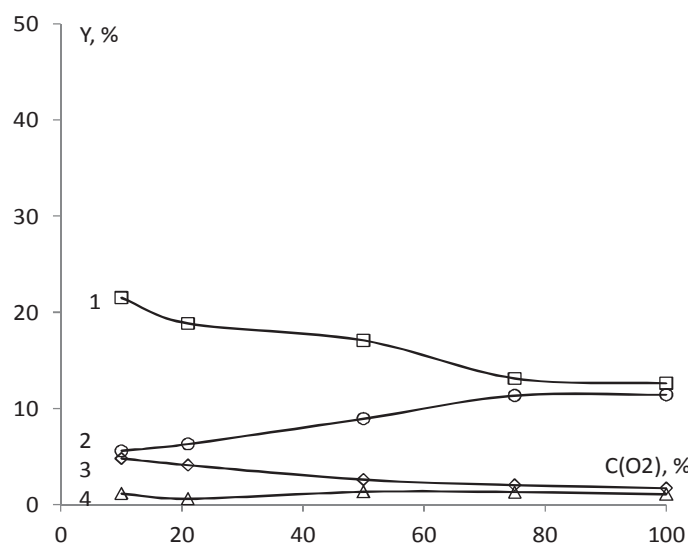


Рис. 3. Вплив концентрації кисню на виходи Мац (1), АК (2), АЦ (3), МАкр(4) у присутності каталізатора K_2 . Час контакту 8 с; температура процесу $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Також визначено вплив концентрації кисню на сумарну селективність утворення АК і МАкр, конверсію ОК та сумарний вихід АК і МАкр. Як показали дослідження, сумарна селективність та сумарний вихід АК і МАкр зростають, і становлять відповідно: сумарна селективність АК і МАкр – 88 % при $c(\text{O}_2)=100\%$, вихід АК і МАкр – 12,5 % при тій же концентрації кисню.

Встановлено, що при збільшенні концентрації кисню в потоці окисника до 100 % зменшується вихід АЦ, що у свою чергу веде до зростання виходів АК і МАкр.

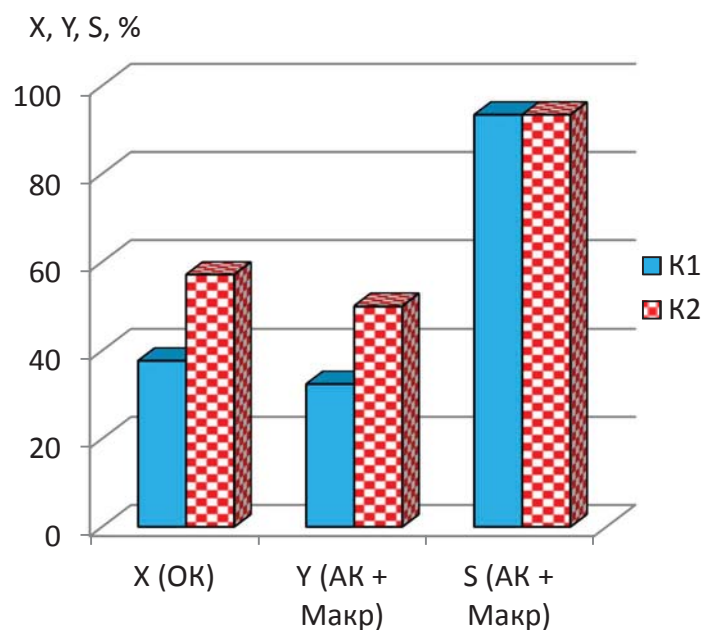


Рис. 4. Порівняння каталітичної активності в оптимальних умовах на обробленому та необробленому носії в процесі окиснювальної конденсації метанолу з оцтовою кислотою (K1 – не модифікований каталізатор, K2 – модифікований каталізатор)

Порівнюючи результати, одержані на модифікованому і не модифікованому каталізаторах видно, що модифікація пористої структури носія каталізатора дозволяє суттєво покращити його каталітичні властивості в процесі окиснювальної конденсації ОК з метанолом в АК та МАкр (рис. 4). Так, на немодифікованому каталізаторі сумарний вихід акрилатів становить 30,4 % при сумарній селективності їх утворення 93,4 % та конверсії ОК 37,7 %. А на каталізаторі, який пройшов попередню гідротермальну обробку сумарний вихід акрилатів становить 57,1 % при сумарній селективності їх утворення 93,4 % та конверсії ОК 50 %.

Отже, модифікація пористої структури каталізатора шляхом гідротермальної обробки носія дозволяє суттєво підвищити ефективність одержання АК та МАкр методом окиснювальної конденсації метанолу з ОК, а отже є значним кроком на шляху до промислового впровадження цього перспективного методу одержання акрилатних мономерів.

[1]. Global H.; Market Research Store, 2016.

[2]. Sarah Clark.; Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2014,

[3]. Zhyznevs'kyu V., Nebesnyy R., Ivasiv V., Shybanov S.; Reports of NAS Ukraine, 2010, 10, 114–118.

A decorative border resembling a scroll, with a horizontal top edge that curves down at the right end and a vertical left edge that curves up at the bottom end. The text is centered within this frame.

СТЕНДОВА СЕСІЯ
POSTER PRESENTATIONS

ПЕРЕРОБЛЕННЯ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН OIL AND GAS PROCESSING

РОЗРОБЛЕННЯ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДНИХ МІКРОЕМУЛЬСІЙНИХ МАСТИЛЬНО-ХОЛОДИЛЬНИХ РІДИН НА ОСНОВІ БІОКОМПОНЕНТІВ

Лариса Бодачівська

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

Мурманська 1, Київ, 02094, Україна, тел./факс: (044) 559-60-59, bodach@ukr.net

Будь-які механічні зміни в процесі оброблення металів проводять з використанням мастильно-холодильних рідин (МХР). Як правило, це багатофункціональні матеріали, які забезпечують під час металообробки видалення металевих уламків з робочої зони, охолодження оброблюваних деталей та інструментів при запобіганні їхньому зношуванню і корозії. Використання МХР дозволяє підвищити продуктивність, точність і чистоту обробки, а в багатьох випадках, зменшує тривалість і кількість виробничих операцій [1, 2].

За хімічним складом і розчинністю, МХР класифікують як рідини на оливній чи водній основі [3]. Основою перших, зазвичай є мінеральні або рослинні олії з різними функціональними добавками, тоді як другі, є емульсіями оливи у воді, стабілізовані міцелярними розчинами водорозчинних поверхнево-активних речовин (ПАР) [4-7]. МХР на водній основі (ВМХР) – найбільш перспективні для промислового застосування завдяки меншій токсичності, пожежебезпечності, добрим охолоджуючим властивостям і доступності вихідних компонентів [1, 3, 7]. Водночас вони мають незадовільну стійкість при зберіганні та недостатні трибологічні характеристики, що звужує їх застосування [3]. У зв'язку з викладеним, розроблення стійких в часі ВМХР з поліпшеними якість є актуальним народногосподарським завданням.

Одними з найбільш перспективних ВМХР є мікроемульсії. Це високодисперсні системи, які містять нанорозмірні краплі дисперсної фази і, на відміну від макроемульсій, стійкі в часі, оскільки мають як кінетичну, так і термодинамічну стабільність. Цей ефект стабілізації є наслідком наднизького міжфазного натягу на межі поділу вода – олива, який досягається компаундуванням різних ПАР. Вибір ПАР та склад мікроемульсій – головні чинники досягнення властивостей, необхідних для конкретних видів обробок та умов їх проведення [1].

Спроби застосування водних мікроемульсій в операціях металообробки показали як їх ефективність, так і технологічні недоліки [1-3]. Незважаючи на високу колоїдну стабільність, охолоджуючу здатність та стійкість до мікробіологічного впливу, ВМХР розроблюють з використанням високовартісних матеріалів, що робить їх неконкурентними на ринку [3]. З іншого боку, протизадирні та антифрикційні добавки, які зазвичай включають до складу дисперсної фази мікроемульсій, є токсичними речовинами, що викликає занепокоєння з боку усталеності їх застосування.

На теперішній час в галузі мастильних матеріалів чільне місце займають органічні полісульфани. Ці сульфуровмісні сполуки є ефективними трибологічними добавками, які взаємодіють з поверхнею металу і запобігають їхньому зношуванню під час обробки. Крім

того, на відміну від фосфоро- чи хлоровмісних аналогів, полісульфани мають високий ступінь біорозкладання і не завдають шкоди навколишньому середовищу [8].

Метою запропонованої роботи є розроблення та вивчення властивостей «зелених» мікроемульсійних МХР на основі сульфуровмісних функціональних додатків з доступної відновлювальної сировини.

Експериментальна частина

Для отримання мікроемульсійних МХР було використано наступні компоненти:

- Нонілфенол етоксильований 10-ма молями етиленоксиду NP-10, як базову ПАР.
- Триетаноламін (ТЕА), як співПАР, інгібітор корозії та інгібітор бактеріологічних процесів.
- Бензойна, саліцилова, борна кислоти, як співПАР і інгібітор корозії.
- Сульфуровмісні етилові естери жирних кислот з масовою часткою сульфуру 10 або 30% (10S-ЕЕЖК і 30S-ЕЕЖК, відповідно), як протизадирний додаток і модифікатор тертя.
- Відходи гліцерину (ВГ) від виробництва біодизельного палива, як співПАР-стабілізатор і охолоджуючий агент.

S-ЕЕЖК і ВГ отримано з нерафінованої ріпакової олії з високим вмістом ерукової кислоти (44 %) за методикою, описаною в роботі [9]. Обрана олія є нехарчовою, а тому її застосування для технічних потреб є узгодженим з принципами сталого розвитку та раціонального використання природних ресурсів [10].

Мікроемульсійні ВМХР отримано шляхом послідовної підготовки та перемішуванням розчинів або дисперсій, описаних вище компонентів. Спочатку було розчинено 1,0 г NP-10 в 6,5 г демінералізованої води, потім додано 1,4 г ТЕА, 0,7 г 10S-ЕЕЖК і 0,4 г ВГ. Цю дисперсію було змішано при кімнатній температурі протягом 2 хв, до утворення стійкої емульсії. На другому етапі, 0,04 г бензойної, саліцилової чи борної кислот розчинено у 90 г дистильованої води. Нарешті, цільову ВМХР отримано змішуванням приготовлених вихідних компонентів і їх перемішуванням впродовж 2-3 хв. За аналогічною методикою розроблено мікроемульсії з додаванням 30S-ЕЕЖК. Однак, в цьому випадку масову частку NP-10 і сульфурованих естерів жирних кислот було зменшено в два рази.

Для порівняння і оцінки якості розроблених мікроемульсій МХР було розроблено аналог МХР, згідно патенту [11], з використанням сульфурованого свинячого жиру з масовою часткою сульфуру 16 % (16S-СЖ), як трибологічної добавки і неоексанової кислоти, як співПАР.

Корозія сталі в середовищах розробленої мікроемульсії ВМХР була оцінена за допомогою методики, наведеної в [12]; трибологічні властивості, такі як навантаження зварювання і критичне навантаження, відповідно $P_{кр}$ і $P_{зв}$, були протестовані з використанням чотирьохкулькової машини тертя за ГОСТ 9490. Всі інші характеристики (густина, в'язкість, рН) вимірювали за допомогою стандартних методів.

Склад і характеристика розроблених МХР наведені в таблиці.

Результати досліджень та їх обговорення

Розроблені мікроемульсії (зразки 2-5, таблиця) – прозорі рідини, стабільні в часі навіть після нагрівання за температури 80-90 °С. На противагу цьому, аналог з сульфурованого твердого жиру і неоексанової кислоти (зразок 1), утворює каламутну макроемульсійну систему, яка стабільна лише протягом декількох днів. Ця різниця в стійкості є наслідком складу і властивостей основних компонентів. Перш за все, це

зумовлено сульфурвмісною добавкою, яка є частиною дисперсної фази, як наслідок високої гідрофобності 16S-LO. Сульфурований жир є твердою речовиною з температурою топлення понад 35 °С. Тому солюбілізація сульфурованого жиру ускладнена і вимагає інтенсивного механічного перемішування (8000-10000 об./хв) або попереднього плавлення, що в обидвох випадках призводить до витрат енергії, ПАР та утворення нестабільної емульсії.

Композиційний склад і характеристика ВМХР

No	Склад, мас. частка, %					Властивості					
	NP-10	TEA	ВГ	Трибологічний додаток – вміст	Кислота – вміст	В'язкість, мм ² ·с ⁻¹	Густина, кг·м ⁻³	pH	Корозія сталі	$P_{кр}$, Н	$P_{зв}$, Н
1	10,0	18,0	–	16-СЖ – 6,8	Неодеканова – 0,40	52,95	1030	10,2	Немає	1098	1235
2	1,0	1,4	0,4	10S-ЕЕЖК – 0,7	Бензойна – 0,04	1,59	1043	9,1	Немає	1303	1381
3	1,0	1,4	0,4	10S-ЕЕЖК – 0,7	Саліцилова – 0,04	1,22	1040	9,2	Немає	1235	1303
4	1,0	1,4	0,4	10S-ЕЕЖК – 0,7	Борна – 0,04	1,47	1047	9,3	Немає	1098	1303
5	0,5	1,4	0,4	30S-ЕЕЖК – 0,35	Саліцилова – 0,03	–	–	9,3	Немає	1235	1960

$P_{кр}$ = критичне навантаження. $P_{зв}$ = навантаження зварювання.

Заміна сульфурованого твердого жиру на рідкий S-ЕЕЖК виключає цей недолік і дозволяє легко емульгувати систему за помірного перемішування (2000-4000 об./хв). З іншого боку, мікроемульсії, приготовлені з S-ЕЕЖК, мають такі ж або вищі трибологічні властивості, за відомі емульсії на основі 16S-LO. Цей факт, мабуть, асоціюється з труднощами адитивної хемосорбції ПАР з об'ємної фази на поверхню металу, через високу полярність води, підвищеного поверхневого натягу і в'язкості. На противагу цьому, мікроемульсії з наднизьким міжфазним натягом і помірною в'язкістю не тільки не перешкоджають, а навіть сприяють контакту між дисперсною фазою і поверхнею металу.

Ще одним фактором, який визначає ефективність ВМХР, є концентрація і хімічна структура сірковмісної добавки. S-ЕЕЖК являє собою суміш лінійних і циклічних органічних полісульфанів [13]. Проте, збільшення вмісту сірки викликає зростання довжини і кількості полісульфанових ланцюгів. В результаті, ці групи полегшують трибохімічну взаємодію і значно зменшують зношування металевих поверхонь тертя. Це твердження знаходить своє відображення в значеннях $P_{кр}$ і $P_{зв}$. Як видно з таблиці, зразок 5, отриманий з 30S-ЕЕЖК забезпечує більш високі протизношувальні і протизадирні характеристики за більш низьких концентрацій.

Подальші дослідження показали, що додавання органічних або неорганічних кислот суттєво впливають на стабільність і властивості дисперсій. При виборі складу ВМХР встановлено, що системи, приготовлені без кислот в цілому являють собою емульсії. Проте, висока основність ВМХР викликає осадження сірки, оскільки сульфани нестійкі за підвищених рН [14-17]. Це означає, що кислоти, вірніше їх солі, відіграють роль співПАР і рН-регуляторів, які зменшують поверхневий натяг, дозволяють отримати мікроемульсії, запобігають деградації сульфанив і появи вільної сірки. З іншого боку, встановлено, що варіювання кислот по-різному впливає на трибологічні властивості. Серед досліджених

зразків, мікроемульсійні МХР з бензойною кислотою виявилися найбільш ефективними за показниками високих значень $P_{кр}$ і $P_{зв}$.

Окрім описаних компонентів, слід відзначити позитивний вплив ВГ на формування і стабільність мікроемульсій. Сам гліцерин є охолоджуючим агентом і стабілізатором різних дисперсних систем, особливо гелів [18]. ВГ від виробництва естерів жирних кислот включає в себе і домішки солей жирних кислот і ацилгліцеридів, які надають йому емульгуючих і стабілізуючих властивостей. Отже, ВГ є комплексним додатком, який покращує умови отримання мікроемульсій і подовжує їх термін зберігання.

В підсумку, потрібно відзначити промислову значимість розроблених композицій. Етоксильований нонілфенол і ТЕА є поширеними і недорогими компонентами, які забезпечують отримання стійких, некорозійних водних дисперсних систем для операцій металообробки. Заміна сульфурованого твердого жиру на рідкі сульфуровмісні етилові естери жирних кислот полегшує процес приготування мікроемульсій за зниження енергетичних і матеріальних витрат, що зможе забезпечити металообробку галузь доступними ВМХР з підвищеними трибологічними характеристиками. Нарешті, додавання ВГ від виробництва біодизельного палива, як емульгатора і стабілізатора мікроемульсій, є новим напрямком використання й утилізації одного з масштабних побічних продуктів, які, безумовно, прокладають рух до організації безвідходного виробництва паливно-мастильних матеріалів на шляху сталого розвитку 21-го століття.

Література.

- [1] Astakhov V.P., Joksch S.: *Metalworking fluids (MWFs) for cutting and grinding*, Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2012.
- [2] Brinksmeier E., Meyer D., Huesmann-Cordes A.G., Herrmann C.: *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, 2015, 64, 605-628.
- [3] Totten G.E.: *Fuels and lubricants handbook: technology, properties, performance, and testing*, West Conshohocken, ASTM International, 2003.
- [4] Satheesh Kumar B., Padmanabhan G., Vamsi Krishna P.: *Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2015, 3(1), 1-9.
- [5] Burton G., Goo C.-S., Zhang Y., Jun M.B.G.: *Journal of Manufacturing Processes*, 2014, 16(3), 405-413.
- [6] Lawal S.A., Choudhury I.A., Nukman Y.: *Journal of Cleaner Production*, 2013, 66, 1-9.
- [7] Pawlak Z., Klamecki B.E., Rauckyte T., Shpenkov G.P., Korpowski A.: *Tribology International*, 2005, 38, 1-4.
- [8] Cristano A.: *NLGI Spokesman*, 2000, 64, 22.
- [9] Поп Г.С., Бодачівський Ю.С. та ін.: Пат. України, № 106566 С2, 2014, Бюл. № 17.
- [10] Поп Г.С., Бодачівський Ю.С., Сафронов О.І.: *Каталіз і нафтохімія*, 2016, 25, 62-68.
- [11] Krueger M., Byers J., Turchin H.: *Pat. EU, No 0656415 A1*, 1995, Bull. 95/23.
- [12] Энтелис С.Г., Берлинер Э.М.: *Смазочно-охлаждающие технологические средства для обработки металлов резанием: справочник*, Машиностроение, Москва, 1995.
- [13] Бодачівський Ю.С., Поп Г.С., Головченко О.В.: *Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія*, 2016, 24(2), 62-72.
- [14] Steudel R.: *Chemical Reviews*, 2002, 102, 3905-3946.
- [15] Железний Л.В., Поп Г.С., Донець О.Є., Папейкін О.О., Бодачівська Л.Ю., Венгер І.О. *Хімічна промисловість України*, 2015, 3, 64-67.
- [16] Development of compositions of urea greases on aminoamides of fatty acids / L. Zheleznyi, G. Pop, O. Papeykin, I. Venger, L. Bodachivska. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, (87), 9-15.
- [17] Поп Г.С., Бодачівська Л.Ю., Донець О.О. *Збірник наукових праць УІІ-ої науково-технічної конференції "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості". м.Львів: Національний університет „Львівська політехніка”*, 2016, 139.
- [18] Boral S., Bohidar H.B.: *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(24), 7113-7121.

ЛІТІЙОВІ МАСТИЛА НА МИЛАХ ГІДРОКСОКИСЛОТ ОЛІЙ

Олексій Папайкін, Олег Сафронів, Ірина Венгер

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії Національної академії наук України,
м. Київ, Харківське шосе, 50, papeikin@hotmail.com*

Мастила складаються з двох основних компонентів – базової оливи та загусника. Для поліпшення і надання нових експлуатаційних властивостей мастильних матеріалів (наприклад, антикорозійних, антиокислювальних, протизадирних) до складу вводяться різні присадки (додатки) та наповнювачі. Структура випуску в окремій країні чи регіоні мастил, класифікованій за типом загусника, характеризує рівень їх якості та визначає ступінь розвитку промисловості в цілому. Станом на сьогодні на світовому ринку мастильних матеріалів домінують мильні літійові прості та комплексні мастила (Li- та κLi-мастила). Li-мастила в основному загущені літійовим милом 12-гідроксистеаринової кислоти (12-ГОСК). У κLi-мастил загусником є адсорбційно-молекулярні комплекси літійових миль вищих жирних кислот (найчастіше, 12-ГОСК) і солей низькомолекулярних органічних та (чи) неорганічних кислот.

Прості Li-мастила характеризуються високою працездатністю в широкому інтервалі температур (від – 40 до + 120 °С), мають хорошу водостійкість, механічну та колоїдну стабільність, дозволяють замінити цілу низку мастил старого малоефективного асортименту. Їх застосування забезпечує значний економічний ефект, виключає імпорт багатьох видів мастил та обумовлює їх експорт. Комплексні Li-мастила працездатні у більш широкому інтервалі температур (від – 50 до + 160 ÷ 200 °С), навантажень і швидкостей та характеризуються покращеними антиокиснювальною стабільністю і змашувальною здатністю [1, 2].

Частка цього типу мильних мастил у загальному світовому обсязі виробництва сягає 74,4 % (в Японії – 59,5 % (у тому числі 3,1 % κLi-мастил), в Північній Америці – 68,0 % (42,7), в Європі – 69,5 % (16,5), в Китаї – 80,4 % (16,9), в Індії – 91 % (6,9)) [3]. При цьому в економічно розвинутих країнах світу значний відсоток мастил також становлять сучасні високотемпературні мастила на уреатному (в Японії – до 28 %), комплексному алюмінієвому та надлужному кальцієвому загусниках.

Згідно структурі виробництва мастил за типом загусника Україна до теперішнього часу відстає від розвинених країн світу [4]. Більше половини загального обсягу випуску становлять мастила на кальцієвих милах. Виробництво Li-мастил в останні десятиліття поступово зростає від 30 % у 2000 р. до приблизно 40 % у 2012 р. До цього часу залишається незначним виробництво комплексних літійових мастил – 1,3 % у 2004 р. і 2,2 % у 2012 р. від загального обсягу. Тенденція до збільшення випуску цих мастил дозволяє прогнозувати і подальше зростання їхнього виробництва.

Випуск Li-мастил прагнуть налагодити майже всі вітчизняні виробники мастильних матеріалів. Хімізм і технологія синтезу цих мастил досить прості, а їхні властивості в достатньому обсязі задовольняють потреби користувачів у змашуванні вузлів тертя, особливо тих, де можлива багаторазова заміна мастильного матеріалу. Одним з основних стримуючих факторів у зростанні обсягів виробництва Li-мастил є дефіцит і висока вартість 12-ГОСК, що ввозиться в країну з-за кордону.

Джерелом 12-ГОСК є рицинова олія, яка виробляється з насіння кліщовини. Кліщовина – важлива нехарчова олійна культура, що вирощується у комерційних цілях у

30 країнах. Історично склалося, що Бразилія, Китай та Індія є ключовими виробниками рицинової олії у світі. Індія виробляє її понад 750 000 т, що складає 60 % усього світового виробництва олії. Ця країна є також найбільшим експортером рицинової олії і продуктів її переробки, займаючи 70 % від світового товарообігу у цій галузі [5]. Водночас Україна є потужним виробником олійної сировини, експорт якої перевищує 2 млн. т/рік (понад 90 % від вирощеного і зібраного урожаю).

Виходячи з цих напрацювань, метою роботи є створення багатоцільового літійового мастила на основі доступної вітчизняної олійної сировини, яке поєднувало б високі антиокиснювальні та об'ємно-механічні властивості з покращеними захисними характеристиками, що дозволить застосовувати його як антифрикційне мастило в умовах підвищених навантажень і агресивних середовищ.

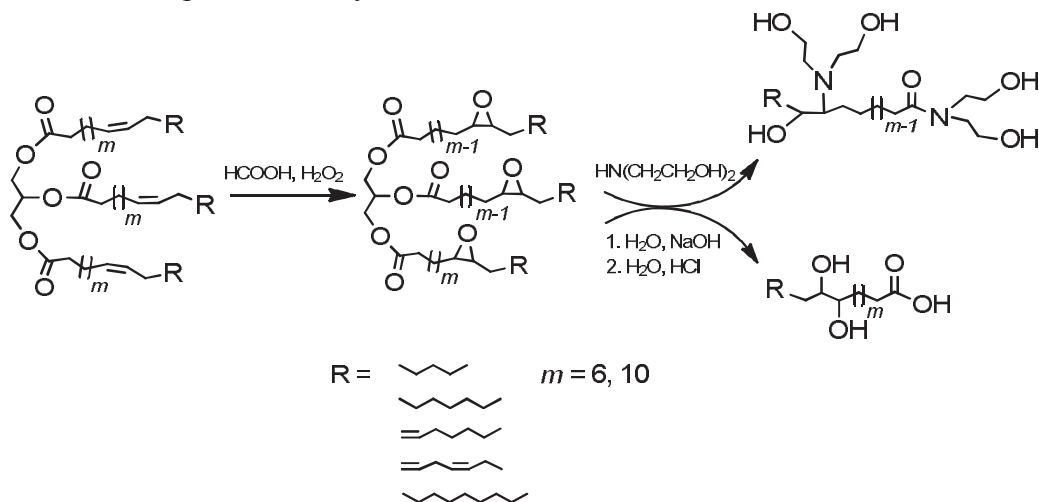
Поставлене завдання досягається створенням нового мастила, яке включає суміш нафтових олив, літійовий мильний загусник, яке відрізняється тим, що в якості загусника містить літійові мила гідрокси кислот олій і додатково – амідаміни жирних кислот олій.

Об'єктами досліджень було обрано олії, а саме тригліцериди вищих жирних кислот (олеїнової, лінолевої, ліноленової, ерукової, тощо) або їх суміші. Тригліцериди вищих жирних кислот складають основну частину усіх олій (ріпакової, соняшникової, кукурудзяної, соєвої, льняної тощо) і містяться в них у кількості 95-98 % мас. Використання олій в якості сировини одразу відкидає цілу низку проблем пов'язаних з впливом на навколишнє середовище через природне походження. Крім того, в наслідок біологічної відновлюваності, олії є невичерпним джерелом ресурсів для органічного синтезу на відміну від традиційних мінеральних ресурсів.

Гідрокси кислот олій синтезували епоксидуванням тригліцеридів ненасичених жирних кислот, що входить до складу олій з наступним гідролізом за ацилгліцериним угрупованням та оксирановими кільцями.

Амідаміни жирних кислот олій синтезували в два етапи на першому проводили епоксидування подвійних зв'язків тригліцеридів вищих жирних кислот. На другому проводили амідкування діетаноламіном підчас розкриття оксиранового циклу і трансамідкування естерних груп тригліцеридів. Варто зазначити, що ведення аміної складової по обох реакційних центрах проводили в одну стадію. До цього реакції амінів з естерними та епоксидними групами розглядалися як два окремих процеси [6, 7].

Загальна схема реакцій наступна:



За фізичним станом гідрокси кислот олій – це тверді, крихкі речовини світлого кольору з числом омилення не менше 172 мг KOH/г та температурою плавлення вище 70°C.

Амідаміни жирних кислот олій являють собою мастилоподібні речовини коричневого кольору з температурою текучості до 30 °С. Вони не розчинні у воді, але добре розчиняються у нафтових оливах, аліфатичних і ароматичних вуглеводнях та їх сумішах.

В якості дисперсійного середовища використана суміш нафтових олив з кінематичною в'язкістю за 50 °С в межах 30-80 сСт.

Зразки мастил виготовляли за загальноприйнятою технологією одержання мастил, що містять у своєму складі літійові мила жирних кислот, і включає такі стадії: - синтез літійових мил гідроксокислот олій у середовищі базової оливи; - зневоднення одержаної оливно-мильної суміші; - термомеханічну обробку суміші та її охолодження; - введення амінамиду жирних кислот олій; - гомогенізацію, деаерацію та фільтрацію мастила.

З використанням вищенаведених сировинних продуктів, за стандартною технологією виготовлені 3 зразки мастила, які містять 20, 17 і 14 % мас. літійових мил гідроксокислот олій та 7,5, 5,0 і 2,5 % мас. амідамінів жирних кислот олій відповідно.

Розроблені мастила досліджували загальноприйнятими стандартизованими методами випробування. Показники температура крапання та межа міцності за ГОСТ 6793 та ГОСТ 7143. Механічну стабільність оцінювали за зміною показника penetрації після тривалого перемішування ($P_2 - P_1 = \Delta P$). Згідно з ГОСТ 5346 мастила руйнуються у стандартній мішалці від пенетрометра. P_1 визначають після 60, а P_2 - після 100 000 подвійних ходів. Зміна стану консистенції мастила в ході тривалого перемішування характеризує схильність або стійкість мастила до тиксотропного руйнування. Стабільність зразків мастил до окиснення оцінювали за зміною кислотного числа після термічної обробки (120 °С, 10 год), згідно з ГОСТ 5734, навантаження критичне (P_k) – на чотирикульковій машині тертя за ГОСТ 9490, корозійний вплив на мідну пластину за ГОСТ 9.080. Захисні властивості мастил оцінювали в динамічних умовах методом визначення швидкості корозії підшипників кочення за швидкості обертання підшипників 500 хв⁻¹ впродовж 3 год за зміною поляризаційного опору на стенді „Динакоротест” [8].

В табл. 1 приведено результати порівняльних досліджень властивостей цих мастил та товарного Літол-24 (ГОСТ 21150), яке призначене для застосування у вузлах тертя транспортних засобів та промислового обладнання в діапазоні температур від -40 до +120 °С. До складу мастила Літол-24 входить нафтова базова олива, 12-гідроксистеарат літію та антиокиснювальна присадка дифеніламін.

Як свідчать дані табл. 1, застосування у якості загусника мастил літійових мил гідроксокислот олій, одержаних з олійної сировини вітчизняного виробництва, та введення до складу мастил амідамінів жирних кислот олій, дозволяє одержати новий продукт, який характеризується покращеними захисними та трибологічними характеристиками, підвищеною стабільністю до окиснення та механічної дії.

Завдяки застосуванню амідамінів жирних кислот олій запропоновані мастила є термостабільними і стійкими до дії корозійно-активних чинників. Крім того, як видно з табл. 1, воно суттєво знижує швидкість корозії сталевих поверхонь та на 1-2 ступені покращує навантаження критичне (P_k) (визначене на чотирикульковій машині тертя), нижче якого відбувається просте зношування поверхонь тертя, а вище – виникають задири.

Як показують результати досліджень механічної стабільності запропонованого мастила за зміною показника penetрації після тривалого механічного руйнування (таблиця), застосування у складі загусника літійових мил гідроксокислот олій призводить до покращення механічної стабільності мастил – різниця (ΔP) між показником вихідної penetрації (60 подвійних тактів у мішалці для перемішування мастил) і penetрації після

тривалого руйнування (1000 подвійних тактів) нового мастила у порівнянні з відомим значно зменшилася. Це дозволяє прогнозувати тривалу стабільність нового мастила у вузлах тертя без розм'якшення та витікання.

Характеристика властивостей зразків мастил

Найменування показника, одиниця виміру	Метод випробовування	Значення показників для мастил:			
		Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Літол-24
Пенетрація за 25 °С, мм·10 ⁻¹ , з перемішуванням - 60 подвійних тактів - 1000 подвійних тактів - ΔР	ГОСТ 5346 метод В				
		225	242	245	245
		232	254	268	270
		7	12	18	25
Температура крапання, °С	ГОСТ 6793	208	205	200	198
Межа міцності за: - 20 °С, Па - 80 °С, Па	ГОСТ 7143 метод Б	980	700	580	580
		420	300	200	200
Навантаження критичне (Рк), Н	ГОСТ 9490	735	696	696	657
Приріст кислотного числа (120 °С, 10 год), мг КОН/г	ГОСТ 5734	0,18	0,20	0,22	0,24
Корозійна дія на мідь	ГОСТ 9.080	Витримує	Витримує	Витримує	Витримує
Захисні властивості в динамічних умовах: швидкість корозії, мм/рік	Динакоротест	1,5·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻⁴	2,6·10 ⁻⁴

Узагальнюючи отримані результати, можна констатувати, що уведення до складу мастил вищезазначених компонентів у комплексі, а також спеціально підібраний їхній кількісний склад дозволяють одержати оптимальний технічний результат, а саме, розширити жирнокислотну сировинну базу для виготовлення високоякісних багатоцільових літійових мастил та поліпшити їхні захисні і антиокиснювальні характеристики.

- [1] Ищук Ю.Л.: Состав, структура и свойства пластичных смазок. Научовадумка, Киев, 1996.
- [2] Polishuk A.T.: A Brief History of Lubricating Greases. Lima, Pennsylvania, 1998.
- [3] Coe Ch.: Grease Production Survey Report. For the calendar year 2015, 2014, 2013 and 2012. NLGI Grease Technology Solutions, LLC, Lee's Sammit, Missouri, 2016.
- [4] Любінін Й., Железний Л.: Сучасний стан та перспективи розробки, виробництва та застосування високотемпературних мастил. Збірник тез доп. IV наук.-техн. конф. "Поступ в нафтопереробн. і нафтохім. промисловості". Видавн. Львівської політехніки, Львів, 2012, 8.
- [5] Patel V.R., Dumancas G.G., Viswanath L.K., Maples R., Subong B.J.: Lipid Insights, 2016, 9, 1-12.
- [6] Patil T. A.: International Journal of Advanced Scientific and Technical Research, 2016, 6(1), 504-512.
- [7] Ruchi Chawla, Atul K. Singha, Lal Dhar S. Yadav.: RSC Advances, 2013, (29), 11311-11904.
- [8] Ischuk Yu.L., Kravchenko A.R.: NLGI Spokesman, 1992, 56 (9), 12-358 – 16-362.

ТЕМПЕРАТУРА ЗАЙМАННЯ ВУГІЛЛЯ. ПИТАННЯ АДДИТИВНОСТІ

Юрій Ніколайчук

*ДВНЗ «Донбаський державний педагогічний університет»,
84116, м. Слов'янськ, вул. Г. Батюка, 19, Україна, nik.yurij@ukr.net*

Температура займання неокисненого вугілля ($t_{зв}$) є технологічним параметром, що залежить від складу і ступеня упорядкування його органічної маси. Встановлено, що підвищення величини температури займання викликано зростанням в вугіллі вмісту загального (C^{daf}) і ароматичного ($C_{ар}$) вуглецю, а також ступеня ненасичення (δ) його структури. Відповідно, збільшення виходу летких речовин і зниження показника відбиття вітриніту і зниження ступеня ненасичення структури ОМВ, викликані підвищенням вмісту аліфатичного вуглецю, призводять до зниження температури займання вугілля.

Представляє практичний інтерес з'ясувати, чи є температура займання адитивним показником для сумішей вугілля чи ні. На першому етапі це питання досліджувалося для двокомпонентних сумішей, до складу яких входило вугілля різного ступеня метаморфізму в різному процентному співвідношенні.

Встановлено, що розрахункові значення температури займання вугільних сумішей (50:50) в тій чи іншій мірі відрізняються від експериментально визначених значень.

Аналіз результатів досліджень, дозволяє стверджувати щодо наявності систематичних відхилень фактичних значень від розрахункових за правилом адитивності в бік вугілля з меншою температурою займання.

Виявлена математична залежність впливу температур займання окремих компонентів на величину фактичної температури займання їх суміші (в співвідношенні 50:50):

$$t_{зв,сум,ф} = 2,35 + 0,14 \cdot t_{зв,1} + 0,86 \cdot t_{зв,2}, \quad (1)$$

де $t_{зв,1}$ – температура займання компонента суміші з більшою величиною температури займання, °С; $t_{зв,2}$ – температура займання компонента суміші з меншою величиною температури займання, °С.

Аналізуючи рівняння (1), можна прийти до висновку, що температура займання бінарної суміші (співвідношення 50:50) на 14 % визначається температурою займання вугілля з максимальною величиною температури займання і на 86 % температурою займання вугілля з мінімальною температурою займання.

Продовжуючи дослідження в цьому напрямку, нами були виконані визначення температур займання сумішей, до складу яких входило вугілля різного ступеня метаморфізму в різному процентному співвідношенні (0, 25, 50, 75 і 100 %).

Для вугілля, ближчому за стадіями метаморфізму (і відповідно за температурами займання), розбіжності між експериментальними і розрахунковими значеннями набагато менші, при цьому відсутні систематичні відхилення температури займання суміші в сторону значення, характерного для будь-якого з компонентів.

На наступному етапі була більш детально вивчена бінарна суміш, що найбільш різко відрізняються по температурі займання – вугілля марок Г і ПС. Отримані результати повністю узгоджуються з отриманими раніше результатами визначення температур займання двокомпонентних сумішей.

Для вирішення питання про те, наскільки вагомими є встановлені нами відхилення, необхідні дані щодо дисперсії визначення показника температури займання.

Для цього скористалися результатами, отриманими в ДП «УХІН» при розробці ДСТУ 7611:2014 «Вугілля кам'яне. Метод визначення окислення і ступеня окислення». У цьому документі збіжність результатів, отриманих при випробуванні однієї і тієї ж проби в одній лабораторії, оцінюється рівнем допустимих розбіжностей не більше 2 °С. Внаслідок того, що для визначення показника окиснення (Δt) необхідні значення двох температур займання (вихідного і відновленого вугілля), помилки визначення яких накопичуються в помилку визначення показника окиснення, то в якості оцінки величини дисперсії σ показника температури займання правомірно взяти 1/2 від наведеного вище значення, а саме 1 °С. Відповідно до відомого правила сигм нормально розподілена випадкова величина x з великою ймовірністю P приймає значення, близькі до свого математичного сподівання M , зокрема:

$$P\{-2\sigma \leq x - M \leq 2\sigma\} = 0,9545. \quad (2)$$

Встановлено, що відхилення значень, розрахованих за правилом адитивності, від фактичних, систематично перевищують величину двох помилок визначення. Це свідчить про невипадковість таких відхилень.

Їх значимість можна оцінити за критерієм Стюдента, відповідно до якого два вибірових середніх i значимо відрізняються один від одного, якщо виконується умова:

$$\frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sigma} > t_T, \quad (3)$$

де t_T – табличне значення критерію Стюдента, залежне від рівня значущості і кількості ступенів свободи.

З використанням цього критерію оцінили значимість відхилень від нуля різниць значень, розрахованих за правилом адитивності, від фактичних. Середнє значення становить 6,5 °С = 0. Табличне значення критерію Стюдента для рівня значущості 0,05 і кількості ступенів свободи $n = 8$ (на одиницю менше кількості дослідів на бінарних сумішах) рівно 2,31, тобто значно менше відносини різниці порівнюваних середніх до вибіркової дисперсії. Це з довірчою ймовірністю 95% свідчить про значущість відхилень розрахункових і фактичних значень температури займання бінарних вугільних сумішей.

Отримані експериментальні дані можуть бути, на нашу думку, пояснені з наступних позицій. На підставі загальноновизнаних уявлень для початку процесу горіння необхідне підведення зовнішньої енергії. При цьому в сумішах в першу чергу займаються ті компоненти, для яких необхідно підвести мінімальну кількість енергії, тобто з меншою температурою займання. Кількість енергії що виділяється при загорянні цих компонентів з надлишком вистачає і для загоряння більш важкозаймистого компонента, що і призводить до займання суміші в цілому.

Результати дослідження, на нашу думку, мають практичне значення. Зокрема, при пилоподібному спалюванні вугілля на електростанціях для забезпечення необхідних властивостей палива широко застосовують паливні суміші, наприклад 90 % антрациту і 10 % газового вугілля. В якості пиловугільного палива в сучасних доменних печах використовується суміш з 70 % пісного і 30 % газового вугілля [9]. При отриманні, зберіганні і використанні таких сумішей необхідно враховувати можливість зниження їх температури займання в порівнянні з розрахованої за правилом адитивності. Це дозволить не тільки досягти заданих технологічних параметрів, а й забезпечити вибухопожежобезпеку роботи обладнання.

З урахуванням останніх тез становить науковий і практичний інтерес визначити фактичні значення температур займання вугільної суміші, до складу якої входять вугілля марки «Г» і антрацит, а також зіставити їх з розрахунковими, отриманими за правилом адитивності.

Внаслідок того, що верхня границя крупності пиловугільного палива, що подається на котли ТЕС або фурми доменних печей не повинна бути більше 0,075 мм, додатково визначали температуру займання вугільних сумішей, подрібнених до змісту 100 % класу менш 0,075 мм.

Встановлено, що температура займання суміші газового вугілля і антрациту знаходиться в такій же залежності, як і для коксівного вугілля, а саме: фактичне значення температури займання суміші відхиляється в сторону вугілля з меншою температурою займання.

Крім того, необхідно відзначити, що внаслідок того, що додаткове подрібнення вугілля призвело до зростання його реакції поверхні, значення фактичної температури займання суміші вугілля в подрібненні менше 0,075 мм ще сильніше відхиляються в сторону вугілля з меншою температурою займання, в порівнянні з подрібненням менш 0,2 мм.

З огляду на викладене, представляє науковий і практичний інтерес прогнозування температури займання суміші, в яку входить понад 2-х компонентів. Далі в роботі наведені результати дослідження щодо визначення температур займання вугільної суміші, що складається з 3-х і більше компонентів.

Для приготування дослідних вугільних сумішей використовували: високолеткий вугільний компонент зі зниженою температурою займання (ЦВФ «Добропільська», марка «Г»); низьколеткий вугільний компонент з підвищеною температурою займання (Rosahontas, марка «ПС»), а також суміш (50:50) вугілля середньої стадії метаморфізму (ЦВФ «Дуванська», марка «Ж» і ЗФ «Свято-Варваринська», марка «К»), що характеризується проміжними значеннями виходу летких речовин і температури займання.

Для побудови поліноміальної моделі використали симплексно-решітчастим методом планування експерименту, що надійно зарекомендували себе для вирішення практичних завдань. Зокрема, даний метод був успішно застосований для оптимізації сировинної бази Маріупольського коксохімічного заводу.

Для прогнозу температур займання трикомпонентних сумішей було розроблено рівняння, що дозволяє за даними процентної участі вугільних компонентів з мінімальним, проміжним і максимальним значенням температури займання, прогнозувати температуру займання всієї суміші:

$$t_{зв,сум,ф} = 41,054 \cdot x_1 + 40,8216 \cdot x_{12} + 40,5244 \cdot x_2 - 3699,65, \quad (4)$$

де x_1 – участь в суміші компонента з максимальною температурою займання, %; x_{12} – участь в суміші компонента з проміжною температурою займання, %; x_2 – участь в суміші компонента з мінімальною температурою займання, %.

Коефіцієнт детермінації розробленої залежності становить 91,0 %, а середнє квадратичне відхилення дорівнює 4,6 °С.

Цікавим є зіставити значення температур займання трикомпонентних сумішей різного компонентного складу, розрахованих за правилом адитивності і за рівнянням (4). З цієї метою склали 21 варіант модельних трикомпонентних сумішей, до складу яких входили досліджене нами вугілля в різному процентному співвідношенні з кроком в 20 %.

Ця графічна залежність описується рівнянням (5), коефіцієнт детермінації якого дорівнює 98,54 %:

$$t_{зв,сум,ф} = 1,2139 \cdot t_{зв,сум,ад} - 90,949, \quad (5)$$

де $t_{зв,сум,ф}$ – фактична температура займання трикомпонентної вугільної суміші, розрахована за рівнянням (4), °С; $t_{зв,сум,ад}$ – температура займання трикомпонентної вугільної суміші, розрахована за правилом адитивності, °С.

Аналіз математичної залежності (5), свідчить про те, що фактична температура займання трикомпонентних вугільних сумішей, як у випадку з двокомпонентними, відхиляється в бік вугілля з меншою температурою займання.

На нашу думку, рівняння (5) можна використовувати при прогнозі температури займання багатокомпонентних сумішей, за умови, що відомі температури займання вугільних компонентів, що входять в досліджені суміші.

Для перевірки висловленого припущення були складені 4 варіанти багатокомпонентних вугільних сумішей з відомими значеннями температур займання вугілля що входять до їх складу.

На підставі виконаних досліджень можна стверджувати, що фактичні температури займання вугільних сумішей менші їх середньозважених значень, розрахованих по адитивності і досить близькі зі значеннями, отриманими за рівнянням (5).

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що вони дозволяють прогнозувати температури займання реальних виробничих шихт коксохімічних підприємств, що містять в своєму складі принципово ті ж марки вугілля, які були використані нами при проведенні досліджень. Це має велике значення з точки зору, як технології, так і пожежної безпеки.

На підставі виконаних досліджень можна сформулювати такі основні висновки:

1. Визначено температури займання бінарних, трьох та багатокомпонентних вугільних сумішей, до складу яких входить вугілля різного ступеня метаморфізму в різному процентному співвідношенні.
2. Встановлено наявність систематичних відхилень фактичних значень температур займання сумішей від розрахованих за правилом адитивності в сторону вугілля з меншою температурою займання. Методами математичної статистики доказано, що ці відхилення носять значимий невипадковий характер.
3. Виявлені математичні залежності, що дозволяють за даними значень температур займання окремих компонентів прогнозувати величину температури займання їх суміші.
4. Висловлено припущення, що в сумішах, в першу чергу, займається компонент з меншою температурою займання, а енергія, що виділилася при цьому витрачається на загоряння більш важко займистого компонента, що призводить до займання суміші в цілому.

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ КОКСОВИХ БАТАРЕЙ

Зублев Д.Г., Барський В.Д., Кравченко О.В. Запорожець А.Й.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна 8, Дніпро; zulev-dg@gambler.ru

Вік більшості коксових батарей України перевищив нормативний строк їх експлуатації. «Старіння» кладки призвело до зниження їх продуктивності, збільшення викидів шкідливих речовин у навколишнє середовище, витрат на гарячі ремонтні роботи тощо. Знос кладки відбувається з-за механічних, хімічних, температурних впливів, постійної зміни обертів видачі та інших технологічних факторів, внаслідок чого на окремих ділянках відбувається порушення її цілісності та появи прососів.

Саме виключення прососів і підтримання належного температурного режиму може продовжити термін експлуатації коксових батарей, а також істотно поліпшити якість коксової продукції. У зв'язку з цим був розроблений ряд заходів щодо відновлення працездатності вертикалів коксових батарей.

Для виключення прососів в зоні регенераторів запропоновано простір між насадкою та розподільною стінкою кожного регенератора ущільнювати вогнетривким матеріалом. Це дозволяє припинити перетоки повітря або доменного газу між регенераторами висхідного та низхідного потоків. У якості вогнетривкого негорючого матеріалу можна використовувати асбокартон, скловолокно, мулітокремнеземні матеріали та ін.

Для виключення прососів у перекритті вертикалів на діючих коксових батареях розроблено спосіб, який полягає у заповненні розпалювальних каналів вогнетривким шамотним розчином. Спосіб може бути застосований на тільки що побудованих коксових батареях після їх розігріву та коксових батареях, що вже експлуатуються.

Для відновлення працездатності опалювальних каналів коксових печей, які раніше були засмічені осколками цегли, шихтою або коксом, розроблений спосіб їх ремонту. В основу цього способу покладено властивість окремих речовин реагувати з золою вугілля та коксу, а також з з'єднаннями кварцу, з яких складається динасова цегла. Спеціальна рідина по трубі подається в опалювальний канал. При цьому відбувається її хімічна реакція з боєм динасової цегли та золою з утворенням газоподібних речовин, що відводяться або в вертикали низхідного потоку, або скрізь спостережувану шахточку в навколишнє середовище.

Спосіб дозволяє досить просто відновити працездатність вертикалів, а також може бути застосований для відновлення працездатності раніше «забучених» опалювальних каналів, повністю засипаних золою або боєм цегли.

Всі наведені заходи пройшли промислове випробування. Їх впровадження дозволяє істотно скоротити негативний вплив пошкоджень кладки на якість коксової продукції, збільшити термін служби коксових батарей, скоротивши при цьому викиди шкідливих речовин в навколишнє середовище.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАФТ НІГЕРІЇ ТА ШЛЯХИ ЇХ ПЕРЕРОБКИ

Бабатунде Олаулава Олуфемі¹, Топільницький Петро², Романчук Вікторія²

¹*Національний авіаційний університет, м. Київ, вул. космонавта Комарова, 1*

²*НУ «Львівська політехніка», м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12,*

topoil@polynet.lviv.ua

Нігерія сьогодні - один з найважливіших в світі виробників легкої, низькосірчистої сирої нафти. Підтверджені запаси нафти в Нігерії сягають близько 35,5 млрд. бар. Щодня тут можна добувати 3 млн. бар. (150 млн. т нафти в рік). За даними міністерства нафтових ресурсів Нігерії, в країні в цілому 159 нафтових родовищ. В країні існує всього чотири заводи з переробки нафти, які не працюють в повну потужність і не можуть задовольнити паливного попиту Нігерії. Від нестачі палива страждає населення, авіаційний та наземний транспорт. Тому залучення додаткових нафтопереробних потужностей та пошук оптимальних умов переробки нігерійської нафти є актуальним рішенням проблеми нестачі палива в країні.

Метою роботи було дослідити фізико-хімічні показники нафт родовищ Нігерії, а також показати доцільність переробки нафт Нігерії за паливно-оливним варіантом на ПАТ «Укртатнафта» без додаткових капіталовкладень та реконструкції.

Для порівняння було взято нафти з родовищ Нігерії, які були відібрані з товарних сортів нафт Brent Dated та Bonny Light (позначено нафта Нігерія 1 та Нігерія 2). При оцінці нафти як промислової сировини основний інтерес представляє вміст в ній найбільш високоякісних компонентів і характеристика їх фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей, що дозволяє судити про якість товарних продуктів, які одержують з даної нафти. У табл. 1 наведено основні показники фізико-хімічних властивостей досліджуваних зразків нафт, встановлені за допомогою стандартних методів випробувань нафти та нафтопродуктів.

Густина є однією з важливих характеристик, яка дає змогу в сукупності з іншими константами орієнтовно оцінити хімічний і фракційний склад нафти і нафтопродуктів. Залежно від цього показника, нафти відповідно класифікують на легку, середню та важку згідно наукової класифікації [1]. З таблиці 1 видно, що нафту Нігерія 1 по показнику густини можна віднести до легких нафт ($\rho_{15}^{15} \leq 0,828$), нафта Нігерія 2 дещо важча і відноситься до середніх нафт ($\rho_{15}^{15} = 0,828-0,884$). У нафті Нігерія 1 міститься більше бензинових фракцій, відносно мало смол і сірки. З нафт цього типу можна виробити оливи високої якості. Досліджувані нігерійські нафти містять мало сірки (0,37 і 0,18% відповідно), тому відносяться до I класу за цим показником. Таким чином, можна зменшити витрати на вторинних процесах переробки цих нафт. Вміст води в нафтах Нігерії є досить малим (0,3% для нафти Нігерія 2) або відсутній (нафта Нігерія 1). Це тим самим полегшує її транспортування і підготовку до переробки. Температура застигання нафти Нігерія 1 становить -18°C , а нафти Нігерія 2 – 0°C , що свідчить про наявність парафінових вуглеводнів, отже в подальшій переробці необхідний процес депарафінації. Вміст сірчаноокислотних смол в нафтах Нігерії невеликий і становить 8 та 14 % відповідно, тобто нафти можна віднести до малосмолистих (вміст менше 18 %).

Характеристика досліджуваних нафт

Назва показника	Нафта Нігерія 1	Нафта Нігерія 2
Густина при 20 °С, кг/м ³	806,8	844,0
Масова частка води, %	відсут.	0,30
Вміст солей, мг/дм ³	2,9	21,9
Масова частка сірки, % мас.	0,37	0,18
Масова частка меркаптанової сірки, %	0,0097	0,0023
Температура застигання, °С	-18	0
Вміст сірчаноокислотних смол, %	8	14
Кислотність, мг КОН на 100 см ³	1,77	4,92
В'язкість умовна при 50 °С, гр. ВУ	1,1	1,45
Вміст розчинених газів, % мас.	0,26	0,33
Температура початку кипіння, °С	50	58
Вихід бензинової фракції до 180 °С, % мас.	37,0	19,5
Вихід фракцій до 360 °С, % мас.	72,0	57,3

Умовна в'язкість досліджених нафт при 50 °С становить 1,1 та 1,45 °ВУ. Температури початку кипіння даних нафт достаньно високі і становлять 50 та 58 С. Високий вихід бензинової фракції з (37%) і дизельних палив (35%) з нафти Нігерія 1 свідчить про можливість одержання з цієї нафти високоякісних паливних фракцій. В нафті Нігерія 2 вихід бензинової фракції менший приблизно вдвічі, а дизельної фракції в 1,3 рази, тобто з цієї нафти в більшій степені можна одержати високоякісні оливи.

Висновки.

Проведено порівняльний аналіз сумішей 2-х нігерійських нафт, який показав, що нафти подібні за своїм фракційним складом, але вихід бензинових і дизельних фракцій з нафти Нігерія 1 суттєво вищий.

Нігерійські нафти малосірчисті, з низькою температурою застигання, невисоким вмістом сірчаноокислотних смол.

На основі фракційного складу, вмісту сіркових сполук, вмісту сірчаноокислих смол, температури застигання, в'язкості можна стверджувати, що нігерійські нафти Brent Dated та Bonny Light можна переробляти на ПАТ «Укртатнафта» без внесення змін в технологічні схеми та потоки.

Крім того, проведений фізико-хімічний аналіз нігерійських нафт в подальшому дозволить запропонувати схему переробки досліджених нафт в Нігерії.

- [1] Топільницький П.І. Технологія первинної переробки нафти і газу: підручник/ П.І. Топільницький О.Б. Гринишин, О.Я. Мачинський. - Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. -468 с.
- [2] Бойченко С.В. Контроль якості паливно-мастильних матеріалів: навч. посібник/ С.В. Бойченко, Л.М. Черняк, В.Ф. Новікова [та ін.]. – К.: НАУ, 2012. -308с.
- [3] НТЦ «Психея» Нігерія планує підвищити добычу нафти [Електронний ресурс] \ Энергетический терминал-8.12.2016. <http://oilreview.kiev.ua/2016/12/08/105241/>
- [4] Бабатунде О.О. Перспективи розвитку процесів нафтопереробки на нафтовидобувних підприємствах Нігерії //О.О. Бабатунде, С.В. Бойченко, Л.М. Черняк/ Наукоємні технології № 3 (31), 2016. - с. 315-323

УСТАНОВКА АДСОРБЦІЙНОЇ ОСУШКИ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

Сергій Пиш'єв¹, Василь Шкробтак², Габріель Вилческу³

*¹Національний університет «Львівська політехніка, Україна,
м. Львів, вул. С. Бандери, 12, 79013, gajva@polynet.lviv.ua*

²ТОВ «Нафтогазмонтаж», Україна,

м. Вишневе, Києво-Святошинський р-н, Київська обл., вул. Балукова, 23, 08133

³S.C. TOTALGAZ INDUSTRIE S.R.L., Румунія, м. Яси, шосе Пекурарь, 128

Анотація. Здійснено розрахунки і запроектовано установку адсорбційної осушки природного газу та видалення з нього вуглеводнів C_{7+} , що буде розміщуватися на існуючій установці комплексної підготовки цього газу. У якості адсорбенту запропоновано використовувати силікагель. Після будівництва установки та введення її в експлуатацію отримано газ, точки роси якого за вологою та вуглеводнями повністю задовольняють вимоги нормативних документів.

Як правило, після видобутку природний газ поступає на установки комплексної підготовки газу (УКПГ), які знаходяться поблизу свердловин. Тут від газу відділяють вуглеводні (бензинові фракції – конденсат, «важкі» вуглеводні) та вологу, щоб виключити можливість гідратуутворень при його транспортуванні. За потреба також понижують або збільшують тиск газу, після чого його подають у магістральні трубопроводи.

УКПГ, за звичай, працює за методом низькотемпературної сепарації (НТС). НТС полягає в конденсації пари вологи і важких вуглеводнів при температурах від 0 до -30°C . Для охолодження газу використовують ефект Джоуля-Томсона (дроселювання газу). У потік газу перед його охолодженням вводиться інгібітор (звичай, спирти) для запобігання гідратуутворення. Відділення від газу утвореної при охолодженні рідини здійснюється у сепараторах, де з нього видаляється конденсат і водний розчин інгібітору, а осушений газ, проходячи через теплообмінник, охолоджує потік «сирого» газу і прямує в газопровід. Перед подачею у промисловий газопровід газ може підігріватися теплоносієм.

У міру відбору газу пластовий тиск у свердловинах знижується і виявляється недостатнім для досягнення заданої точки роси; процес обробки газу погіршується. Це – основний недолік промислової підготовки газу з використанням НТС. У цьому випадку з газу додатково необхідно вилучати вологу та «важкі» вуглеводні. Найбільш ефективним способом виділення з газу цих сполук вважається адсорбція.

Компаніями ТОВ «Нафтогазмонтаж» (Україна) та S.C. TOTALGAZ INDUSTRIE S.R.L. (Румунія) здійснено будівництво установки адсорбційної осушки газу (УАОГ) «під ключ» на одному з газодобувних підприємств України.

Усереднений склад вихідного газу з максимально можливим вмістом вуглеводнів C_{7+} подано у табл. 1. За цих характеристик газу максимально можлива точка роси за вуглеводнями може становити 13°C . Для розрахунків вологовмісту приймалися вихідні дані в найбільш несприятливому варіанті, який може виникнути в процесі експлуатації установки адсорбційного осушення газу, а саме: тиск – 4,5 МПа, температура – 45°C . За цих умов при максимальному водонасиченні газу вміст води у ньому міг становити $1,971\text{ г/нм}^3$. Перед запуском УАОГ в експлуатацію було здійснено замір ряду точок роси. Фактична точка роси газу за вуглеводнями змінювалася в межах $16\text{--}24^{\circ}\text{C}$, за вологою – $15\text{--}20^{\circ}\text{C}$. Аналіз складу вихідного газу та його характеристик (як прогнозованих, так і фактичних) дає змогу стверджувати, що він не відповідає вимогам нормативного документу [1], які висуваються до природного газу, що транспортується магістральними

трубопроводами: температура точки роси за вологою, приведена до тиску 3,92 МПа, - не вище (-8) °С; температура точки роси за вуглеводнями при температурі газу не нижче 0 °С - не вище 0 °С. Іншими словами з вихідного газу необхідно вилучати вологу (воду) та «важчі» вуглеводні (C₇₊).

Таблиця 1

Склад вхідного та необхідний (прогнозований) склад вихідного газу

Компонент	Вхідний газ				Вихідний (осушений/очищений) газ				
	Y, % мол., без врахування вологи	Y, % мол.	M	M·Y	x, % мас.	Y', % мол., без врахування адсорбованих компонентів	Y, % мол.	M·Y	x, % мас.
Метан (C ₁)	90,964	90,741	16	14,557	81,996	90,741	91,026	14,603	81,528
Етан (C ₂)	4,087	4,077	30	1,226	6,821	4,077	4,090	1,230	6,866
Пропан (C ₃)	1,533	1,529	44	0,674	3,752	1,529	1,534	0,676	3,777
Ізобутан (i-C ₄)	0,249	0,248	58	0,144	0,803	0,248	0,249	0,145	0,809
н-Бутан (н- C ₄)	0,392	0,391	58	0,227	1,265	0,391	0,392	0,228	1,273
Ізопентан (i-C ₅)	0,143	0,143	72	0,103	0,573	0,143	0,143	0,103	0,576
н-Пентан (н-C ₅)	0,126	0,126	72	0,091	0,505	0,126	0,126	0,091	0,508
Неопентан (нео-C ₅)	0,006	0,006	72	0,004	0,024	0,006	0,006	0,004	0,024
Гексани (C ₆)	0,134	0,134	86	0,116	0,643	0,134	0,134	0,116	0,647
Гептани (C ₇)	0,067	0,067	100	0,067	0,374	0,021	0,021	0,021	0,118
Октани (C ₈)	0,013	0,013	114	0,015	0,085	0,000	0,000	0,000	0,000
Нонани (C ₉)	0,007	0,007	128	0,009	0,048	0,000	0,000	0,000	0,000
Декани (C ₁₀)	0,002	0,002	142	0,003	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000
Азот (N ₂)	1,920	1,915	28	0,537	2,985	1,915	1,921	0,538	3,005
Діоксид вуг- лецю (CO ₂)	0,348	0,347	44	0,153	0,850	0,347	0,348	0,153	0,856
Кисень (O ₂)	0,008	0,008	32	0,003	0,014	0,008	0,008	0,003	0,014
Вода (H ₂ O)	–	0,245	18	0,042	0,246	0,000	0,000	0,000	0,000
Сума	100,000	100,000		M _г = 17,973	100,000	99,696	100,000	17,922	100,000

Розрахунки проводились на основі методик, наведених у таких джерелах [2, 3], та з допомогою наступного програмного забезпечення [4]. Для розрахунків приймалися прогнозовані вихідні дані, які подано вище.

Тип УАОГ – зневоднення та адсорбція «важких» вуглеводнів, кількість адсорберів – 3. За такої кількості адсорберів вони почергово працюють в режимах адсорбції, регенерації адсорбенту та його охолодження. Регенерацію адсорбенту планувалося здійснювати вихідним газом, нагрітим до 290-300 °С.

Розрахунки здійснювали з врахуванням можливого падіння ємності адсорбенту в ході його експлуатації протягом 5-ти років. Прогнозувалося, що через 5 років експлуатації адсорбенту його адсорбційна здатність по воді становитиме 7 кг на 100 кг адсорбенту, по вуглеводнях – 2,7 кг на 100 кг адсорбенту. Як основний адсорбент використовували силікагель SorbeadH. Окрім того буде використовуватися додатковий адсорбент типу Sorbead WS (захисний шар від крапельної вологи), кількість якого складає 10% від адсорбенту типу SorbeadH. Для зменшення гідравлічного удару та ущільнення адсорбенту в адсорбер будуть завантажуватися також керамічні кульки.

На основі проведених розрахунків отримано наступні дані:

- маса адсорбованої води за один цикл становить 65,7 кг/цикл;
- маса адсорбованих вуглеводнів за один цикл складає 108,53 кг/цикл;
- загальна маса адсорбованих за один цикл речовин становить $W_t = W_{H_2O} + W_{H_1} = 65,7 + 108,53 = 174,23$ кг;
- мінімальна тривалість циклу адсорбції – 60 хв.

Для забезпечення проходження процесу розраховано та прийнято із необхідним запасом наступні розміри одного адсорбера: внутрішній діаметр металевої частини апарату – $d = 1,85$ м; з урахуванням товщини ізоляції (0,125 м) внутрішній діаметр становитиме 1,6 м; висота шару адсорбенту в адсорбері становить 4,85 м.

Прогнозований склад осушеного газу подано у табл. 1. Точка роси такого газу за вуглеводнями не повинна перевищувати $(-2) ^\circ\text{C}$. Точка роси за вологою не прогнозувалася, оскільки враховувалося, що адсорбент повинен поглинати всю вологу, тобто вона повинна бути значно меншою від необхідної $((-8) ^\circ\text{C})$.

Після запуску УАОГ було встановлено, що:

- тривалість циклу адсорбції – 150 хвилин;
- тривалість циклу регенерації – 59 хвилин;
- тривалість циклу охолодження - 55 хвилин;
- точка роси по вуглеводнях на початку циклу адсорбції становила $(-12,5)$ - $(-15,5) ^\circ\text{C}$, наприкінці циклу – $(-2,5)$ - $(-3,2) ^\circ\text{C}$;
- точка роси по воді на початку циклу адсорбції становила близько $(-45) ^\circ\text{C}$, наприкінці циклу – близько $(-63) ^\circ\text{C}$.

Отже будівництво УАОГ дало змогу отримати газ, який повністю відповідає вимогам [1] та може подаватися у транспортні мережі. Як і було прогнозовано в ході процесу вилучається практично вся водяна пара, що дає змогу отримати досить низькі точки роси по волозі. Тривалість циклу адсорбції у 2,5 рази перевищує прогнозовану (150 хв. проти 60 хв.). Це пояснюється тим, що проект установки розроблявся з врахуванням можливого падіння ємності адсорбенту в ході його експлуатації протягом 5-ти років.

Література

- [1] ТУ У 11.1-20077720-001:2010. Газы природный горючий, що подається в магістральні газопроводи. Технічні умови.
- [2] Д. М. Кемпбел. Очистка и переработка природных газов: Недра. – Москва. -1977.
- [3] Gas conditioning and processing. Volume 2: The Equipment Modules. – By: John M. Campbell.
- [4] Aspen HYSYS software

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РУХУ КОКСУ НА МАСШТАБНІЙ 3D МОДЕЛІ УСГК

Олексій Фідчунов

*"УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)",
вул. Весніна, 7, м.Харків, 61023, e-mail: fich.aleks@gmail.com*

УСГК конструкції Гіпрококсу вважаються одним з найбільш вдалих варіантів конструктивного оформлення процесу сухого гасіння коксу [1,2]. В даний час в усьому світі за проектами Гіпрококсу або по його ліцензіями працює близько 40 установок, з яких більше половини експлуатуються в СНД [3].

Достоїнствами УСГК системи Гіпрококсу являються висока стабільність параметрів виробляемого пара, суттєвене удешевлення характеристик механічної прочності [4-6], зниження реакційної здатності кокса (CRI) і збільшення його післяреакційної прочності (CSR) [7,8].

Однак експлуатація цих установок виявила ряд проблем, основними з яких є: а) нерівномірний розподіл потоків циркулюючих газів і коксу в різних поперечних перетинах камери гасіння, що погіршує теплообмін між коксом і газами, б) високе значення питомої витрати циркулюючих газів на гасіння коксу, що погіршує показники роботи УСГК.

Труднощі встановлення в чинній УСГК реальної картини розподілу коксу по перетину камери і оцінки впливу на цей розподіл умов завантаження і гасіння коксу призводять до необхідності використання для вирішення цих завдань методу фізичного моделювання. Дослідження на фізичній моделі є хорошим інструментом вивчення впливу на характер розподілу в туша коксі газу-теплоносія, розстановки шибєрів в косих ходах, розмірів і конструкції газорозподільних, завантажувальних і розвантажувальних пристроїв.

При вирішенні цих питань виходили з того, що для виготовлення моделі УСГК реальної конструкції найкраще підходить лиття на 3D-принтері, оскільки така друк найбільш точно відтворює в заданому масштабі всі деталі конструкції УСГК (рис. 1). З урахуванням розмірів реальної УСГК для виготовлення моделі був прийнятий масштаб 1:25, що дозволяє виготовити модель з розмірами, що забезпечують зручність проведення на ній лабораторних досліджень. У цьому масштабі була виконана друк корпусу УСГК, косохотної зони, балки, дуттевої головки і зони розвантаження. Інші елементи конструкції - завантажувальний вагон, завантажувальна воронка - були виконані з жерсті.

Вихідними даними для складання сумішей служили отримані в коксовому цеху № 1 ПрАТ «АКХЗ» дані по ситовому складу валового коксу сухого і мокрого гасіння. На нашу думку, ситовий склад коксу, що завантажується в УСГК, ближче до складу валового коксу мокрого гасіння, так як при такому способі гасіння кокс піддається значно меншим механічним впливам, що змінює його ситовий склад. Тому з урахуванням масштабу моделі для приготування модельних сумішей використовували вузькі класи крупності, отримані при розсіві коксового дріб'язку з розміром зерен 10-6 мм, 6-3 мм і 3-1 мм. Співвідношення між цими класами в суміші було прийнято аналогічним співвідношенням між класами +80 мм, 80-60 мм і суми класів менш 60 мм з табл. 1 для мокрого гасіння (середні значення). В таких умовах утримання в модельній суміші класів 10-6 мм, 6-3 мм і 3-1 мм становило, відповідно, 47,5%, 25,8% і 26,7%.

Оцінка траєкторії частинок коксу в УСГК від завантаження до вивантаження і швидкість їх переміщення визначалася двома способами:

- були використані експериментальні дані, що характеризують послідовність освіти профілів поверхні коксу в УСГК, при видачі рівних порцій коксу.

- визначалася швидкість переміщення коксу різних зон по перетину УСГК за часом від завантаження до вивантаження проб пофарбованого коксу (рис. 2).

Кожна зі сторін УСГК маркувалася різним кольором:

- дріб'язок сторона сектор 1 - синій колір;
- котельня сторона сектор 2 - зелений колір
- бічні сторони 3 і 4 - жовтий і червоний колір.

Досліджувалося два варіанти конструктивного виконання камери гасіння: а) конструкція з одного дугтевої балкою і б) з двома перпендикулярними один одному дугтевими балками.

Вивантаження коксу з моделі УСГК здійснювалося порціями по 9% від максимального обсягу коксу в моделі (80-85 дм³). Після вивантаження кожної порції фіксувався профіль його поверхні в кожному з секторів. На рис. 3 представлені дані за профілями поверхні коксу при вивантаженні його з УСГК, обладнаної однією і двома дугтевими балками. Метод аналізу отриманих результатів наведено нижче.

Дані малюнка 3 за профілем засипу модельного коксу в секторах 1 і 2 (суцільні АВ, ВС) є свідченням практично однаковою швидкості переміщення коксу в форкамері і верхньої частини камери гасіння до А'-D'-В').

Практично відсутність різниці між рівнями А-А' і В-В' і паралельність профілів засипу на проміжних рівнях є ілюстрацією рівності швидкостей вертикального переміщення коксу в секторах 1 і 2. Нижче зони А'-В'-С' спостерігається деяке прискорення сходу коксу в центральній зоні УСГК при збереженні незмінної швидкості опускання коксу в пристіночній зоні, яка починається від половини діаметра камери гасіння. Справді, в інтервалі переміщення коксу від В' до В' і А' до А" (С' до С') величини відрізків В'В' і А'-А' вказують, що швидкість переміщення коксу в центрі більше, ніж в пристіночному шарі на 20%. При цьому в шарі D'-D" (умовна межа пристінкового шару) збільшення швидкості в порівнянні зі швидкістю біля стінки не перевищує 4-5%.

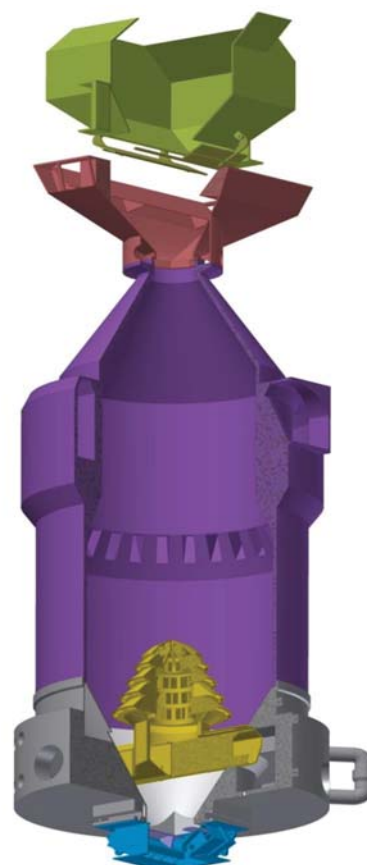


Рис. 1. Масштабна модель УСГК



Рис. 2. Приклад використання пофарбованого коксу поміщеного в різні зони на поверхні коксу в УСГК

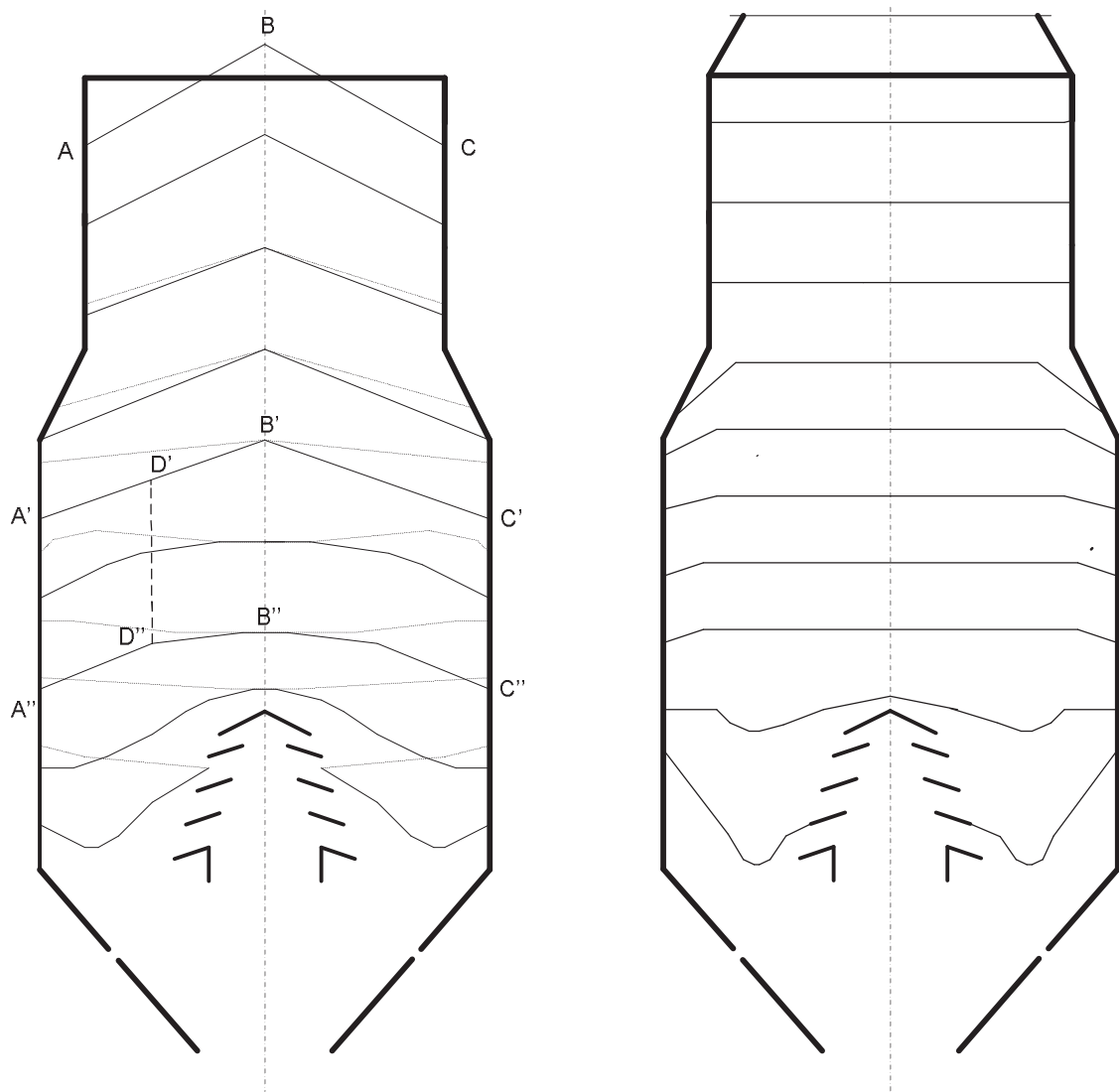


Рис. 2 Профіль поверхні коксу при рівномірному спорожнення однобалочній УСГК (зліва) і двобалочній УСГК (праворуч).
Хмарно - сектори 1 і 2, пунктирна - сектори 3 і 4

Нижче рівня А'' - В'' - З'' спостерігається різке збільшення швидкостей сходу коксу, обумовлене з одного боку зменшенням перетину вертикального переміщення потоку коксу на величину площі дутцевої головки і, з іншого боку, близькістю розвантажувальних воронки. Максимальне збільшення швидкості сходу спостерігається в точці сектора рівновіддаленою від стінки і дутцевої головки і становить близько 30%.

З даних, представлених на рис. 2 випливає, що в форкамері (по її перетину) розподіл часток залишається практично незмінним при опусканні до рівня низу косих ходів. Нижче цього рівня спостерігається прискорення сходу коксу центральних зон камери гасіння (між D'-D'' і B'-B''). Швидкість сходу коксу в зоні між стінкою камери гасіння та D'-D'' залишається такою ж, як і вище, що підтверджується паралельною профілів поверхні коксу під час його розвантаження. І це сталість швидкості пристінкових шарів зберігається практично до середини висоти камери гасіння.

Однобалочній конструкція камери гасіння, як видно з малюнка 2 має дві зони прискореного сходу коксу, розташовані навпроти дутцевої головки в коксовому і котельному секторах і віддалених від стінки камери гасіння моделі на 55-60 мм або на 0,15 її діаметра. Підтвердженням цього служить воронкоподібний вид ліній профілю (суцільна) поверхні

коксу і відсутність воронки на пунктирних лініях профілю поверхні. При досвіді з однобалочною конструкцією спостерігалися збільшені швидкості сходу коксу з коксової і котельні сторін УСГК (на рис. 2 і 3 суцільні лінії профілю поверхні коксу). Поверхня коксу після вивантаження приблизно 4-х обсягів (в районі косих ходів) починала «ламаються» тобто злам поверхні коксу - це початок прояви формуються зон прискореного сходу коксу.

При використанні двобалочної УСГК (X-подібна конструкція) спостерігається вже 4 зони, що характеризуються підвищеною швидкістю сходу коксу, які розташовуються в освічених дугтьовими балками чвертях рівновіддаленими від цих балок і віддаленими від стінки камери гасіння, як і в попередньому випадку, на 55-60 мм, тобто на 0,15 її діаметра. Швидкість опускання коксу в цих зонах, як і в попередньому досвіді в 1,3 рази більше середньозваженої.

Для двобалочної конструкції камери гасіння поверхню коксу починала «ламаються» тільки після вивантаження 8-ми обсягів, т.е. ефект від впливу формуються зон прискореного сходу коксу почав проявлятися практично після вивантаження 80% коксу з УСГК. Практично постійний протягом 8-й вивантажень профіль поверхні коксу в УСГК свідчить про рівномірний опусканні коксу до рівня дугтевої головки, опусканні з однаковою швидкістю в усіх точках по перерізу камери гасіння.

При такому характері вивантаження коксу з УСГК забезпечуються оптимальні умови для рівномірного розподілу периферійного і центрального потоків теплоносія в масиві туша коксу і розв'язання задачі мінімізації величини питомої витрати теплоносія на гасіння.

Таким чином, швидкість вивантаження коксу в центральній зоні камери гасіння за даними проведеного досвіду в 1,1 рази менше середньозваженої. Швидкість вивантаження коксу в зонах над газохідних балкою (пунктирні лінії) в 1,15 рази менше середньозваженої. При швидкості вивантаження коксу в зонах прискореного сходу в 1,3 рази більшою середньозваженої різниця в швидкостях вивантаження коксу з різних зон камери УСГК становить $1,3 \times 1,15 = 1,5$, тобто має місце полуторна різниця в швидкості вертикального переміщення коксу в різних зонах по перетину камери гасіння.

Література.

- [1] Повышение эффективности работы установок сухого тушения кокса: монография / А.В. Голубев, Е.И. Збыковский, А.А. Топоров, И.В. Шульга, под редакцией И.В. Шульги. – Покровск: ДВНЗ «ДонНТУ», 2017. – 163 с., 23 табл., 32 рис., библиограф. – 210 наим. Рус. яз.
- [2] Фальков М.И. Энергосбережение и энергоэффективность в проектах Гипрококка на предприятиях черной металлургии Украины / Фальков М.И. // Кокс и химия. 2009. № 7. С.69-72.
- [3] Сравнительная оценка качества кокса сухого и мокрого тушения / Акулов П.С., Лазовский И.М., Шрейдер Э.М. [и др.] // Кокс и химия. 1968. № 9. С. 17-19.
- [4] Ковалевская М.М. Исследование физико-химических и физико-механических свойств кокса сухого тушения / Ковалевская М.М., Борсук В.Н. // Кокс и химия. 1973. № 7. С. 22-24.
- [5] Получение кокса сухого и мокрого тушения с высокой холодной прочностью / Кузнецов В.Я., Буланов Е.А., Зиновьева Л.А., Цекот Ю.Б. // Кокс и химия. 2005. № 8. С. 19-21.
- [6] Производство металлургического кокса на базе трамбования шихты и сухого тушения – эффективная экологически чистая и энергосберегающая технология / Гураль В.В., Кривонос В.В., Рудыка В.И., Тарута А.А. // Кокс и химия. – 2008. – № 8. – С. 23-31.
- [7] Справочник коксохимика. 3-е изд. Т. 2. Производство кокса. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2014. – 725 с.
- [8] Комплексный подход к оценке качества кокса, производимого в условиях ОАО НЛМК / Мизин В.Г., Зиновьева Л.А., Клюкин С.Н. // Кокс и химия. 2009. № 9. С. 44-50.

СТАБІЛЬНІСТЬ ВИРОБНИЦТВА ТА ЯКОСТІ ДОМЕННОГО КОКСУ

Едуард Торянік

*"УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)",
вул. Весніна, 7, м.Харків, 61023, e-mail: post@ukhin.com.ua*

Питанням сталості якості сировинних матеріалів для доменного процесу завжди приділялося багато уваги, оскільки це сприяє подальшій інтенсифікації роботи доменних печей і, отже, поліпшення використання існуючих потужностей.

Оскільки 2/3 об'єму доменної печі заповнене коксом, то значні коливання показників його якості призводять до розладу технології доменної плавки, зниження виробництва металу і збільшення витрати коксу на виплавку тонни чавуну.

Тому величина коливань таких показників якості коксу, як вологість, сірчистість, зольність, крупність, міцність і ін., рівнозначна погіршення цих показників на величину їх коливань.

Стабілізація якості - це процес вирівнювання показників якості в часі, в результаті якого відбувається перетворення короткочасних, але значних відхилень показників якості в тривалі і незначні за величиною.

Тому для рішення питання стабільності виробництва доменного коксу необхідно знати не тільки властивості та якість вхідних компонентів та взаємодію їх при коксуванні, але забезпечити потрібні умови підготовки, теплотехнічного режиму коксування шихти та засобу гасіння одержаного коксу та сортування його з метою підготовки до доменної плавки згідно з її умовами.

Необхідність використання для виробництва доменного коксу суміші кам'яного вугілля різних марок, басейнів і країн змушує практично постійно проводити дослідження з розробки наукових основ складання вугільних шихт для виробництва доменного коксу, що відповідає сучасним вимогам металургійного виробництва.

Очевидно, що теоретичні основи складання вугільних шихт для виробництва коксу базуються на знанні структури і властивостях вихідних марок вугілля - з одного боку, а - з другого - на процесах взаємодії продуктів їх термічної деструкції при коксуванні, в результаті яких забезпечується необхідна спекаемость і коксованість одержуваних шихт.

Тому взаємодію кам'яного вугілля в сумішах при коксуванні слід розглядати як процес масопереносу продуктів їх термічної деструкції, ускладненого хімічними реакціями і фізичними явищами, в результаті якого утворюються якісно нові, у порівнянні з вихідними, продукти.

При складанні вугільної шихти для отримання коксу необхідної крупності і механічної міцності необхідно забезпечити максимально можливий інтервал пластичного стану суміші з максимальним вмістом рідкої фази максимальної плинності при цьому бажано забезпечити збіг її температурного інтервалу з максимальною інтенсивністю газовиділення.

Раціональний склад шихти визначається за допомогою показників, отриманих по методу Гізелера, дилатометрах ПІ- ДМетІ.або Адібера Арню, термічної центрифугі і дериватографа для індивідуальних компонентів шихти і їх сумішей.

Для контролю стабільності показників якості вугільної шихти правилами технічної експлуатації коксохімічних підприємств ПТЕ 2001 і керівництвом підприємства встановлюються коефіцієнти рівномірності і величини відхилення від них наступних показників її якості: масової частки загальної вологи - КВШ - 90% ($\pm 1,0\%$), зольності - Каш -

80% ($\pm 0,5\%$) масової частки загальної сірки - КСШ - 75% ($\pm 0,1\%$) виходу летючих речовин - Кш - 75% ($\pm 0,7\%$), помелу - КПШ - 75%.

Основним завданням вуглепідготовчого цеху є не тільки забезпечення необхідного рівня показників якості вугільної шихти, але і підтримання їх сталості тривалий період часу для забезпечення стабільності показників виробництва вугільної шихти і коксу.

Рівномірність показників якості готової шихти залежить від стабільності поставок і якості вихідних концентратів, ефективності та сталості процесів усереднення, дозування і дроблення вугільної шихти, умов її транспортування в коксовий цех.

Тому ефективність роботи окремих стадій підготовки вугільної шихти до коксування з точки зору стабільності їх роботи може бути оцінена відповідними коефіцієнтами рівномірності роботи окремих стадій підготовки шихти, сумарний коефіцієнт яких (КРЦ) дозволяє оцінити ефективність роботи всього вуглепідготовчого цеху по забезпеченню стабільності показників якості виробленої вугільної шихти. [1].

$$(\text{КРЦ} = \text{ККК} + \text{КПК} + \text{КУС} + \text{КРД} + \text{КРП}) / \text{П}$$

де: ККК - коефіцієнт рівномірності показників якості прибулих на завод вугільних концентратів; КПК - коефіцієнт рівномірності надходження вугілля на завод; КУС - коефіцієнт усереднення вугілля на відкритому складі заводу; КРД - коефіцієнт рівномірності дозування компонентів шихти; КРП - коефіцієнт рівномірності помелу шихти; П - кількість коефіцієнтів.

Тому при встановленні норм допустимих коливань показників якості вугільної шихти і доменного коксу необхідно оцінити перспективний марочний склад вугілля і стабільність роботи окремих стадій виробництва за допомогою пропонованих коефіцієнтів.

Контроль роботи дозирочного відділення здійснюється шляхом визначення точності дозування вугільної шихти окремими дозаторами, з зіставленням фактичних показників якості з дозованою шихти (наприклад W_a , Ad , S_d , V_{daf}); з врахованими, визначеними за даними якості окремих вхідних дозованих компонентів.

Відділення остаточного дроблення вуглепідготовчого цеху призначене для дроблення концентратів дозованої вугільної шихти до заданого рівня вмісту класів менше 0,5 і 3,0 мм.

Практика показує, що зміст класу менше 3 мм в окремих вугіллях коливається в широкому діапазоні від 72,2-81,1% до 19,7-37,2% ..

Щоб уникнути повторного подрібнення, як правило, добре спікливого вугілля, доцільно регулювати помол шихти в залежності від крупності, міцності і вмісту в суміші вхідних компонентів або відсіяти дрібні класи перед дробленням.

Для відсіву дрібних класів в жолобах перед дробаркою встановлюються сита з різними розмірами вічок (6 або 40мм) під різним кутом до дробарки

Надрешітний продукт надходить на дроблення до необхідного рівня, а підрешітний додається до подрібненої вугільної шихти.

Необхідність додавання в шихту відходів хімічних цехів (наприклад, кам'яновугільних фусов) вимагає для забезпечення рівномірності показників її якості організувати додаткове перемішування їх на стрічці конвеєра за допомогою спеціального пристрою.

Забезпечення максимально можливої продуктивності коксової батареї і необхідних показників якості коксу може бути досягнуто за умови завантаження в камеру коксування однакової кількості вугільної шихти з рівномірними показниками технічного аналізу, помелу і спікливості.

На більшості заводів контроль рівномірності набору разового завантаження фіксується обсягом шихти в бункерах вагона.

Найбільш ефективним контролем стабільності набору шихти в вагон є зважування його з шихтою на платформних вагах, розташованих під вугільною вежею або на бункерах завантажувального вагона.

Відсутність можливості зважування шихти набраної в завантажувальний вагон не дозволяє визначити коливання ваги шихти, що завантажується в камеру, оскільки контроль набору здійснюється за обсягом.

Для забезпечення контролю ваги набраної в вагон шихти запропонований спосіб, заснований на контролі насипної щільності шихти в середній частині бункера вагона, за допомогою спеціально розробленого датчика щільності, який працює на принципі питомого електричного опору.

Стабільність роботи коксової батареї регламентується коефіцієнтами рівномірності її обігріву і графіком видачі коксу з камер коксування.

Сучасна технологія коксування кам'яного вугілля в камерних печах призводить до отримання в них нагрітого до 1000 °С полідисперсного продукту - коксу, істотно розрізняється за властивостями, як окремих шматків, так і фракцій ситового складу.

Тому охолодження його так званими «сухим» або «мокрим» засобами є важливим етапом позапічної підготовки кам'яновугільного коксу до доменної плавки.

З метою забезпечення рівномірності вологості коксу при реконструкції гасильних веж «ПрАТ» «МАКІЇВКОКС і ЗАПОРОЖКОКС» був розроблений механізм гасіння, що передбачає комбінацію охолодження розпеченого коксу водою імпульсами зверху і водяними парами знизу за рахунок подачі води по дну гасильного вагона»[3] ..

Режим гасіння забезпечує вміст вологи в коксі в межах 3,0 - 3.5% з допустимими коливаннями по змінах не більше 1%.

При цьому значно знижується вміст шкідливих викидів з водяними парами з вежі гасіння.

Схема і обладнання коксортувалелен визначаються багатьма факторами, головними, з яких є кількість класів крупності і їх граничні розміри.

Основними факторами, що визначають вихід доменного коксу і зміст в ньому класу менш 5мм (засміченість) є крупність і міцність рампового коксу - з одного боку, і величиною роботи руйнування при його транспортуванні і сортування - з другого.

Ситовий склад рампового коксу за класами крупності і його міцність визначаються спікливістю шихти, рівнем її подрібнення, швидкістю коксування і кінцевою температурою коксу перед видачею його з камери, а також умовами гасіння. Очевидно, що визначення залежностей виходу і якості коксу від умов підготовки та режиму коксування найбільш точно може бути встановлено зіставленням ситових аналізів і властивостей тільки рампового коксу, так як далі вони перетворюються в відповідно до специфіки його сортування та умов транспортування.

Сортування коксу за традиційною схемою дає можливість обмежити нижню межу крупності шматків, тобто відсіяти з валового коксу не товарні класи, що призводить до зменшення виходу товарних класів.

При цьому важливим фактором, що визначає вихід великого товарного класу, є нормоване в ньому вміст дрібного класу, наприклад, менш 25мм (засміченість).

Співвідношення цих факторів знаходиться в прямій залежності і визначається розміром і міцністю рампового коксу, оскільки схема і обладнання коксортировок практично не змінюється, тобто величина роботи руйнування коксу практично постійна.

Джерелом роботи руйнування рампового коксу при транспортуванні є висота і кількість перепадів з конвеєра на конвеєр і на валковий грохот, наявність жолобів і бункерів товарного коксу, а також розсівання на валковому і вібраційному грохотах.

Тому для зменшення дроблення коксу визначається ефективність роботи цих елементів.

Коксовий цех в даний час виробляє товарні класи коксу більше 25 мм КДМ, 25-10мм ОК і менш 10 мм МК.

Залежно від марочного складу вугільної шихти і режиму коксування, вихода товарних класів коксу коливаються від 90 до 93% коксу більш 25мм, від 4 до 2% класу 10-25мм, і від 6 до 5% класу менш 10мм.

Особливості технологічних схем і устаткування коксортировок заводу полягають в наступнїму.

Конвеєрні тракти подачі коксу після гасіння на сортування характеризуються 3-мя перепадами різної висоти (від 1м до 5м): з рампи на рампової конвеєр, з рампового на похилий і на 14-и валковий гуркіт.

З метою поліпшення рівномірності ситового складу доменного коксу найбільш доцільно організувати виділення з нього класу крупніше 80 мм і дробити його в зубчастої дробарки як це робиться на ПрАТ «АКХЗ», або реалізувати його в вигляді більш дорогого ливарного коксу крупністю більше 80 або 60мм, я це здійснюється на ПрАТ «ЗАПОРІЖКОКС».

Для коксового і доменного виробництва важливо мати надійні і об'єктивні методи випробування, показники яких, що визначають фізико-хімічні та фізико-механічні властивості коксу, дозволяють управляти процесами коксування і виплавою чавуну в доменних печах і планувати видобуток і споживання кам'яного вугілля по окремих галузях народного господарства.

З цією метою виконано удосконалення методики визначення питомого електричного опору коксу і розроблені нові методи визначення виходу летких речовин і індексу роздавлювання коксу.

З метою поліпшення рівномірності ситового складу доменного коксу найбільш доцільно організувати виділення з нього класу крупніше 80 мм і дробити його в зубчастої дробарки як це робиться на ПрАТ «АКХЗ», або реалізувати його в вигляді більш дорогого ливарного коксу крупністю більше 80 або 60мм, я це здійснюється на ПрАТ «ЗАПОРІЖКОКС».

Для коксового і доменного виробництва важливо мати надійні і об'єктивні методи випробування, показники яких, що визначають фізико-хімічні та фізико-механічні властивості коксу, дозволяють управляти процесами коксування і виплавою чавуну в доменних печах і планувати видобуток і споживання кам'яного вугілля по окремих галузях народного господарства.

З цією метою виконано удосконалення методики визначення питомого електричного опору коксу і розроблені нові методи визначення виходу летких речовин і індексу роздавлювання коксу.

Таким чином, впровадження в практику перерахованих вище рекомендацій забезпечують стабілізацію виробництва і якості доменного коксу.

Література

- [1] Подлубный А.В. Оценка равномерности работы углеподготовительного цеха ОАО «ЗАПОРОЖКОКС» // А.В.Подлубный, В.Н. Рубчевский, Э.И.Торяник, А.А. Журавский // Кокс и химия.—2008 .С13-18
- [2] Пат. UA 29013, МПК (2006) C10B 39/00 /Установка для мокрого гасіння коксу. 2007 11074 от 25 12 2007 публ. 25.12.2007, Бюл № 27
- [3] Пат. UA №94244 Спосіб для спільного отримання доменного і ливарного коксу. пуб. 10.11.2014, бюл № 21.
- [4] Пат. UA №97542 Пристрій для спільного отримання доменного і ливарного коксу. пу 25.03.2015, бюл № 6.

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ УСТАНОВОК КАТАЛІТИЧНОГО КРЕКІНГУ

Андрій Григоров, Ірина Сінкевич, Олексій Мардупенко

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Курничова, 2. fuel.khpi@gmail.com*

У статті наведені основні напрямки підвищення ефективності експлуатації існуючих установок каталітичного крекінгу, як одного з найперспективніших процесів глибокої переробки важкої нафтової сировини. Вибір того, чи іншого напрямку буде обумовлюватися технологічним регламентом виробництва та економічною доцільністю.

Поглиблення процесів технологічної переробки нафти є найважливішим завданням нафтопереробної промисловості, що дозволяє, підвищувати вихід світлих нафтопродуктів, зокрема автомобільних бензинів, при цьому знижуючи собівартість готової продукції.

Найбільше поширення у світовій практиці нафтопереробки серед процесів, що дозволяють виробляти високооктанові бензини отримав каталітичний крекінг. Доповнення технологічної схеми будь-якого НПЗ процесом каталітичного крекінгу дозволяє значно збільшити вихід отриманого бензину та фракції C_3-C_4 за рахунок переробки важких нафтових фракцій.

Основні перспективні напрямки підвищення ефективності експлуатації діючих установок каталітичного крекінгу можна представити у вигляді структурної схеми (рис.1.) Нижче докладно зупинимося на деяких удосконаленнях, які вже успішно впроваджені на діючих установках каталітичного крекінгу найбільш передових, як вітчизняних, так і закордонних підприємствах нафтопереробної промисловості.



Рис.1. Основні шляхи підвищенні ефективності експлуатації установок каталітичного крекінгу

Підготовка сировини. Пропонується робити обробку важкої вуглеводневої сировини електромагнітним випромінюванням із частотою 40-55 МГц, потужністю 0,2-0,5 кВт, при температурі 50-70°C, атмосферному тиску та часу обробки 1-24 год, з наступним каталітичним крекінгом обробленої сировини в присутності цеолітвмісного каталізатора при температурі 380-500°C і поділом отриманих продуктів. Технічний результат -

спрощення технології переробки важкої вуглеводневої сировини, зниження температури крекінгу (380-420°C), проведення процесу при атмосферному тиску, збільшення виходу світлих нафтопродуктів (збільшення виходу бензинової фракції становить до 18% мас., дизельного палива - 9% мас.), зниження газо- і коксоутворення, підвищення октанового числа бензинових фракцій [1].

Одним зі шляхів підвищення ефективності роботи установок каталітичного крекінгу, є модифікація сировини, що активується кисеньвмісними добавками та наступна обробка методом обмінних резонансних взаємодій (ОРВ). Показано, що при оптимальній концентрації добавки (10 % мас. на сировину) вихід бензину збільшується на 17 % мас. на сировину. Поряд зі збільшенням виходу бензину спостерігається зниження виходу коксу на 3 % мас. на сировину [2].

Пропонується робити очищення сировини для гідрокрекінгу та каталітичного крекінгу від поліциклічних ароматичних вуглеводнів, гетероатомних з'єднань і з'єднань важких металів шляхом рідинної екстракції небажаних домішок з вакуумного газойля (сировини крекінг-процесу) двома розчинниками, що не змішуються, - полярним N-метилпірролідом або диметилацетамідом, який містить 3 мас. % води, при температурі 30-50 °C і неполярним пентаном або гептаном при масовому співвідношенні неполярний розчинник - сировина 0,5-1:1. Пропонований спосіб дозволяє більш повно видаляти із рафінаду - сировини для каталітичного крекінгу та гідрокрекінгу - з'єднання важких металів: ступінь витягу вольфраму 75,6-77,6 % (по прототипу 53,0 %), ванадію - 66,7-71,9 % (по прототипу 50,9%), нікелю - 70,3-72,0 % (по прототипу 62,4 %), заліза - 68,6-71,4 % (по прототипу - 56,2). У результаті чого, зменшиться коксоутворення на каталізаторі, збільшиться ступінь конверсії сировини та вихід бензинових фракцій [3].

Підготовку сировини до каталітичного крекінгу проводять контактуванням вихідної сировини та воденьвмісного газу з каталізатором з отриманням гідрогенізату. Потім проводять наступну двухступневу сепарацію та стабілізацію (при однаковій температурі, рівній температурі кінця кипіння бензинової фракції процесу каталітичного крекінгу) ректифікацією. Пропонований спосіб забезпечує збільшення високооктанового бензину більш ніж на 23 % [4].

Нові каталізатори каталітичного крекінгу. Запропоновано використовувати в процесі каталітичного крекінгу новий каталізатор марки Ц-600, який, при оптимальних технологічних умовах: температура крекінгу 450-470°C, об'ємна швидкість подачі сировини 2,2-2,5 м/(м-год), кратність циркуляції каталізатора 3,0-3,5 дозволяє одержати наступні виходи продуктів крекінгу (мас. %): високооктанова бензинова фракція 49,7-50,4; дизельна фракція 19,0-20,6; газ 10,74-13,1; кокс 3,4-3,7 [5]. Швидкість окисної регенерації каталізатора Ц-600 від коксових відкладань у порівнянні з використовуваним у цей час каталізатором Ц-100 в 1,5-3, 0 рази вище. Це дозволяє виключити збільшення обсягу регенератора за рахунок його висоти, яка повинна бути обов'язковою при використанні каталізатора Ц-100. Механічна міцність каталізатора Ц-600 у динамічних умовах значно перевершує каталізатор Ц-100: при 1000 про/хв каталізатор Ц-600 зруйнувався через 500 сек тільки на 5 %, а каталізатор Ц-100 повністю.

Нові каталізатори каталітичного крекінгу. Запропоновано використовувати в процесі каталітичного крекінгу новий каталізатор марки Ц-600, який, при оптимальних технологічних умовах: температура крекінгу 450-470 °C, об'ємна швидкість подачі сировини 2,2-2,5 м / (м-год), кратність циркуляції каталізатора 3,0-3,5 дозволяє одержати наступні виходи продуктів крекінгу (мас. %): високооктанова бензинова фракція 49,7-50,4;

дизельна фракція 19,0-20,6; газ 10,74-13,1; кокс 3,4-3,7 [5]. Швидкість окисної регенерації каталізатора Ц-600 від коксових відкладань у порівнянні з використовуваним у цей час каталізатором Ц-100 в 1,5-3, 0 рази вище. Це дозволяє виключити збільшення обсягу регенератора за рахунок його висоти, яка повинна бути обов'язковою при використанні каталізатора Ц-100. Механічна міцність каталізатора Ц-600 у динамічних умовах значно перевершує каталізатор Ц-100: при 1000 об/хв каталізатор Ц-600 зруйнувався через 500 сек тільки на 5 %, а каталізатор Ц-100 повністю.

У процесі каталітичного крекінгу пропонується використовувати каталізатор що містить 20 % мас. цеоліту, 35 % мас. додаткового цеоліту бета та оксид алюмінію, Площа поверхні матриці отриманого каталізатора становить 134 м²/г, площа поверхні цеоліту 257 м²/г і відношення цеоліту до діоксиду кремнію становить 0,67. Технічний ефект - каталізатор каталітичного крекінгу має більшу питому поверхню матриці, і застосується в процесі каталітичного крекінгу з метою поліпшення перетворення нафтових залишків при постійній кількості коксу, що утворюється, [6].

Описано спосіб одержання легенив олефинів шляхом каталітичного крекінгу вуглеводнів з 4-мя або більш ніж з 4-мя атомами вуглецю, що мають крапку кипіння 30-200 °С, у присутності каталізатора, що характеризується тим, що 0,01-5,0 мас. % MnO₃ і 1-15 мас. % P₂O₅ одночасно додають до компонентів каталізатора, де компоненти каталізатора містять 1-50 мас. % цеоліту, 21-70 мас. % глини та 1-40 мас. % неорганічного оксиду де MnO₂ і P₂O₅ додають (модифікують) до кожного з компонентів каталізатора, таких як ZSM-5 цеоліт, глина та неорганічний оксид. Технічний результат - збільшення виходу продукту (до 15% мас.) [7].

Очищення та стабілізація одержуваних продуктів. Запропоновано спосіб стабілізації фракцій рідких продуктів крекінгу вуглеводневої сировини, що містить у своїй сполуці реакційно здатні ненасичені вуглеводні, шляхом додавання інгібітору ФЧ-16 (у кількості 0,005-0,1 ваг. від ваги вихідної сировини). Інгібіровані фракції стабільні при тривалому зберіганні та можуть використовуватися в якості сировини в різних галузях промисловості. Інгібітор ФЧ-16 являє собою рухливу однорідну маслянисту рідину з питомою вагою 1,15 і містить суміш фенолів які виділені зі стічних вод з процесу напівкоксування вугілля, а саме одноатомні феноли, наприклад фенол, крезол; одноатомні феноли, двоатомні феноли, наприклад пірокатехін і його гомологи, резорцин і його гомологи [8].

Також очищення крекінг-бензину можна здійснювати адсорбентами в паровій фазі. Очищення крекінг-бензину хлористим цинком у паровій фазі проводиться шляхом пропущення пар бензину через стовпчик, заповнений шматками пемзи, коксу розміром 3- 4 мм, на які наносять шар хлористого цинку. Під дією хлористого цинку олефіни і діолефіни, що втримуються в крекінг-бензині, зазнають реакції полімеризації, меркаптани вступають у реакцію із хлористим цинком які утворюють сульфіді, а сірководень утворює сірчистий цинк [9].

Парофазне очищення крекінг-бензинів відбілювальними землями полягає в пропущенні пар бензину через шар пористої землі. Дія відбілювальних земель при очищенні крекінг-бензинів полягає в прискоренні та полегшенні полімеризації неграничних сполук, які обумовлюють низьку стабільність крекінг-бензину при зберіганні. Бензин, що пройшов очищення, зазнає додаткової ректифікації з метою видалення з нього полімерів, що знову утворювалися, [10].

Висновки. Підвищення ефективності експлуатації діючих установок каталітичного крекінгу – комплексне завдання, що залежить від багатьох факторів, і може бути оцінено по зниженню собівартості готового продукту. Основними факторами, що впливають на ефективність процесу каталітичного крекінгу бути: використання більш дешевої сировини; вихід і стабільність при зберіганні високооктанового бензину; селективність, стабільність і механічна міцність каталізатора; зниження температури та тиску процесу. Гнучкість процесу дозволяє, регулюючи той або інший фактор, відповідно до технологічного регламенту установки знижувати витрати, пов'язані з виробництвом високооктанового бензину, що в остаточному підсумку відбивається на якості готового продукту і його конкурентоспроможності на ринку енергоносіїв.

Література

- [1] Патент РФ. Способ переработки тяжелого углеводородного сырья (RU 2534986). Авторы патента: Рахманов Эдуард Васильевич, Караханов Эдуард Аветисович, и др.. Владельцы патента: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина".
- [2] Амиров Н.Н. Интенсификация процесса каталитического крекинга кислородсодержащими добавками и волновыми воздействиями. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, специальность 05.17.07 /, Москва, 2007. – 15с.
- [3] Патент РФ. Способ подготовки сырья для процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга (RU 2203306). Авторы патента: Сомов В.Е. Гайле А.А. Залищевский Г.Д. Семенов Л.В. Варшавский О.М. Хадарцев А.Ч. Колдобская Л.Л. Кайфаджян Е.А. Владельцы патента: Общество с ограниченной ответственностью Производственное объединение "Киришинефтеоргсинтез".
- [4] Патент РФ. Способ подготовки сырья процесса каталитического крекинга (RU 1427001). Авторы патента и владельцы патента: Халдей К.З., Ратуш В.С., Голомшток Л. И.
- [5] Разработка новых каталитических систем для процесса крекинга тяжелых нефтяных фракций тема диссертации и автореферата по ВАК 02.00.13, кандидат технических наук Бабаев, Михаил Исидорович, Уфа, 2007.- 134 с
- [6] Патент US. Композиции катализатора каталитического крекинга, обеспечивающие повышенное превращение нефтяных остатков (RU 2447938): Авторы патента и патентообладатели: ХУ Руичжонг, Сютович Кевин Джон, КУМАР Ранджит, ЧЕНГ Ву Ченг, ЧЖАО Ксинджин.
- [7] Патент KR. Катализатор для каталитического крекинга углеводорода, который применяют при получении легкого олефина, и способ его получения (RU 2494809): Авторы патента и патентообладатели: КИМ Джи Мин, КИМ Хи Янг, СОНГ Бу Суб, ЧОЙ Сунн, ЧОЙ Вон Чун, ПАРК Янг Ки, ЛИ Чул Ви, КИМ Йонг Сеунг.
- [8] Патент РФ. Способ стабилизации фракций жидких продуктов пиролиза или крекинга углеводородного сырья (RU 876632) Авторы и патентообладатели: Винюкова Н.И., Овсянников Л. Ф., Геллер Я.А., Щукина М.Т., Беяева З.Г.
- [9] Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах, С.Н. Хаджнева, М: Химия 2002. – 284 с.
- [10] Суханов В.П., Каталитические процессы в нефтепереработке. М: Химия, 2005. – 320 с.

**ІЗОМЕРИЗАЦІЯ ЛІНІЙНОГО ГЕКСАНУ
НА НІКЕЛЬВМІСНОМУ МОРДЕНІТІ**

Любов Патриляк, Марія Крилова, Олександра Пертко, Юлія Волошина

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1,
e-mail: lkpg@ukr.net*

Процес ізомеризації має значний практичний інтерес, оскільки дозволяє підняти антидетонаційні характеристики легкої бензинової фракції прямої перегонки нафти, що складається переважно із лінійного пентану та лінійного гексану [1, 2]. Каталізатори ізомеризації є біфункціональними - поєднують кислотну та гідруюче-дегідруючу функції [2-5]. В ролі кислотної основи каталізатора використовують активний оксид алюмінію або цеоліт типу морденіту, а гідруюче-дегідруючими металами є метали платинової групи [1, 2]. Каталізатори на основі цеолітів вважаються середньотемпературними, оскільки вони працюють при 300 °С у проточних умовах під тиском водню. Перевагою морденіту над оксидом алюмінію, є нижча чутливість до каталітичних отрут (вода, сірка). Однак висока вартість металів платинової групи робить собівартість обох типів каталізаторів ізомеризації доволі високою.

Тому метою роботи було дослідження нікельвмісних каталізаторів ізомеризації на основі цеоліту типу морденіту.

Зразки каталізаторів було одержано на основі цеоліту типу морденіту ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=9,8$) виробництва АТ «Сорбент» (м. Нижній Новгород, РФ). Водневу форму цеоліту типу морденіту синтезували шляхом трикратного іонного обміну вихідного натрію на амоній із водного розчину нітрату амонію (3 моль/л). Тривалість обміну становила 2 год за 85 °С, співвідношення твердої і рідкої фаз (Т:Р) = 1:2. Після кожного обміну цеоліти прожарювали впродовж 2 год при 550-560 °С для переведення амонійної форми у водневу. Нікель наносили на зразки шляхом просочування 0,6 моль/л розчином нітрату нікелю у кількості 1, 5 та 15 % мас. в перерахунку на металічний нікель. Розчин випаровували на піщаній бані впродовж 3 год, після чого зразок додатково сушили при 100 °С впродовж 2 год. Відновлення нікелю проводили 6 год при 380 °С в потоці чистого водню. В результаті одержано зразки 1NiHM, 5NiHM та 15NiHM.

Ізотерми адсорбції/десорбції (-196 °С) азоту для цеолітних каталізаторів знімали на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb NOVA 1200e після попереднього вакуумування. Параметри пористої структури розраховували за допомогою програмного забезпечення NOVWin™. Синтезовані зразки було досліджено також методом рентгенофазового аналізу. Дифрактограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у фільтрованому (Ni) Cu K α випромінюванні у відбитому пучку при геометрії зйомки за Брегом-Бретано [6] у кутовому інтервалі 5-80 град з кроком 0,05 і експозицією в точці 1 с. Окремі інтервали записували з кроком 0,02 град і експозицією 4 с. Фазовий склад зразків визначали з використанням бази рентгенодифракційних даних PDF-2, ICDD, Newton Square, PA. Середній розмір кристалітів нікелю визначали за розширенням ліній (111) та (200) за методом Шерера вважаючи їх форму сферичною.

Ефективність каталізаторів оцінювали в мікроімпульсній ізомеризації лінійного гексану [7-9]. Установка на основі хроматографа ЦВЕТ-104 з полум'яно-іонізаційним детектором включала мікрореактор, вмонтований у хроматографічну лінію на місці випаровувача. У ролі газу-носія використовували водень. Лінійний гексан дозували імпульсно за допомогою мікрошприца (1 мкл). Продукти аналізували за допомогою капілярної колонки (довжина 50 м, внутрішній діаметр 0,25 мм) зі скваланом в ролі нерухомої фази. Реакцію досліджували при температурах 160-340 °С.

На основі ізотерм низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту було розраховано питому площу поверхні за БЕТ (S^{BET}) та за t-методом (S^t), поверхню ($S^t_{micro} = S^{BET} - S^t$) та об'єм (V^t_{micro}) мікропор, а також сумарний об'єм пор (V_{Σ}) за об'ємом адсорбованого азоту при $P/P_s > 0,991$ та середній розмір пор за формулою $R = 2V_{\Sigma}/S^{BET}$, виходячи із припущення про їх циліндричність. Результати розрахунків наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Параметри пористої структури каталізаторів на основі морденіту

Зразок	S^{BET} , м ² /Г	S^t , м ² /Г	S^t_{micro} , м ² /Г	V_{Σ} , см ³ /Г	V^t_{micro} , см ³ /Г	V_{micro}/V_{Σ} , %	R, нм
HM	382	17,1	365	0,21	0,16	76	1,10
1NiHM	336	16,5	319	0,17	0,13	76	1,02
5NiHM	360	18,2	342	0,19	0,14	74	1,03
15NiHM	328	17,9	310	0,18	0,13	72	1,07

На рис. 1 наведено ізотерми адсорбції/десорбції азоту для вихідної водневої форми HM, а також Ni-вмісних каталізаторів на її основі. Гістерезис, що спостерігається на ізотермах для каталізаторів морденітової основи, вказує на наявність мезопор. Їх утворення спричинене не модифікуванням нікелем, а частковим руйнуванням структури цеоліту під час процедури одержання його водневої форми. Для всіх каталізаторів спостерігається незначне зниження загального об'єму пор внаслідок імпрегнування. Зразок з 1 % мас. нікелю найбільше втратив поверхню мікропор після імпрегнування. Не виключено, що це пов'язано із мінімальним розміром нікелевих часточок, що перекрили більшу кількість входів у морденітові канали.

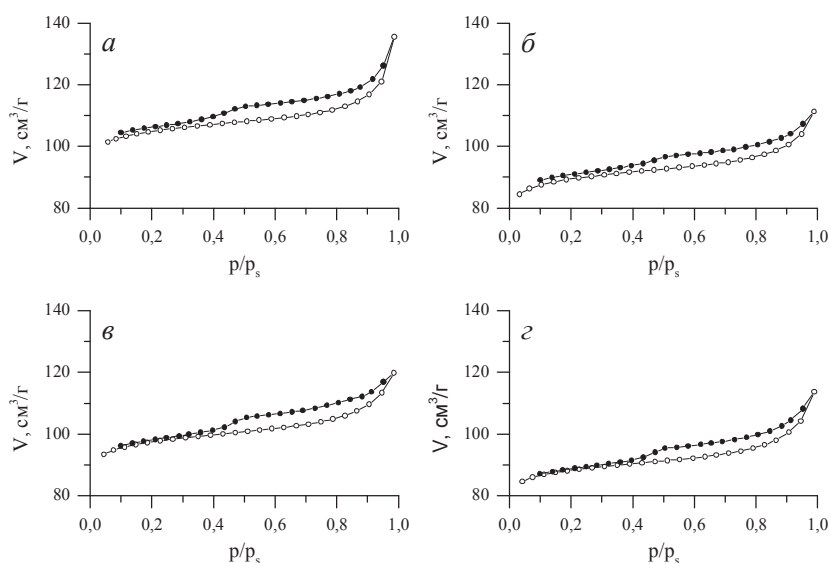


Рис. 1. Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту зразками HM (а), 1NiHM (б), 5NiHM (в) і 15NiHM (з)

Аналіз дифрактограм для синтезованих зразків (рис. 2) показав, що всі каталізатори мають кристалічну структуру, що відповідає структурі цеоліту типу MOR (JCPDS Card #29-1257), присутні також лінії нікелю кубічної структури (JCPDS Card #4-850), інтенсивність яких зростає в міру збільшення кількості металу у каталізаторі. На жаль, за малих кількостей нікелю (1 % мас.) виділити рефлекси для обрахування розмірів його частинок було складно із-за накладання ліній цеоліту і нікелю, але про присутність його у зразку 1NiHM свідчить зміна інтенсивності лінії (111) і збільшення рівня фону порівняно зі зразком HM. Для зразків 5NiHM і 15NiHM, окрім кристалічних рефлексів нікелю, спостерігається ще більше підняття фону.

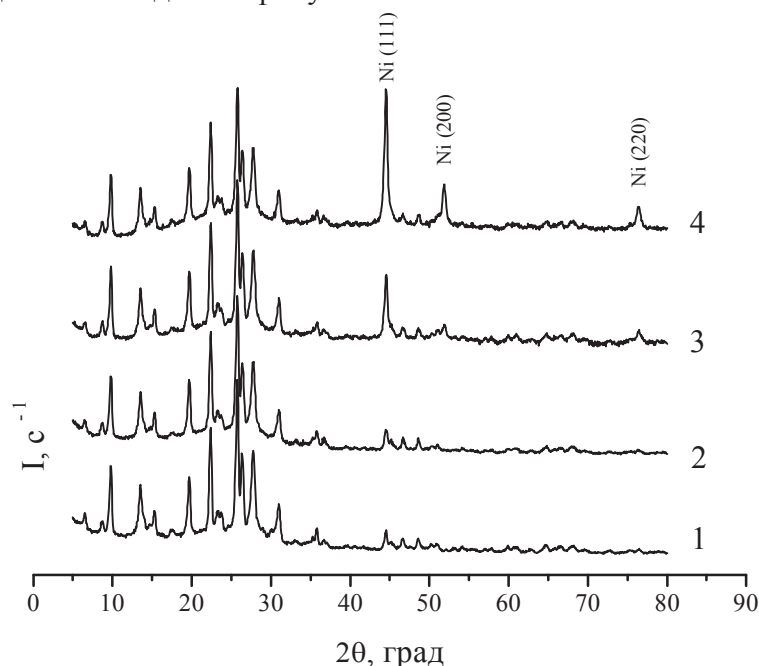


Рис. 2. Дифрактограми зразків: HM (1), 1NiHM (2), 5NiHM (3) і 15NiHM (4)

В таблиці 2 наведено середній розмір кристалітів Ni (Ni куб., JCPDS Card #4-850).

Таблиця 2

Середній розмір кристалітів нікелю у зразках

№ п/п	Зразок	Середній розмір кристалітів Ni, нм
1	1NiHM	не обраховано
2	5NiHM	20
3	15NiHM	22

Серед продуктів ізомеризації н-гексану спостерігаються як ізомери iC_6 , так і продукти його крекінгу C_1-C_5 . Конверсія на зразках морденітової основи (рис. 3, а) сильно залежить від вмісту гідруюче-дегідруючої компоненти і зростає в міру його збільшення для каталізаторів з 5 і 15 % мас. нікелю. Так, при 275 °С це зростання становить від ~25 до 75 і 100 % мас. відповідно. Каталізатор з 1 % мас. Ni конвертує на рівні вихідного зразка HM. Але введення такої кількості металу спричиняє різке зростання селективності каталізатора за ізомерами гексану (рис. 3, б), яка залишається найвищою серед 4-х зразків в усьому температурному інтервалі. В результаті, за виходом ізомерів (рис. 3, в) цей каталізатор не поступається іншим нікельвмісним зразкам, проте свого максимального значення на ньому цей показник досягає за температури на 25-50 °С вищої, ніж на каталізаторах з більшим вмістом нікелю. Це відбувається, вочевидь, через високу активність останніх в перетворенні гексану, але з підвищенням температури їх селективність за продуктами

крекінгу зростає (рис. 3, з), і вони стають нездатними підтримувати високий вихід цільових продуктів. Отже, найбільший вихід ізомерів гексану на зразках морденітової основи становить 10-12 % мас. для вмісту Ni 1–5 % мас.

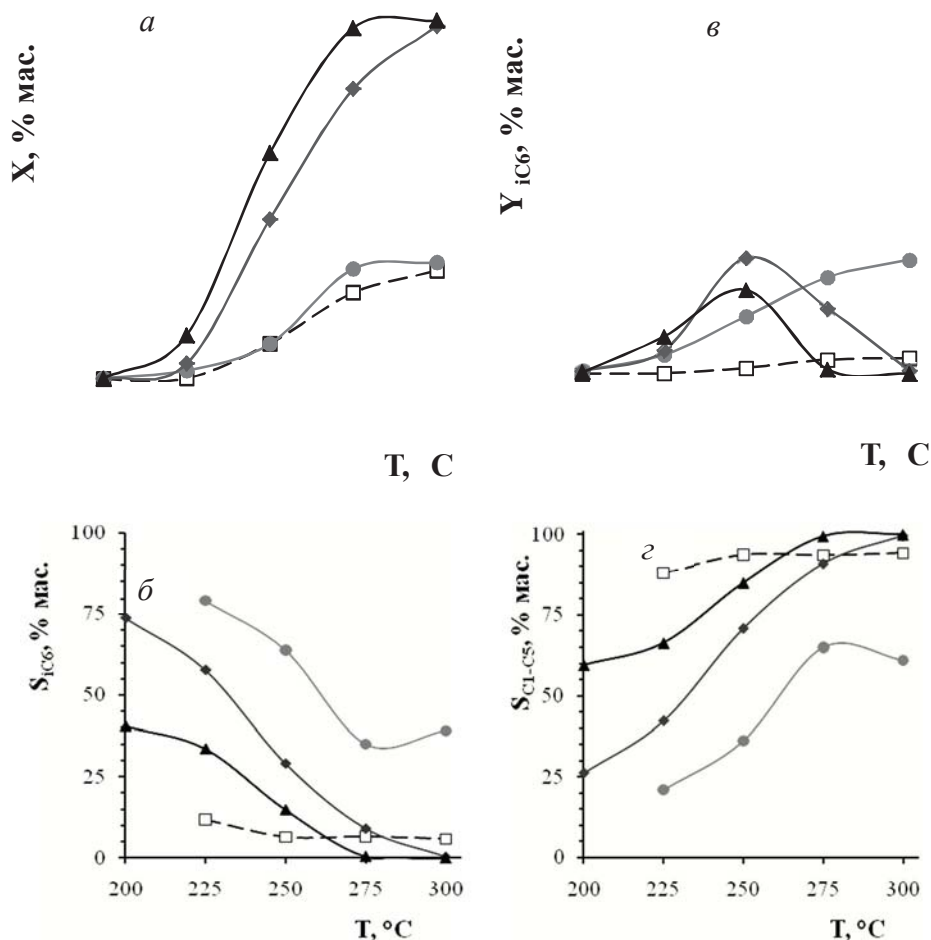


Рис. 3. Конверсія *n*-гексану X (а), селективність за ізомерами гексану S_{IC6} (б), їх вихід Y_{IC6} (в) і селективність за продуктами крекінгу S_{CL-CS} (г) для каталізаторів на морденітової основи: □ – HM, ● – 1NiHM, ◆ – 5NiHM, ▲ – 15NiHM

Таким чином, при мікроімпульсній ізомеризації *n*-гексану на нікельвмісних морденітах, одержані виходи ізомерів загалом є нижчими за такі для нікельвмісних пентасилів [8, 9], однак серед морденітових зразків найкращі показники селективність/активність продемонстрував зразок 5NiHM при 250 °C.

Література

- [1] Исаков Я.И., Миначев Х.М.: Нефтехимия, 1990, 30, 291.
- [2] Егизаров Ю.Г., Савчиц М.Ф., Устиловская Э.Я.: Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводородов. Наука и техника, Минск, 1989.
- [3] Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al.: Appl. Catal. A: General., 1998, 174, 187.
- [4] Fraissard J., Gerda V., Patrylak K.I., Voloshyna Yu.G.: Catal. Today, 2007, 122, 338.
- [5] Patrylak K.I., Bobonych F.M., Voloshyna Yu.G. et al.: Catalysis Today, 2001, 65, 129.
- [6] Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.: Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учебное пособие для вузов, Изд-во Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», Москва, 2002.
- [7] Патрияк Л.К., Манза И.А., Выпирайленко В.И. и др.: Теорет. и эксперимент. хим., 2003, 39, 255.
- [8] Patrylak L.K., Krylova M.M., Voloshyna Yu.G.: II Symposium "Modern Problems of Nanocatalysis" Nanocat 2017, Kyiv, 98.
- [9] Патрияк Л.К., Крилова М.М., Яковенко А.В.: Катализ и нефтехимия, 2017, № 26, 26.

ІНДЕН-КУМАРОНОВІ СМОЛИ З ЕПОКСИДНИМИ ГРУПАМИ НА ОСНОВІ ЛЕГКОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНО-ВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ

Олена Астахова, Ореста Рінак, Олена Шищак, Ольга Зубаль, Михайло Братичак
Національний університет "Львівська політехніка", вул. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
olena.brat@gmail.com

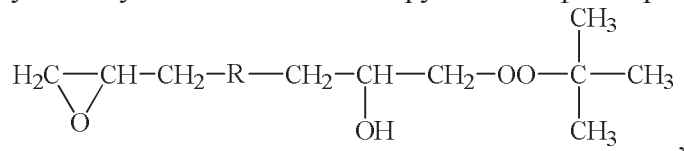
Полімерні (олігомерні) сполуки нині знаходять застосування для виготовлення різноманітних виробів і як добавки при створенні композиційних матеріалів [1,2]. Водночас, підвищення вимог до полімерних матеріалів потребує створення полімерів (олігомерів), які би характеризувалися певними експлуатаційними характеристиками. Це можна досягнути внаслідок або комбінації різних за природою мономерів, які приймають участь в отриманні полімерної сполуки, або модифікування готового полімеру різноманітними добавками [1].

В останні роки при створенні нових полімерних сполук у Національному університеті "Львівська політехніка" успішно використовують відходи промислових виробництв [3-6]. Такі відходи містять у своєму складі різноманітні за природою мономерів, які за певних умов здатні утворювати полімерні сполуки. Так, на основі фракції С₉, яка містить 40-70 % ненасичених сполук і є відходом виробництва етилену, одержують нафтополімерні смоли. Введення у структуру таких смол функціональних груп, зокрема, епоксидних [3], карбоксильних [4], гідроксильних [5] та інших [6] дає можливість використовувати смоли як добавки при створенні захисних покриттів [7], бітум-полімерних сумішей [8] тощо [9].

При коксуванні вугілля як побічний продукт утворюється кам'яно-вугільна смола, з якої виділяють інден-кумаронову фракцію (ІКФ). Остання містить у своєму складі здатні до полімеризації компоненти і тому може слугувати вихідною сировиною для одержання інден-кумаронових смол (ІКС) [10]. ІКС використовують як полімерні компоненти при створенні бітум-полімерних сумішей, проте вони мають обмежене застосування внаслідок відсутності у своїй структурі функціональних груп [11].

Іншим побічним продуктом коксування вугілля є легка фракція кам'яно-вугільної смоли (ЛФКВС). ЛФКВС, аналогічно ІКФ, містить інден, кумарон, стирол та різні ненасичені продукти, і тому також може слугувати вихідною сировиною для одержання ІКС. У роботі [12] описано можливість одержання із ЛФКВС інден-кумаронових смол із вільними карбоксильними групами. Це досягається внаслідок радикальної полімеризації мономерів, що входять у склад ЛФКВС, з додаванням стиrolу та метакрилової кислоти.

У даній роботі розглянуто можливість одержання з ЛФКВС інден-кумаронових смол з епоксидними групами (ІКСЕ). Ініціатором радикальної полімеризації запропоновано використовувати монопероксидну похідну дигліцидилового етеру діоксидефенілпропану (ПО) формули



де R = —OC₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄O—.

Присутня в ПО вільна епоксидна група вводиться у синтезований продукт, внаслідок чого можна отримувати олігомерні продукти з епоксидною групою. Крім вільної епоксидної групи, ПО містить лабільний зв'язок —O—O—. Цей зв'язок за певних температурних умов слугує джерелом вільних радикалів, що стимулюють полімеризацію мономерів.

Сировиною для одержання інден-кумаронових смол з епоксидними групами слугувала ЛФКВС, відібрана на ПАТ "Запоріжжкокс", та відігнана з неї інден-кумаронова фракція (ІКФ), яка википає в межах 150-190 °С. До складу ЛФКВС та ІКФ входять (% мас.): бензол – 35,1 і 1,3; толуол – 23,8 і 10,3; етилбензол – 1,8 і 2,4; ксилоли – 19,9 і 30,1; стирол –

1,2 і 2,5; псевдокумол – 1,2 і 3,4; кумарон – 1,3 і 3,5; інден – 3,9 і 11,1; нафталін – 1,8 і 4,0; метилнафталіни – 3,5 і 10,4, відповідно. Додатково, для збільшення виходу інденкумаронових смол, використовували стирол. Мономером, який містить вільну епоксидну групу, слугував гліцидилметакрилат (ГМА). Як ініціатор використано ПО, отримана за методом роботи [13], у вигляді 50%-го толуольного розчину.

Коолігомеризацію ЛФКВС або ІКФ з додаванням промислових мономерів в присутності ПО проводили у металічних ампулах об'ємом 100 мл. В ампули завантажували відповідні суміші, продували інертним газом, закривали та поміщали в оливний термостат. Після закінчення коолігомеризації, за певних температури та тривалості, ампули охолоджували до кімнатної температури, а її вміст висаджували петролейним ефіром. Отриманий залишок висушували за 40 °С до постійної маси. Вихід ІКСЕ (%) визначали в розрахунку на завантаження ректора та на вміст основних смолоутворюючих компонентів.

Для розроблення методики одержання ІКСЕ в присутності ПО вивчено вплив кількості ініціатора (табл. 1), тривалості (табл. 2) та температури реакції (табл. 3) на вихід ІКСЕ.

Таблиця 1

Вплив кількості ПО на вихід ІКСЕ

Кількість ПО, %	Вихід ІКСЕ, %:	
	на вихідну суміш	на вміст ненасичених сполук у суміші
0,00	6,6	22,4
2,2	10,0	34,3
4,4	14,9	51,1
8,4	20,0	69,8

Примітка: температура 120 °С, тривалість 6 год, ПО у вигляді 50%-го толуольного розчину.

Аналізуючи наведені в табл. 1 дані, знаходимо, що утворення ІКСЕ спостерігається навіть за відсутності ПО. Це вказує про здатність присутніх у вихідній реакційній суміші мономерів за температури 120 °С утворювати смолу за механізмом термічної полімеризації. Використання ПО як ініціатор приводить до збільшення виходу ІКСЕ. Це означає, що, у даному випадку, може мати місце як термічна полімеризація компонентів суміші, так і ініційована полімеризація внаслідок розкладу молекул ПО з утворенням вільних радикалів.

Таблиця 2

Вплив тривалості реакції на вихід ІКСЕ

Тривалість реакції, год.	Вихід ІКСЕ, %:	
	на вихідну суміш	на вміст ненасичених сполук у суміші
2	10,9	37,4
4	18,6	63,6
6	14,9	51,1
8	12,0	41,1
10	5,1	17,4

Примітка: температура 120 °С, кількість ПО 4,4 % у вигляді 50%-го толуольного розчину.

З табл. 2 знаходимо, що найбільший вихід ІКСЕ спостерігається за тривалості реакції 4-6 год. Подальше збільшення тривалості процесу не тільки не приводить до збільшення виходу смол, але й призводить до його зменшення. Це можна пояснити наявністю за достатньо високої температури (120 °С) деструктивних процесів, які призводять до утворення більш низькомолекулярних продуктів, розчинних у петролейному ефірі і нездатних до висаджування у даному розчиннику.

Вплив температури реакції на вихід ІКСЕ

Температура реакції, °С	Вихід ІКСЕ, %:	
	на вихідну суміш	на вміст ненасичених сполук у суміші
100	13,1	44,9
120	14,9	51,1
140	13,9	47,4

Примітка: тривалість реакції 6 год., кількість ПО 4,4 % у вигляді 50%-го толуольного розчину.

З табл. 3 знаходимо, що підвищення температури від 100 до 120 °С збільшує вихід ІКСЕ. Подальше підвищення температури до 140 °С призводить до зменшення виходу цільового продукту. Таке зменшення можна пояснити тим, що із підвищенням температури відбувається дезактивація вільних радикалів реакції.

Аналіз вищенаведених результатів вказує на те, що оптимальними умовами синтезу ІКСЕ є температура 120 °С, тривалість 6 год., кількість ПО 4,4 % у вигляді 50%-го толуольного розчину. Синтезована за цих умов ІКСЕ характеризувалася виходом на вихідну фракцію та на вміст ненасичених сполук, відповідно, 14,9 й 51,1 %, температурою розм'якшення 63 °С, молекулярною масою 1400 г/моль та епоксидним числом 2,3 %.

Отримані результати були використані для отримання ІКСЕ на основі інден-кумаронової фракції ІКФ. Смола, синтезована з використанням ІКФ, є в'язкою сполукою та характеризується виходом на вихідну суміш 19,4 % й на вміст ненасичених сполук 40,0 %.

Структуру отриманих ІКСЕ підтверджено ІЧ– та ¹ЯМР–спектроскопічними дослідженнями. Присутність епоксидної групи у смолі на основі ЛФКВС підтверджена смугою поглинання при 944 см⁻¹. ¹ЯМР спектроскопічними дослідженнями встановлено, що синтезована ІКСЕ містить епоксидні групи як на кінцях олігомерного ланцюга, так і у бічних відгалуженнях.

Висновки

З використанням як вихідна сировина легкої фракції кам'яно-вугільної смоли або отриманої з неї за температури 150-190 °С інден-кумаронової фракції з додаванням стиролу та гліцидилиаєтакрилату в присутності монопероксидної похідної дигліциділового етеру діоксидифенілпропану (ПО) як ініціатора отримано нові інден-кумаронові смоли з епоксидними групами (ІКСЕ). На основі вивчення впливу кількості ПО, температури та тривалості процесу запропоновано умови синтезу одержання ІКСЕ, якими є: температура реакції 120 °С, тривалість 6 год., кількість ПО 4,4 % у вигляді 50%-го толуольного розчину. Структуру одержаної ІКСЕ підтверджено ІЧ– та ¹ЯМР–спектроскопічними дослідженнями.

Література

- [1] Hetmanchuk Yu., Bratychak M.: *Khimiya ta Technologiya Polimeriv*. Beskyd-Bit, Lviv 2006.
- [2] Bratychak M., Hetmanchuk Yu.: *Khimichna Technologiya Syntezu Vysokomolekuliarnykh Spoluk*. Vyd-vo NULP, Lviv 2009.
- [3] Gagin M., Bratychak M., Shyshchak O., Waclawek W.: *Chemia i Inzynieria Ekologiczna*, 2004, **11**, 27.
- [4] Bratychak M., Romashko I., Shyshchak O. *et al.*: *Ecolog. Chem. Eng.*, 2007, **14**, 245.
- [5] Bratychak M., Grynshyn O., Shyshchak O. *et al.*: *Ecolog. Chem. Eng.*, 2007, **14**, 225.
- [6] Bratychak M., Shust O., Chervinsky T. *et al.*: *Ecolog. Chem. Eng.*, 2011, **18**, 49.
- [7] Chervinsky T., Bratychak M., Gagin M., Waclawek W.: *Chemia i Inzynieria Ekologiczna*, 2004, **11**, 1225.
- [8] Grynshyn O., Bratychak M., Krynytsky V., Donchak V.: *Chem. Chem. Technol.*, 2008, **2**, 47.
- [9] Bratychak M., Grynshyn O., Astakhova O. *et al.*: *Ecolog. Chem. Eng.*, 2010, **17**, 309.
- [10] Bratychak M., Brostow W., Pietkiewicz D., Topilnytsky P.: *Chem. Chem. Technol.*, 2007, **1**, 155.
- [11] Tiwari H., Sharma R., Kumar R. *et al.*: *Coke Chem.*, 2014, **57**, 477. <https://doi.org/10.3103/S1068364X14120072>.
- [12] Bratychak M., Astakhova O., Shyshchak O. *et al.*: *Chem. Chem. Technol.*, 2017, **11**, 509. <https://doi.org/10.23939/chcht11.04.509>
- [13] Bratychak M., Chervinsky T., Gagin M. *et al.*: *Ukr. Khim. Zh.*, 2005, **71**, 50.

Робота виконана за фінансової підтримки ДБ/Бітум (0117U004451).

ІНДЕН-КУМАРОНОВІ СМОЛИ З КАРБОКСИЛЬНИМИ ГРУПАМИ НА ОСНОВІ ЛЕГКОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ

*Ореста Ріпак¹, Олена Астахова¹, Олена Шицак¹,
Яцек Намєснїк², Дарина Дмитренко¹*

¹ Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери 12, Львів, Україна

² Gdansk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza St., Gdansk, Poland

✉ *Oresta Moskal@i.ua*

1. Вступ

Кам'яновугільна смола являється побічним продуктом при коксуванні вугілля і при її ректифікації отримують, так звану, легку фракцію кам'яновугільної смоли (ЛФКС) [1]. ЛФКС містить у своєму складі висококиплячі ненасичені сполуки, зокрема інден, кумарон, стирол, та інші вуглеводні [2].

Одним з напрямів раціонального використання ЛФКС є одержання на її основі інденкумаронових смол (ІКС) [2]. У відповідності до даних літератури [2-5] одержання ІКС може відбуватись як за радикальним [2, 6], так і за йонним [2, 7] механізмом. У випадку радикального механізму, утворення ІКС відбувається внаслідок термічної коолігомеризації ненасичених сполук, що містяться у вихідній фракції [2] або з використанням ініціаторів [6]. При коолігомеризації ненасичених сполук за йонним механізмом має місце кислотний каталіз [2, 7].

В промисловості більш поширеним є метод одержання ІКС за йонним механізмом з використанням як каталізатори кислот Льюїса, Бренстеда та їх сумішей [2]. За цим методом одержують ІКС різноманітного кольору та температури розм'якшення. Якість та вихід таких смол залежить від умов синтезу, природи каталізатора та характеристики вихідної сировини [2].

Перспективними виглядають дослідження із розроблення нових способів одержання ІКС та введення в їх структуру різноманітних функційних груп. Причому із метою збільшення сировинної бази для отримання ІКС важливо було б встановити можливість одержання таких смол, виходячи з ЛФКС. З іншого боку, введення в структуру ІКС різних за природою функційних груп дасть можливість покращувати експлуатаційні характеристики полімер-модифікованих бітумів за значного зменшення в ньому вмісту ІКС.

Саме тому, на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу НУ «Львівська політехніка» впродовж останніх років ведуться роботи із одержання ІКС та застосування їх як полімерних компонентів при створенні бітум-полімерних сумішей [8]. Для одержання ІКС використаний метод коолігомеризації ненасичених сполук, що містяться в інденкумароновій фракції, отриманій з «важкого бензолу» коксохімічного виробництва [4, 5, 8]. Отримані таким чином ІКС знаходять застосування як добавки до бітумів в кількості 7-8 % мас. на кінцеву суміш [4, 5, 8].

В даній роботі вивчена можливість одержання на основі легкої фракції кам'яновугільної смоли інденкумаронових смол з карбоксильними групами (ІКСК).

Сировиною для одержання ІКСК слугувала легка фракція кам'яновугільної смоли (ЛФКВС) відібрана на ПАТ «Запоріжжкокс» (Україна). В складі якої містилось 1,2% мас. стиролу, 1,3% мас. кумарину та 3,9% мас. індену. Крім цього, як вихідну сировину використовували фракцію отриману з ЛФКВС, що википає за температури 150 – 190 °С (ІКФ). ІКФ характеризується таким складом: 2,5% мас. стиролу, 3,5% мас. кумарину та 11,1% мас. індену. З метою збільшення виходу кінцевих продуктів додатково у

полімеризаційну масу вводили стирол та метакрилову кислоту (МАК). Ініціатором реакції вищенаведеної фракції і промислових мономерів слугував 2,2'-азо-біс-(2-метилпропіонітрил) (ДАК) у вигляді 0,2М толуольного розчину. Висадження ІКСК проводили внаслідок висадження петролейним етером охолодженої після реакційної маси.

Синтез ІКСК вивчали у металічних ампулах за температур 60 – 90 °С на протязі 2 – 10 год. Кількість стиролу становила 16,1 мас. частин на 100 мас. частин вихідної фракції. МАК використовували в кількості 4,5 мас. частин на 100 мас. частин вихідної фракції. Концентрація ДАК становила від 1,64 г/л до 11,36 г/л.

Результати і їх обговорення

З метою встановлення умов одержання ІКСК вивчено вплив кількості ініціатора ДАК, температури та тривалості реакції.

В табл.1 наведено результати по вивченні впливу кількості ініціатора ДАК на вихід ІКСК та її характеристики.

Таблиця 1

Визначення впливу кількості ініціатора на вихід ІКС, та її характеристики

Позначення ІКС	Концентрація (ДАК), г/л	Вихід ІКСК, % (на фракцію)	Вихід ІКСК, % (на смолоутворюючі сполуки)	Вміст COOH-груп, %	Температура розм'якшення, °С
ІКС – 1	1,64	7,8	36,9	16,0	102
ІКС – 2	3,82	20,1	100,0	13,8	118
ІКС – 3	6,85	15,0	82,8	12,9	119
ІКС – 4	9,32	13,5	82,0	13,1	113
ІКС – 5	11,36	11,6	76,0	12,7	108

Примітки: вихідна фракція ЛФКВС, температура реакції – 80 °С, тривалість – 6 год.

Аналізуючи вплив кількості ініціатора на вихід ІКС встановлено, що найбільший вихід спостерігається у випадку концентрації ДАК 3,82 г/л на 45,2 г вихідної ЛФКС. Подальше збільшення кількості ДАК у вихідній суміші не тільки не підвищує вміст в реакційній суміші ІКС, але й приводить до незначного його зменшення у розрахунку на реакційну масу в цілому. Зменшення кількості ІКС можна пояснити тим, що у випадку вмісту ДАК 6,85, 9,32, і 11,36 г/л має місце не тільки реакцію ініціювання коолігомеризації ненасичених сполук, що містяться у ЛФКС, стиролу і МАК, але й реакція, що приводить до рекомбінації утворених внаслідок розкладу ДАК радикалів за рівнянням:

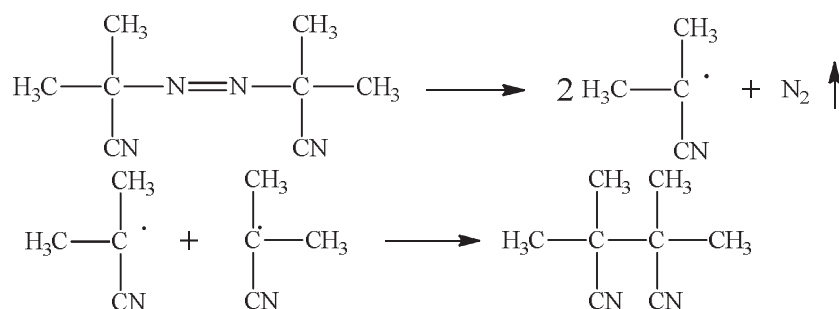


Схема 1

Рекомбінація утворених радикалів приводить до зменшення у реакційній суміші вільних радикалів, які здатні викликати полімеризацію ненасичених сполук, що містяться у вихідній суміші.

Табл. 2 ілюструє вплив тривалості коолігомеризації на вихід ІКС. Аналіз впливу тривалості коолігомеризації показав, що найбільший вихід ІКС спостерігається за 6 год.

Таблиця 2

Визначення впливу тривалості коолігомеризації на вихід ІКС та її характеристики

Позначення ІКС	Тривалість коолігомеризації, год	Вихід ІКС (на фракцію), %	Вихід ІКС (на ненасичені сполуки), %	Вміст СООН-груп, %	Температура розм'якшення, °С
ІКС – 6	2	13,7	66,4	14,9	111
ІКС – 7	4	18,4	99,3	14,9	120
ІКС – 2	6	20,1	100,0	13,8	118
ІКС – 8	8	16,1	77,9	14,4	118
ІКС – 9	10	16,9	82,0	12,2	104

Примітки: вихідна фракція ЛФКВС, температура реакції – 80 °С, концентрація ДАК – 3,82 г/л.

Збільшення тривалості процесу призводить до зменшення виходу. Зі збільшенням тривалості реакції зменшується вміст карбоксильних груп в ІКС (табл. 2). Це вказує на те, що при отриманні ІКС, крім реакції колігомеризації може мати місце комплексоутворення між компонентами вихідної ЛФКВС. Утворення додаткових комплексів на початковій стадії сприяє збільшенню виходу ІКС. Подальше нагрівання, ймовірно, призводить до руйнування комплексів та подальшої коолігомеризації, і, як наслідок – зменшення вмісту карбоксильних груп внаслідок входження у структуру молекул стиролу, індену та кумарону (табл. 2).

Вплив температури процесу коолігомеризації на вихід ІКС наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Визначення впливу температури процесу на вихід ІКС, та її характеристики

Позначення ІКС	Температура процесу, °С	Вихід ІКС (на фракцію), %	Вихід ІКС (на ненасичені сполуки), %	Вміст СООН-груп, %	Температура розм'якшення, °С
ІКС	60	2,2	10,7	–	–
ІКС – 10	70	11,7	56,6	13,7	118
ІКС – 2	80	20,1	100,0	14,3	118
ІКС – 11	90	12,4	60,0	10,5	121

Примітки: вихідна фракція ЛФКВС, тривалість – 6 год, концентрація ДАК – 3,82 г/л.

При аналізі впливу температури на вихід ІКС (табл.3) встановлено, що за температури 60 °С ІКС практично не утворюється, а за 90 °С їх вихід зменшується (порівняно з температурою 80 °С), що пояснюється швидким розкладом молекул ініціатора та рекомбінацією утворених радикалів за схемою 1. Крім цього, за температури 90 °С прискорюється реакції коолігомеризації за участю МАК. Про це свідчить підвищений вміст в ІКС-11 карбоксильних груп.

Слід відмітити аномально високий вихід смоли у розрахунку на основні смолоутворюючі компоненти, хоча ступені перетворення стиролу, індену та кумарону не перевищують 30-50 %. Пояснюється це тим, що в процесі, з інших вихідних сполук, також утворюються нерозчинні у петролейному ефірі сполуки (наприклад, продукти алкілування нафталіну та його похідних, комплекси смол та ароматичних сполук), які осаджуються разом з ІКС.

Отже, оптимальними умовами для одержання ІКС на основі ЛФКВС є: температура 80 °С, тривалість синтезу 6 год, склад реакційної суміші: 45,2 мас. част ЛФКВС, 7,3 мас. част стиролу, 2,0 мас. част. МАК та ДАК в концентрації 3,82 г/л. Отримана за таких умов ІКС-2 (табл. 3)

характеризувалася молекулярною масою 2100 г/моль і вмістом карбоксильних груп 13,8%. Вихід ІКС-2 становить 20,1% на вихідну суміш і 100% в розрахунку на вміст ненасичених сполук.

Для порівняння була отримана ІКС-12, вихідною сировиною для якої слугувала ІКФ. ІКС-12 характеризується молекулярною масою 360 г/моль і вмістом карбоксильних груп 10,5%; вихід ІКС-12 становив 19% на вихідну фракцію або 77% на вміст ненасичених.

ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили з метою підтвердження структури синтезованих ІКС та присутності у їх структурах вільних карбоксильних груп.

В спектрах ІКС – 2 і ІКС – 12 знаходимо, що вони, незважаючи на подібність, відрізняються один від одного вмістом заміщених фрагментів бензолу, які підтверджуються смугами поглинання при 750, 700 і 550 см^{-1} . Це вказує на те, що у випадку ІКС – 12 в реакції коолігомеризації, у порівнянні з ІКС-2, у формуванні структури молекули більше приймали участь молекули стиrolу, гідроіндену і кумарину. На присутність фрагментів кумарину в молекулах ІКС – 2 і ІКС – 12 також вказує наявність в спектрах смуг поглинання при 1200 – 1100 см^{-1} , що відносяться до екерного зв'язку в аліцеклічних вуглеводнях. Фрагменти ароматичних сполук, що характеризують стиrol, інде, кумарин і гідроінден доказані присутністю в спектрах ІКС – 2 і ІКС – 12 трьох смуг поглинання при 1620, 1500 і 1480 см^{-1} .

Присутність в молекулах синтезованих смол вільних карбоксильних груп доказана наявністю в спектрах інтенсивної смуги поглинання при 1750 см^{-1} для ІКС – 12 і 1720 см^{-1} для ІКС – 2, які відносяться до валентних коливань карбонільної групи в кислотах. Кислотна гідроксильна група підтверджена смугою поглинання при 3000 см^{-1} і при 1010 см^{-1} .

2. Висновки

З використання легкої фракції кам'яновугільної смоли, яка є продуктом виробництва на ПАТ «Запоріжжкокс» (Україна) (ЛФКВС) та відігнаної з неї фракції, яка википає за температури 150-190 $^{\circ}\text{C}$ (ІКФ) з використанням методу ініційованої коолігомеризації з додаванням відомих мономерів отримані нові інден-кумаронові смоли (ІКС) з карбоксильними групами. Показано, що розчинні в органічних розчинниках ІКС з карбоксильними групами можуть бути отримані, виходячи із ЛФКВС або ІКФ з додаванням стиrolу та матакрилової кислоти, в присутності 2,2'-азо-біс-(2-метилпропіонітрилу) в концентрації 3,82 г/л на вихідну реакційну суміш. Хроматографічними дослідженнями встановлено, що в процесі коолігомеризації тільки метилметакрилат повністю вступає в реакцію полімеризації. Ступінь перетворення стиrolу не перевищує 49,5%, гідроіндену – 47,6, кумарину – 38,2, а індену – 45,2%. Структура синтезованих ІКС з карбоксильними групами підтверджена ІЧ-спектроскопічними дослідженнями, причому присутність карбоксильної групи підтверджена наявністю у спектрах смуг поглинання при 1750 – 1720 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням карбонільної групи та при 3000 см^{-1} – валентним коливанням гідроксильної групи в карбоксильній групі.

Дані дослідження виконані за фінансової підтримки держбюджетної теми ДБ/Бітум “Дорожні бітуми та бітумні емульсії, модифіковані полімерами і смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля”(0117U004451).

Література

- [1] Wu, Y., Li, J., Xu, J. *et al.*: J. Shanghai Univ. Engl. Ed., 2010, **14**, 313. <https://doi.org/10.1007/s11741-010-0651-3>
- [2] Sokolov V.: Indene-Kumaronovye Smoly. Metalurgia, Moskva 1978.
- [3] Pyshyev S., Grytsenko Y., Solodky S. *et al.*: Chem. Chem. Technol., 2015, **9**, 359.
- [4] Pyshyev S., Grytsenko Y., Danyliv N. *et al.*: Petrol. Coal, 2015, **57**, 303.
- [5] Pyshyev S., Grytsenko Y., Nikulyshyn I., Gnativ Z.: J. Coal Chem., 2014, **5-6**, 41.
- [6] Koliandr L., Andreeva V., Kovaleva N. *et al.*: Koks i Khimia, 1984, **6**, 29.
- [7] Koliandr L., Andreeva V., Kovaleva N. *et al.*: Koks i Khimia, 1980, **9**, 31.
- [8] Pyshyev S., Gunka V., Grytsenko Y., Bratychak M.: Chem. Chem. Technol., 2016, **10**, 631.

ПРО МЕХАНІЗМ ОКИСЛЕННЯ НАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ В КОНЦЕНТРОВАНИЙ СІРЧАНИЙ КИСЛОТІ

¹*Лариса Волкова*, ²*Йосип Онейда*

¹*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
Харківське шосе, 50, м. Київ, 02160, Україна, volkovlk@gmail.com*

²*Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Львів, Україна*

В нафтохімічних процесах реакції окислення, ізомеризації, алкілування насичених вуглеводнів (RH) займають важливе місце. Поряд з пошуком нових каталізаторів [1], дослідження механізму цих реакцій, в тому числі й у відомих системах [2-7], є актуальним.

Отримані в даній роботі кінетичні результати з окислення RH в розчинах 94 %-ної сірчаної кислоти зіставлені з літературними з ізомеризації 2-метилпентану в 94 % H₂SO₄ як в гомогенних [5-6], так і гетерогенних [7] умовах і розглянуто механізми цих перетворень. В сірчаній кислоті ізомеризуються насичені вуглеводні з третинним атомом вуглецю; алкани нормальної будови й з четвертинним атомом вуглецю не ізомеризуються.

В [5-6] показано, що в розчинах 93,6 мас. % H₂SO₄ при 20 – 70 °С 2-метилпентан (2-МП) ізомеризується в 3-метилпентан (3-МП), 2,3-диметилбутан (2,3-ДМБ) і фрагментує до 2-метилпропану (*i*-C₄H₁₀, ізобутан) і 2-метилбутану (*i*-C₅H₁₂, ізопентан). Серед продуктів алканів C₁– C₃, *n*-алканів ряду C₄– C₈ й ізооктанів не виявлено.

Ці результати розглянуто авторами [6] в рамках карбокатіонного ланцюгового механізму, згідно з яким ізомеризація 2-МП починається зі стадії ініціювання – утворення й накопичення 2-метиламільних карбокатіонів за рахунок окислення 2-МП сірчаною кислотою. Позначення *i*-C_nH_{2n+2} відповідає кожному з ізомерів з трет. зв'язком С–Н. При 20 – 50 °С індукційний період (ІП) досягає кількох годин. Прискорити накопичення карбокатіонів і таким чином зменшити ІП, або повністю зняти, можливо: 1) добавками, які в сірчаній кислоті або самі швидко перетворюються в катіони, що спроможні переносити гідрид йон Н⁻ від 2-МП, наприклад антрацену, ізобутілену, пропілену, або значно швидше за саму H₂SO₄ окислюють 2-МП до катіонів, наприклад слідових кількостей сильних окисників хрому(VI), марганця(VII), кобальта(III); а також 2) підвищенням температури до 60–70 °С і в повторній реакції в тому ж розчині [5]. Наступна стадія – безпосередньо ізомеризація, скелетне перегрупування завдяки здатності трет. катіонів до переміщення карбокатіонного центра та метидної групи по ланцюгу вуглецевих атомів. На стадії продовження ланцюга в результаті взаємодії кожного з катіонів *t*-C₆H₁₃⁺ з 2-МП, або іншим джерелом Н⁻, утворюються продукти ізомеризації і регенеруються носії ланцюга. Фрагментація до *i*-C₄H₁₀ та *i*-C₅H₁₂ – наслідок розпаду самих *t*-C₆H₁₃⁺, або їх димерних продуктів взаємодії з відповідними олефінами.

Вплив на ізомеризацію початкової концентрації 2-метилпентану, [2-МП]₀, і добавок ізопентану, додаткового до самого 2-МП донора Н⁻, вивчено при 25 °С і добавках антрацену [R_AH] = (1,3 – 2,0)·10⁻³ моль·л⁻¹ [6]. При низьких [2-МП]₀ = 4·10⁻⁴ моль·л⁻¹ вихід суми ізомерів (3-МП + 2,3-ДМБ) не перевищує 50 % на 2-метилпентан, що прореагував; *i*-C₄H₁₀, *i*-C₅H₁₂ не накопичуються. При високих [2-МП]₀ = (8 – 50)·10⁻⁴ моль·л⁻¹ та низьких [2-МП]₀ = 2·10⁻⁴ моль·л⁻¹, але в присутності великих добавок ізопентану, [*i*-C₅H₁₂]₀ ~ 5·10⁻³ моль·л⁻¹ на початку процесу досягається майже 100 %-ний вихід ізомерів. Після максимуму концентрації рівноважних ізогексанів знижуються, що пов'язують з накопиченням спочатку ізобутану і далі ізопентану. При високій [R_AH] = 0,34 моль·л⁻¹ 2-метилпентан швидко окислюється, при цьому з'являються лише сліди 3-МП, 2,3-ДМБ, *i*-C₄H₁₀, *i*-C₅H₁₂.

В даній роботі кінетика конкурентних, одночасне окислення 2-х або більше RH, реакцій в розчинах 93,9 мас. % H₂SO₄ при 80 °С вивчена, як і в [5-6], кінетичним розподільчим методом, запропонованим Є.С. Рудаковим [2]:

$$-(d[RH]_G / dt) = k_{\lambda}' [RH]_G [H_2SO_4] = k_{\lambda} [RH]_G, k_1 = k_{\lambda} (1 + \alpha \cdot \lambda), \alpha = [RH]_G / [RH]_L, \quad (1)$$

де $k_{\lambda} = k_{\lambda}' [H_2SO_4]$ і k_1 – спостережувана та рідиннофазна константи швидкості псевдопершого ($[H_2SO_4] \gg [RH]_L$) порядку; α – коефіцієнт рівноважного розподілу RH між газовою фазою (G) і розчином (L); $\lambda = V_G/V_L$ – відношення об'ємів двох фаз у закритому реакторі, який термостатується й інтенсивно струшується та вміщує внутрішній стандарт метан. Значення k_{λ} знаходили з витрати [RH] (концентрації в газовій фазі), за якою спостерігали ГРХ-методом, в інтегральній формі: $\ln[RH] = -k_{\lambda} \cdot \tau + \text{const}$.

В таблиці 1 наведено константи k_{λ} і k_1 для реакцій в сірчаній кислоті при двох різних початкових концентраціях $[RH]_0$. В досліді №1 при концентрації кожного із субстратів $[RH]_0 \leq 0,1 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ окислення ізопентана, метилциклопентана, 3-метилгептана сірчаною кислотою проходить без індукційного періода та відповідає кінетиці 1-го порядку по [RH]. В газовій фазі реактора продукти не зафіксовані.

Таблиця 1

Спостережувані (k_{λ}) і рідиннофазні (k_1) константи швидкості реакцій RH в розчинах 93,9 мас. %-ної сірчаної кислоти при 80 °С

№ досліду	1, окислення RH без ІП			2**, ІП от 1 до 2 год				
	RH*	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	MeЦП	3-Ме-С ₇ H ₁₅	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	2,3-ДМБ***	2-Ме-С ₆ H ₁₃	3-Ме-С ₇ H ₁₅
$k_{\lambda} \cdot 10^4$, в с ⁻¹		0,27	3,0	1,0	≤ 0,1	0,80	0,53	0,52
$k_1 \cdot 10^3$, в с ⁻¹		0,75	2,7	2,5	≤ 0,3	2,2	1,3	1,3

i*-C₄H₁₀ – 2-метилпропан (30), *i*-C₅H₁₂ – 2-метилбутан (26), 2,3-ДМБ – 2,3-диметилбутан (25), 2-Ме-С₆H₁₃ – 2-метилгексан (22), 3-Ме-С₇H₁₅ – 3-метилгептан (23), MeЦП – метилциклопентан (7,7). В дужках наведено використані величини α в 94 % H₂SO₄.Приведені константи для швидкої ділянки після індукційного періода. ***Початкова концентрація 2,3-ДМБ (~ 1·10⁻⁴ моль·л⁻¹) в 7 – 8 разів більша порівняно з [RH]₀ для кожного із решти субстратів в двох дослідках.

В досліді №2 в реактор з розчином 93,9 % H₂SO₄ вводили суміш парів ізопентана, 2-метилгексана, 3-метилгептана, через 25 хв – пари 2,3-диметилбутана, [2,3-ДМБ]₀ в 7 – 8 разів більша порівняно з [RH]₀ ~ 0,1·10⁻⁴ моль·л⁻¹ для кожного з 3-х інших субстратів. Через півгодини після введення 2,3-ДМБ в пробі з газової фази з'являється пік, час утримування (тутр) якого співпадає з тутр для аутентичного ізобутану. Для ізопентана, 2,3-диметилбутана, 2-метилгексана і менш чітко для 3-метилгептану залежності в координатах 1-го порядку по [RH], ($\ln[RH] - \tau$), передаються двома прямими. Далі для першої прямої ділянки, назвемо її індукційний період, наведено оцінки тривалості та констант швидкості реакцій:

RH (ІП, В ГОД)	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂ (~ 2)	2,3-ДМБ (~1,5)	2-МЕ-С ₆ H ₁₃ (~2)	3-МЕ-С ₇ H ₁₅ (~1)
$K_{\lambda} \cdot 10^4$ ($K_1 \cdot 10^3$), В С ⁻¹	< 10 ⁻² (< 0,1)	0,25 (0,7)	0,22 (0,6)	0,20 (0,5)

Протягом індукційного періода витрата *i*-C₅H₁₂ практично відсутня, $k_1 < 0,1 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, тоді як 2,3-диметилбутан, 2-метилгексан і 3-метилгептан витрачаються приблизно з однаковою швидкістю, $k_1 = (0,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Константи k_{λ} і k_1 , отримані для другої прямої ділянки швидкої витрати RH після ІП, наведені в таблиці 1. Ці константи більші порівняно з відповідними на першій ділянці для *i*-C₅H₁₂ і 2,3-ДМБ не менш ніж у 3 рази, для 2-метилгексану і 3-метилгептану не менш ніж у 2 рази; і менші порівняно з відповідними k_1 в досліді №1 для *i*-C₅H₁₂ в 2,5 рази, для 3-Ме-С₇H₁₅ в 2 рази.

Кинетичні результати на всьому протязі досліду №2 для 5-х RH були оброблені також в координатах нульового порядку по [RH], ([RH] – τ). Нижче зіставлені коефіцієнти цієї кореляції (R²), перше число в колонці, з коефіцієнтами R² обробки по 1-му порядку на другій ділянці після ІІ, друге в дужках число в колонці:

RH	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	2,3-ДМБ	2-МЕ-С ₆ H ₁₃	3-МЕ-С ₇ H ₁₅
R ²	0,996; (0,960)	0,653; (0,656)	0,937; (0,936)	0,950; (0,920)	0,944; (0,926)

Кінетика накопичення продукту ізобутану перші 3,5 год відповідає строго нульовому порядку, далі швидкість зменшується. В максимумі концентрація *i*-C₄H₁₀ на порядок нижча, ніж [2,3-ДМБ]₀ і порівнянна з [RH]₀ для інших субстратів. Коефіцієнти R² двох обробок для 4-х субстратів близькі, однак дещо кращі для нульового порядку.

Розглянемо дані таблиці 1 в рамках карболанцюгового механізму. Як в [6], введемо позначення: R_iH – ізогексани з індексом *i* = 2 (2-метилпентан); 3 (3-метилпентан); 2,3 (2,3-диметилбутан); R_jH – інші субстрати *i*-C₅H₁₂, 2-МЕ-С₆H₁₃, 3-МЕ-С₇H₁₅, МеЦП; R_kH – продукти фрагментації; відповідно до R_iH, R_jH і R_kH – третинні карбокатиони R_i⁺, R_j⁺, R_k⁺; C₁₂H₂₅⁺ – димерний катіон, C₁₂H₂₅⁺ – ізомер димерного катіону; ОІ – олефін, Алл⁺ – алільний катіон.

Зіставлено умови реакцій в сірчаній кислоті індивідуальної для 2-МП в присутності антрацену по даним [6] (колонка 1) і конкурентних RH в дослідах №1 і №2 (колонка 2):

[H ₂ SO ₄], мас. %		добавки		T, °C		[RH] ₀ ·10 ⁴ , моль·л ⁻¹	
93,6	93,9	антрацен	–	25	80	4 – 50	≤ 0,1 – 1,0

Відомо [2], що окислення RH сірчаною кислотою відповідає схемі:



Далі в залежності від початкової концентрації перетворення йдуть різними маршрутами.

В досліді №1 при [R_jH]₀ < 0,1·10⁻⁴ моль·л⁻¹ кількості катіонів R_j⁺, що утворюються, і самих R_jH не достатньо для ізомеризаційних і фрагментаційних процесів, леткі продукти не зафіксовано. Швидкість реакції відповідає 1-му порядку по [RH]. В роботах Рудакова і співр. прийнято, що частинка, яка безпосередньо окислює зв'язок С – Н, є SO₃H⁺. Припустимо, що через протонування H₂SO₄ і подальший відрив H₂O утворюються дві частинки:

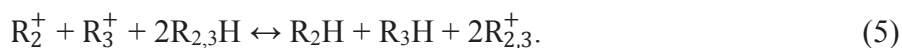


які разом з молекулою вихідної H₂SO₄ можуть далі вступати в реакції з RH за двома механізмами (а і б), відриваючи атом Н (а), або гідрид йон (б). Використовуючи напівемпіричний квантово-хімічний метод розрахунку РМ3 (пакет МОРАС2016) оцінили термодинамічні характеристики цих 3-х частинок і параметри реакцій 2,3-ДМБ з їх участю за двома механізмами. Величини ентальпій (ΔH, ккал/моль) реакцій показують, що в механізмах а і б активнішою за H₂SO₄ (30,4, а; 187,3, б) є H₃SO₄⁺ (21,2, а; 12,3, б) і найактивнішою SO₃H⁺ (10,0, а; -24,2, б). Реакції відриву Н⁻ з утворенням карбокатиона є суттєво вигідніші.

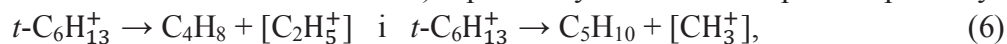
В досліді №2 при [R_{2,3}H]₀ ~ 1·10⁻⁴ моль·л⁻¹ і [R_jH]₀ ~ 0,1·10⁻⁴ моль·л⁻¹ спостерігається ІІІ, протягом якого ~ з однаковою швидкістю утворюються катіони R_j⁺ і R_{2,3}⁺; останні в концентрації, достатньої для початку карболанцюгового процесу ізомеризації до R₂⁺ і R₃⁺:



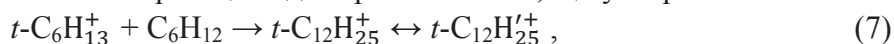
Перенос ланцюга, де кожен з трьох R_i⁺ відриває Н⁻ від R_{2,3}H з утворенням продуктів ізомеризації, R₂H і R₃H, і регенерацією R_{2,3}H та носіїв ланцюга R_{2,3}⁺, представлено на схемі:



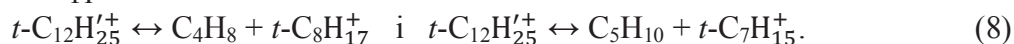
Паралельно до ізомеризації карбокатиони беруть участь ще в 2-х процесах. 1) Перебуваючи в рівновазі з олефінами, R_i^+ (або R_j^+ і на пізніх стадіях R_k^+) \leftrightarrow $Ol + H^+$, гинуть в результаті утворення алільних катіонів, R_i^+ (R_j^+ , R_k^+) + $Ol \rightarrow R_iH$ (R_jH , R_kH) + AlH^+ , які переходять в стабільні циклоалкенільні катіони. 2) Фрагментують шляхом прямого розпаду:



або через алкілування олефінів з ізомеризацією димерних катіонів, що утворюються



і далі розпадаються на фрагменти:



Олефіни C_4H_8 і C_5H_{10} , що утворюються, далі переходять в ізобутан та ізопентан в результаті протонування й переносу H^+ , як в рівнянні (5). Карбокатиони $t-C_8H_{17}^+$ і $t-C_7H_{15}^+$, можливо, перетворюються в ізооктани ($i-C_8H_{18}$) та ізогептани ($i-C_7H_{16}$). Ізоалкани ряду $C_4 - C_8$ приймають участь в процесах, розглянутих для R_iH і R_jH . Катіони CH_3^+ і $C_2H_5^+$ швидко приєднуються до олефінів, або переходять в алкілсульфати, метан й етан не утворюються.

Використаний метод не дозволяє хроматографічно розділити ізомери RH , тому вимірювані концентрації 2,3-диметилбутану, 2-метилгексану і 3-метилгептану складаються відповідно з сум всіх можливих ізомерів $\{[2,3\text{-ДМБ}] + [2\text{-МП}] + [3\text{-МП}]\}$, а також з можливих продуктів $\sum_{i=1}^n [i - C_7 H_{16}]$ і $\sum_{i=1}^n [i - C_8 H_{18}]$, що знижує спостережувану константу для цих трьох субстратів. Дійсно, для 3-Ме- C_7H_{15} k_1 в досліді №2 в 2 рази менше, ніж при відсутності ізомеризації в досліді №1. Непряме підтвердження утворення продукту (прод.) ізопентану, який переходить в газову фазу реактора, де знаходиться субстрат (суб.) $i-C_5H_{12}$, є зниження константи за рахунок підвищення вимірюваної поточної концентрації ізопентану, $[i-C_5H_{12}] = [i-C_5H_{12}]_{\text{суб.}} + [i-C_5H_{12}]_{\text{прод.}}$. Перші 2 год витрати $i-C_5H_{12}$ практично не має, після III його константа швидкості \sim в 2,5 рази менше, ніж в досліді №1. Коли накопичення R_i^+ стає швидкість лімітуючою стадією, кінетика краще відповідає порядку по $[R_iH]$ нульовому, або проміжному між нульовим і 1-м для субстратів і нульовому для продукта $i-C_4H_{10}$.

Результати цієї роботи узгоджуються з даними [5-6] і дозволяють зробити такі висновки. 1) В гомогенних умовах в 94 % H_2SO_4 ізогексани ізомеризують до зміни розгалуженості, метилпентани \leftrightarrow диметилбутан, і фрагментують до $i-C_nH_{2n+2}$, де $n = 4, 5$ і $7, 8$, як в умовах індивідуальної [5-6], так і конкурентних реакцій при $[RH]_0 = (1 - 50) \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, достатньої для карболанцогових перетворень. При $[RH]_0 \leq 0,1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ RH окислюються без ізомеризації. Активна частинка є SO_3H^+ . 2) В гетерогенних умовах при відношенні об'ємів $RH:H_2SO_4 = 1:1$ впродовж всього процесу $[RH]$ в H_2SO_4 максимальна. При надлишку донорів H^+ швидкість переносу H^+ вища, тривалість життя R^+ нижча, ніж в гомогенних умовах, 2-МП ізомеризується до 3-МП; 2,3-ДМБ і продукти фрагментації відсутні [7].

Література

- [1] Rana M.S. Heavy Oil Refin. Proces. Petrochemicals: A Role of Catalysis. Recent Adv Petrochem Sci. 2017. 2(1).
- [2] Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. – Киев: Наук. думка, 1985. 248 с.
- [3] Periana R.A., Taube D.J., Evitt E.R., Loffler D.G. *et al.* // Science. 1993. Vol. 259 P. 340.
- [4] Chempath S., Bell A. T. // J. Amer. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N14. P. 4650.
- [5] Рудаков Е.С., Волкова Л.К., Тищенко Н.А. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 6. С. 1344.
- [6] Рудаков Е.С., Волкова Л.К., Тищенко Н.А. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 3. С. 579.
- [7] Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса. – М.: Химия, 1982. 336 с.

СМОЛИ СУМІСНОГО ТЕРМОЛІЗУ ВУГІЛЛЯ І ВІДХОДІВ КХЗ

Тетяна Шендрік, Володимир Шевкопляс, Василь Тамко

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАНУ, вул. Харківське шосе, 50, м. Київ, 02160, office.ipoc@nas.gov.ua

Опубліковані в науковій літературі дані свідчать, що накопичені у великих об'ємах (до 10-13 тис. т на рік) на 13 працюючих КХЗ України коксохімічні відходи і напівпродукти використовуються ще недостатньо, що обумовлене як їхньою різноманітністю [1, 2], так і обмеженістю знань щодо їх поведінки в умовах термолізу, особливо в присутності твердого компонента - вугілля. В наших роботах, присвячених властивостям твердих продуктів з сумішей вугілля та рідких вуглецевмісних відходів (РВВ), встановлено і систематизовано дані про вихід та механічну міцність карбонізатів, з погляду на подальше використання їх як сировини для одержання адсорбентів [3]. При цьому майже відсутні знання про закономірності утворення і властивості рідких (смолистих) продуктів сумісного термолізу вугілля і коксохімічних відходів, які є другими за значенням продуктами процесу. Пропонована робота присвячена з'ясуванню означених питань і визначенню перспектив залучення відпадків коксохімії до одержання «вугільно-коксухімічної нафти» як нового вуглеводневого ресурсу – «побічного» при одержанні міцних прекурсорів вуглецевих сорбентів [3]. Для досліджень було обране т.з. «профіцитне» довгополум'яне вугілля (марка Д) та газове (марка Г) для порівняльних досліджень. З коксохімічних відпадків для досліджень було взято такі: (фуси (Ф) – суміш смоли з частинками вугілля, коксу та напівкоксу, унесені разом з газом з камер коксування, кисла смолка (КС) сульфатного відділення цехів уловлювання та ректифікації сирого бензолу, що складається з сульфатної кислоти (15-30 %), вуглеводнів та продуктів полімеризації легкокиплячих ненасичених сполук (15-30 %), сульфосполук (20-60 %) і води (10-20%), кубові залишки (КЗ) цеху ректифікації сирого бензолу – продукти полімеризації ненасичених сполук, та напівпродукти - кам'яновугільна смола (СКХЗ) та полімери (П) [1, 2].

Таблиця 1

Виходи продуктів термолізу вугілля і сумішей з відпадками та смолою

Температура термолізу, °С	Зразок	Вихід продуктів, %		
		Карбонізат	Смола термолізу	Газ
450	Д	64,5	16,1	6,8
	Д(Ф)	61,8	19,7	5,9
	Д(КС)	62,6	19,3	5,5
	Д(П)	57,1	24,8	5,5
	Д(КЗ)	50,6	31,4	5,4
	Д(СКХЗ)	58,7	23,6	5,1
700	Д	57,5	17,8	12,1
	Д(Ф)	55,9	20,7	10,8
	Д(КС)	55,6	20,7	11,1
	Д(П)	53,4	24,3	9,7
	Д(КЗ)	45,3	32,3	9,8
	Д(СКХЗ)	53,4	23,5	10,6

З табл. 1 видно, що при проведенні процесу піролізу (час ізотермічної витримки – 5 хв) вихід рідких продуктів з сумішей (Д(Х)) помітно або суттєво (як з суміші Д(КЗ) вищій,

ніж з одного вугілля. Так, з суміші вугілля Д(КЗ) можна отримати до 31 -32 % смоли, в той час, коли вміст добавки в суміші складав всього 15 % (вміст оптимізовано для одержання сумішей потрібної кондиції за показником Бринелля (спротив вдавлюванню (СВ) [3]. В порівнянні з піролізом вихідного вугілля $D_{\text{вих}}$ вихід смоли збільшився в 1,8 - 1,9 рази.

Видно, що температура піролізу 700°C дозволяє підвищити вихід смолянистих продуктів з усіх сумішей, а вихід карбонізату відповідно зменшується, що особливо суттєво для сумішей Д(П) і Д(КЗ). При цьому вихід карбонізату з суміші Д(КЗ) досягає тільки 45 %, що є мінімальним в порівнянні з іншими сумішами : 56 % (суміш Д(Ф)), 55,6 % (суміш Д(КС) і з вихідним вугіллям $D_{\text{вих}}$ (57,5 %). Порівняємо наведені дані з результатами термолізу сумішей відходів з газовим вугіллям (табл.2 і 3).

Таблиця 2

Вихід продуктів термолізу вугілля марки Г та його сумішей з відходами (450°C)

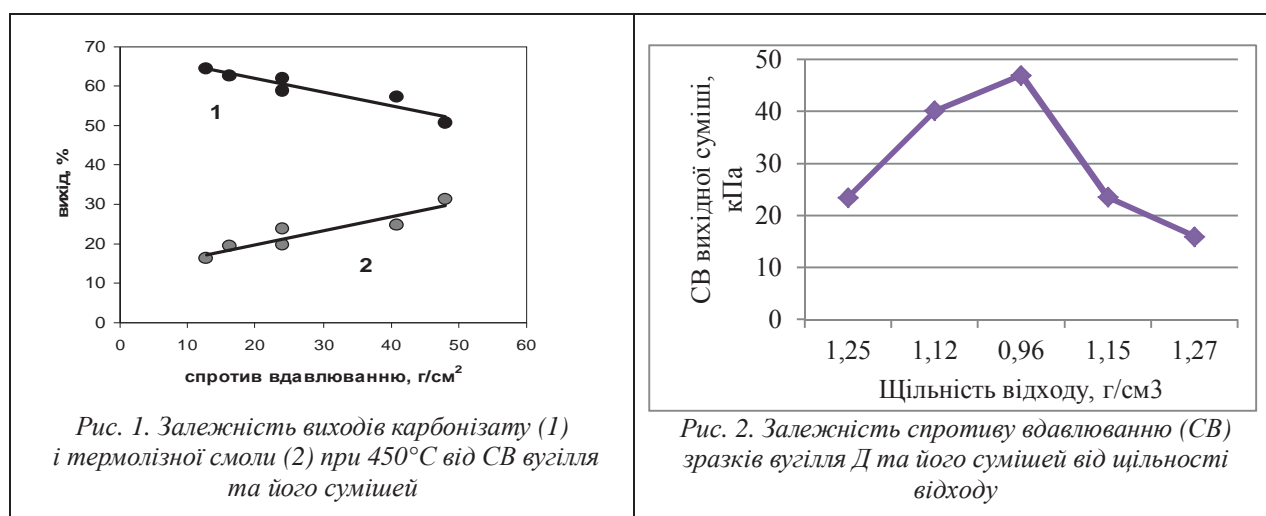
Зразок	Вихід продуктів, мас. %				Ступінь конверсії, %
	Вода	Смола	Тверді	Гази	
$\Gamma_{\text{вих}}$	2,5	16,9	74,5	6,1	24,5
Γ (КС)	2,6	26,9	67,5	3,0	33,5
Γ (СКХЗ)	2,6	26,6	67,8	3,0	32,2
Γ (Ф)	2,6	26,5	67,6	3,4	32,4
Γ (ПМ)	2,6	29,6	64,1	3,7	36,9
Γ (КЗ)	2,6	26,3	67,3	3,8	32,7

Таблиця 3

Вихід продуктів термолізу вугілля Г і його сумішей з відходами (700°C)

Зразок	Вихід продуктів, мас. %				Ступінь конверсії, %
	Вода	Смола	Тверді	Гази	
$\Gamma_{\text{вих}}$	2,6	19,6	68,1	10,7	31,9
Γ (КС)	2,6	27,4	63,0	7,0	37,0
Γ (СКХЗ)	2,6	27,3	63,2	6,9	36,8
Γ (Ф)	2,6	27,0	63,5	6,9	36,5
Γ (ПМ)	2,6	30,9	60,1	6,4	39,9
Γ (КЗ)	2,6	28,3	63,1	6,0	36,9

Для сумішей Д(Х) вихід смоли коливається у межах від 19 до 32%, а для сумішей Г(Х) від 26 до 31%, тобто, природа відходу в останньому випадку відіграє меншу роль. Для вихідного вугілля вихід смоли приблизно однаковий (у випадку Д це 16-18%, для Г – 17-20%). Залежність виходу смоли від властивостей вихідної сировини дана на рис. 1 і 2.



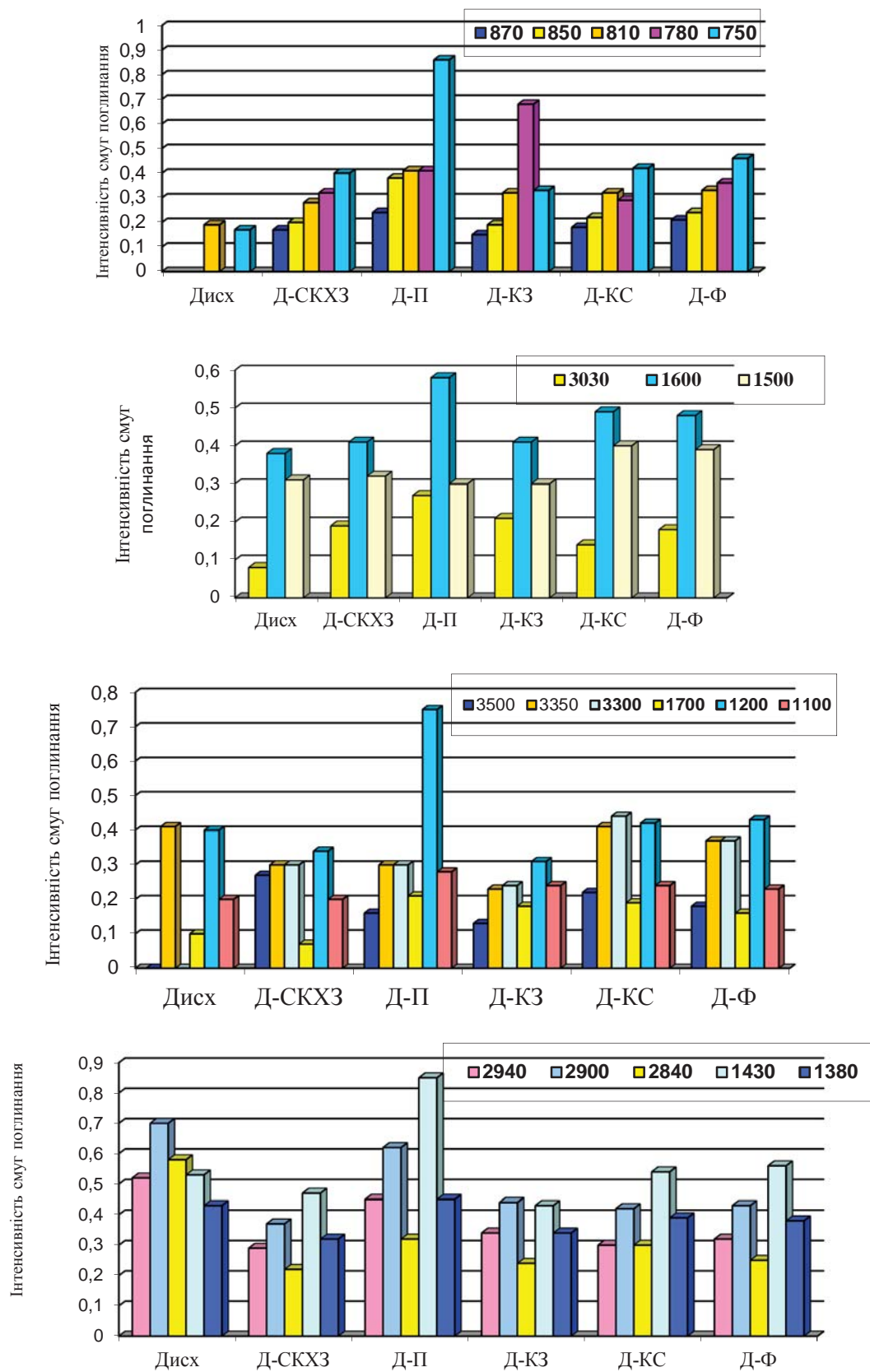


Рис. 3. Структурно-груповий аналіз ІЧ- спектрів смол термолізу (450 °С) вугілля Д і сумішей

За допомогою спектрометра Specord 75 одержано ІЧ-спектри досліджених смол (тонка плівка). Задля зручності аналізу спектри розбито на 5 областей (рис. 3) та виміряно

інтенсивності смуг. У спектрах смол присутні області поглинання, характерні для ароматичних сполук [4]. Це валентні коливання зв'язку С-Н ($\nu_{\text{арС-Н}}$ – 3100-3000 см^{-1}) і $\text{C}=\text{C}$ (1600-1500 см^{-1}) зв'язків. Найбільшою інтенсивністю смуг відзначається тут спектр смоли Д(П), інші смоли мають несуттєві відзнаки. Валентні коливання С-Н – зв'язків (при $\nu_{\text{алС-Н}}$ – 2940-2840 см^{-1}) та їх деформаційні коливання ($\nu_{\text{ал}}$ – 1460-1380 см^{-1}) в аліфатичних структурах – CH_3 ; – CH_2 -; – CH теж характерні для всіх видів смол, але найбільшою інтенсивністю ця область спектрів відзначається для смоли з суміші Д(П) та смоли з вихідного вугілля. Спектри інших смол в цій частині майже ідентичні. Поглинання в області хвильових чисел (х.ч.) при 870-750 см^{-1} , що обумовлені позаплощинними деформаційними коливаннями С-Н аренів, та ті, що характеризують ступінь заміщення в бензольному кільці, суттєво відрізняється у випадку смол сумішей від смоли вугілля. Склад вугільної смоли значно простіший (тільки 2 смуги при 850 і 750 см^{-1} проти 5 у всіх видах сумішевих смол). Серед останніх максимально інтенсивним поглинанням при 750 см^{-1} відзначається смола з Д(П), спектри смол з сумішей Д(СКХЗ), Д(КС), Д(Ф) у цій частині спектру дуже схожі між собою. Розглядаючи область спектрів $\nu = 3500$ - 3300 см^{-1} (валентні коливання гідроксильних груп та водневих зв'язків) паралельно з областю 1700-1100 см^{-1} (поглинання в структурних формах кисеньвмісних груп $\text{C}=\text{O}$, – $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, – OH спиртів тощо [4]), можемо констатувати, що спектри сумішевих смол відображають суттєво багатший набір сполук і структурних груп (всього 6 смуг), ніж спектр вугільної смоли (тільки 4 смуги). І знову максимальна інтенсивність смуги (при 1200 см^{-1}) притаманна смолі з суміші Д(П). Інтенсивність цієї групи смуг підвищена також в спектрах смол з Д(КС) та Д(Ф). Природно, що особливості смол з різних сумішей значною мірою можуть визначатися структурно-груповим складом сировини.

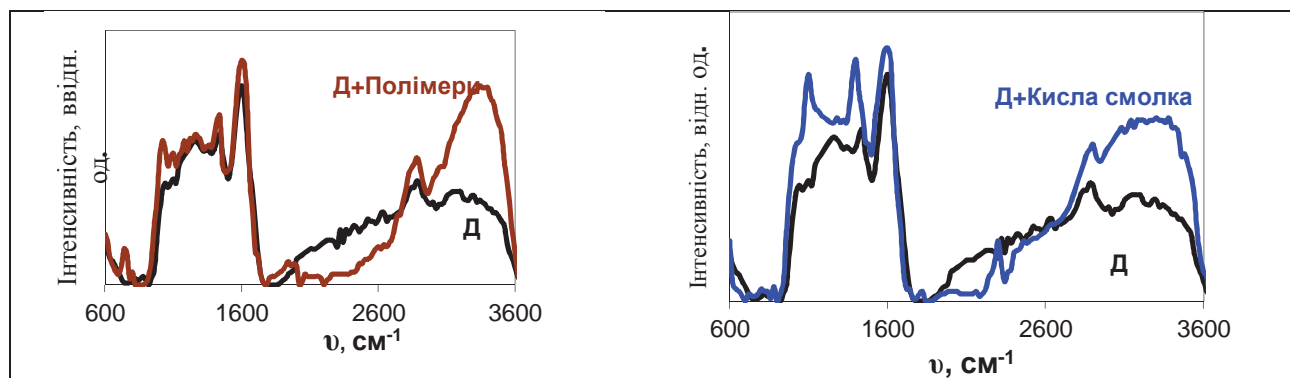


Рис. 4. ІЧ – спектри вугілля Д та його сумішей з полімерами і кислую смолкою

На рис. 4 подано ІЧ-спектри двох вихідних сумішей вугілля і коксохімічних РВВ. Вони свідчать про наявність хімічної взаємодії між компонентами суміші, оскільки ріст інтенсивності поглинання в певних областях спектрів значно перевищує адитивний внесок РВВ (15 %), який мав би місце за відсутності взаємодії компонентів. Крім того, вони пояснюють деякі структурно-хімічні особливості сумішевих смол.

Література

- [1] Лазорин, С. Н. Обезвреживание отходов коксохимических заводов / С. Н. Лазорин, Г. И. Папков, В. И. Литвиненко. – М. : Металлургия, 1977. – 238 с.
- [2] Борисенко А.Л., Близунова М.И., Голик Н.М. Отходы и побочные продукты коксохимического производства. Классификация, нормирование и направления квалифицированного использования. // УглеХимический журнал. – 1017. - №6. –с.38-49.
- [3] Процесс и продукты термоллиза угля Д с отходами коксохимических заводов / В.А. Кучеренко, В.А. Тамко, Т.Г. Шендрик, В.М. Шевкопляс // Вопросы химии и хим. технологии. 2017. № 4 (111). С. 56-63.
- [4] Орлов Д.С., Осипова Н.Н. ИК - спектры почвенных компонентов. М.: Изд-во МГУ.- 1988. – с.42-87.

ОТРИМАННЯ ДОМЕННОГО КОКСУ З МОДИФІКОВАНОЇ ТРАМБОВАНОЇ ШИХТИ

Олег Зеленський

*ДП «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)»,
61023, вул. Весніна 7, м. Харків, Україна, zelenskii.ukhin@gmail.com*

У роботі наведено результати досліджень щодо поліпшення якісних характеристик доменного коксу, отриманого з модифікованої трамбованої шихти в промислових умовах коксохімічного виробництва ПАТ «АМК». Модифікацію шихти здійснювали шляхом введення в неї тонкоподрібнених корундових матеріалів. Введення неспікливих додатків у певній концентрації (0,25 % мас.) дозволяє впливати на процеси, що протікають на стадії пластичного стану, для покращення міцності коксу.

Ключові слова: шихта, кокс, якість, присадки, електрокорунд, карборунд.

Для стабільної та ефективної роботи доменних печей потрібен кокс з високою термомеханічною міцністю (CSR) та низькою реакційною здатністю (CRI). Діапазон коливань цих показників, а також і інших характеристик якості коксу (вологість, зольність, вміст сірки, вихід летких речовин, гранулометричний склад, хімічний склад золи) повинен бути як найменшим [1]. Ці вимоги в рівній мірі поширюються на кокс як при роботі доменних печей без вдування пиловугільного палива (ПВТ), так і для доменних печей з технологією ПВТ. Різниця полягає лише в більш жорстких вимогах до рівня показників CRI і CSR коксу при роботі доменних печей з технологією ПВТ.

Тому, для досягнення необхідних показників якості доменного коксу, коксохімічні заводи повинні використовувати високоякісне коксівне вугілля з певним петрографічним, мінеральним складом і дуже низьким вмістом сірки. Велика частина коксівного вугілля, що добуваються в Україні, має великий вміст сірки і в середньому дозволяє отримувати кокс з показниками CRI і CSR в межах 40 % [2, 3].

Звідси виникає інтерес до проблеми цілеспрямованого впливу на процеси, що протікають на стадії пластичного стану вугілля при коксуванні, який обумовлений пошуками шляхів регулювання якості коксу і розширенням сировинної бази коксування в умовах дефіциту добре спікливого вугілля. Одним з рішень цієї проблеми може послужити вплив на властивості вугільних шихт шляхом введення в них різних додатків [4].

Відома ефективність використання наноматеріалів як об'ємно-модифікуючих присадок. Внаслідок їх застосування підвищуються показники твердих сплавів: зносостійкість, міцність, тріщиностійкість та ін. У якості модифікуючих додатків використовують нанопорошки Al_2O_3 , SiC, TiN, TiCN, WC та ін. [5]

Метою даної роботи було дослідження можливості підвищення якісних показників коксу за допомогою об'ємно-модифікуючих присадок (кристалічні α -модифікації оксиду алюмінію, карбідів кремнію і бору), шляхом модифікування його ізотропних ділянок в анізотропні на стадії пластичного стану.

Дослідження проводили у промислових умовах коксохімічного виробництва ПАТ «АМК» методом ящикних коксувань на коксовій батареї № 9 біс. Температура у контрольних вертикалах складала, °С: м.с. – 1350, к.с. – 1345. Період коксування: 23⁰⁰ год. Середньозважена температура коксу становила 1063 °С.

Габарити ящиків для коксування вугілля в трамбувати вигляді складають, мм: довжина – 406, ширина – 170, висота – 172. Загальна маса вугілля (шихти), що завантажується в ящик, становить 10 кг. Усередині ящики поділені суцільними

перегородками на секції. Це пов'язано з тим, щоб дотримати однаковий температурний режим при коксуванні різного вугілля.

В якості експериментальної шихти, тобто шихти для внесення присадок, була відібрана виробнича шихта заводу.

Марочний склад і якісні показники шихти для експериментальних коксувань наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика шихти для експериментального коксування

Збагачувальна фабрика, шахта	Марка	% у шихті	R ₀ , %	Пласто-метрія, мм		Технічний аналіз			I ₀
				X	Y	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	
Щедрухинська	Г	13	0,68	60	12	6,9	0,64	32,8	1,75
Beckley Low Volatile	–	6	1,55	13	10	7,4	0,84	16,6	0,99
Mountain Laurel	–	27	0,89	43	23	7,9	0,99	32,4	3,16
Комсомольська	Ж	11	1,05	43	17	7,6	0,90	29,2	
Київська (ш. Засядько)	Ж	15	1,08	16	31	7,6	1,58	27,5	4,19
Краснолиманская	Ж	7	0,89	42	19	7,7	2,24	31,3	5,22
Березовська	К-КО-КС	12	1,23	43	10	8,9	0,59	21,1	1,52
Щедрухинська + Березовський розріз	ОС	9	1,43	36	8	8,3	0,45	16,9	2,06
ВСЬОГО		100	–	–	–	–	–	–	–
Якісні показники шихти, %			1,04	39	18	7,8	1,01	27,6	2,50

Завантаження ящиків в печі бат. № 9 біс проводили за розробленою раніше методикою – укладали на «подушку» шихти в трамбувальній камері ТЗВМ на відстані ~ 1 м один від одного. Далі закривали двері трамбувальної камери і зверху ящиків виконували підсіпку шихти шаром ~ 500 мм, після чого починали трамбувати вугільний піріг.

У якості присадок до шихти для поліпшення якості коксу використовували кристалічні (α-модифікація) порошки оксиду алюмінію (корунд) і карбід кремнію з різним рівнем подрібнення. Присадки вносили в шихту в кількості 0,25-0,5 % (по масі) шляхом механічного перемішування присадки з навіскою шихти для ящиківого коксування (2,6 кг). Нумерація проб з різноманітними присадками приведена в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика об'ємно-модифікуючих присадок

№ проби	Вид присадки	Кількість присадки у пробі, % (мас.)	Рівень подрібнення присадки, мкм
1	Еталонна шихта (без присадок)	–	–
2	SiC в/м*	0,25	8-12
3	SiC в/м	0,5	8-12
4	SiC	0,25	125-150
5	SiC	0,5	125-150
6	B ₄ C	0,25	130-230
7	B ₄ C	0,5	130-230
8	Al ₂ O ₃ в/м	0,25	30-60
9	Al ₂ O ₃ в/м	0,5	30-60
10	Al ₂ O ₃	0,25	40-80
11	Al ₂ O ₃	0,5	40-80

* в/м – вібромелений

Технічний аналіз коксів, отриманих ящичними коксуваннями наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Технічний аналіз експериментальних коксів

№ проби	Бат. № 9 біс			
	W_t^r , %	A^d , %	V^{daf} , %	S_t^d , %
1	0,22	12,15	0,46	0,78
2	0,23	12,21	0,39	0,80
3	0,21	12,33	0,41	0,77
4	0,20	12,30	0,37	0,76
5	0,20	12,39	0,42	0,77
6	0,16	12,24	0,44	0,81
7	0,21	12,40	0,42	0,79
8	0,21	12,22	0,43	0,75
9	0,30	12,29	0,52	0,76
10	0,25	12,27	0,41	0,79
11	0,24	12,31	0,49	0,80

З табл. 3 видно, що внесення присадок до шихти до 0,5% (мас.) не впливає на рівень зольності коксу.

Вплив присадок на якісні показники реакційної здатності (CRI) і післяреакційної міцності (CSR) коксів, отриманих з трамбованої шихти, представлено на рис. 1. На даному рисунку показана зміна цих показників щодо еталонного коксу № 1 (без присадок).

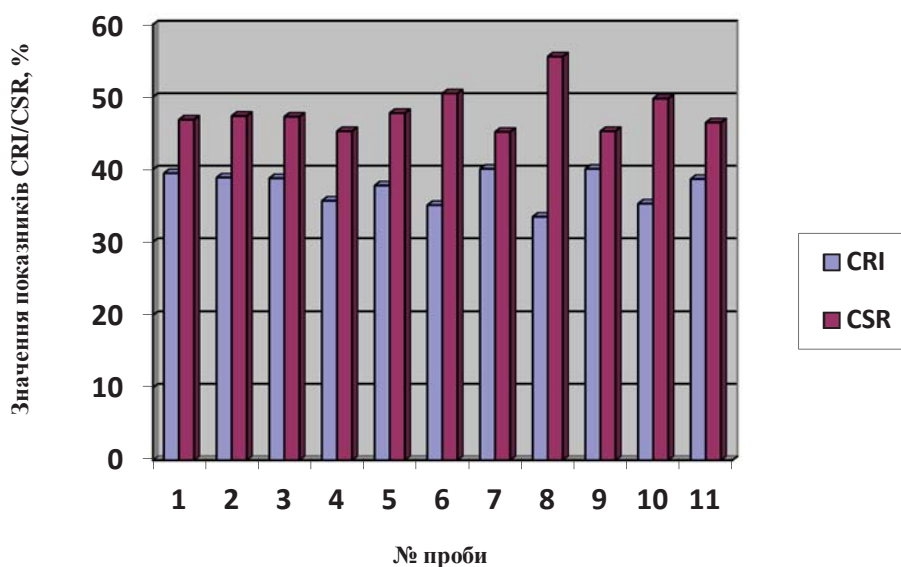


Рис. 1. Залежність впливу різних присадок на показники CRI/CSR коксів

З рис. 1 видно, що найкращі результати щодо поліпшення показників коксу CRI/CSR отримані за допомогою присадок № 6 (B_4C 0,25 %), № 8 (Al_2O_3 в/м 0,25 %) і № 10 (Al_2O_3 0,25 %). Додавання інших присадок показало або незначне погіршення показників CRI/CSR або на рівні значень еталонного коксу, в межах похибки визначення цих показників.

Поліпшення показників CRI / CSR коксу з присадками №№ 6, 8 і 10 підтверджується також деякими іншими аналізами фізико-хімічних властивостей коксу (структурною міцністю по Грязнову), як впливає з даних табл. 4.

Фізико-хімічні властивості коксу

№ проби	Бат. № 9 бис		
	Структурна міцність по Грязнову, %	Реакційна здатність по ГОСТ 7664, см ³ /г·с	Питомий електроопір, Ом·см
1	88,7	0,64	0,127
2	90,5	0,57	0,113
3	89,2	0,66	0,122
4	89,9	0,61	0,132
5	87,6	0,73	0,129
6	89,2	0,65	0,140
7	89,4	0,66	0,157
8	91,4	0,73	0,126
9	88,3	0,73	0,130
10	90,1	0,79	0,131
11	87,9	0,71	0,136

Таким чином, введення не спікливих додатків в певних концентраціях (в більшості випадків до 0,5 %) дозволяє впливати на процеси, що протікають на стадії пластичного стану для поліпшення характеристик міцності коксу.

В результаті проведених експериментів встановлено, що внесення певних видів об'ємно-модифікуючих присадок до шихти для коксування в кількості не більше 0,25 % за масою, головним чином, впливає на покращення показників CRI/CSR коксу, а саме:

збільшення показника CSR:

- на 3,6 % - присадка № 6 (B₄C 0,25 %);
- на 9,7 % - присадка № 8 (Al₂O₃ в/м 0,25 %);
- на 3,9 % - присадка № 10 (Al₂O₃ 0,25 %).

зменшення показника CRI:

- на 4,4 % - присадка № 6 (B₄C 0,25 %);
- на 6,0 % - присадка № 8 (Al₂O₃ в/м 0,25 %);
- на 4,2 % - присадка № 10 (Al₂O₃ 0,25 %).

На наш погляд, більш раціональним способом внесення присадок до шихти, буде установка живильника (по типу шнекового або ін.), що подає дозовану кількість присадки (0,25 %) на стрічковий конвеєр з шихтою. Живильник повинен бути встановлений на ділянці перед дробаркою остаточного дроблення шихти (< 3 мм). В такому випадку ця дробарка буде виконувати роль змішувача, тому що однією з умов отримання високоякісного коксу за допомогою присадок, є їх рівномірна ступінь змішування в усьому обсязі вугільної шихти.

Література

- [1] Золотухин Ю., Андрейчиков Н., Куколев Я.: Кокс и химия, 2009, 3, 25.
- [2] Рыщенко А., Шульга И., Мирошниченко Д., Шмалько В.: Углекимический журнал, 2009, 5–6, 17.
- [3] Давидзон О.: Автореф. дис. ... канд. техн. наук 05.17.07. – Харків: УХІН, 2008. – 20 с.
- [4] Зеленский О.: Углекимический журнал, 2013, 3, 21.
- [5] Рижонков Д., Левина В., Дзидзигури Э.: Наноматериалы: уч. пособие. БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва, 2008.

ПАРОВА ПЛАЗМА В ТЕХНОЛОГІЯХ ТЕРМОХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ВУГЛЕЦЕВМІСНИХ СЕРЕДОВИЩ

Леонід Холявченко, Сергій Опарін, Володимир Ємельяненко, Сергій Давидов
*Інститут геотехнічної механіки ім. Н.С. Полякова НАН України,
вул.Сімферопольська, 2А, Дніпро, 49000, oparinsa1977@gmail.com*

В роботі наведено результати досліджень параметрів термохімічних перетворень в газовий стан вуглецевмісних середовищ різної морфології, визначені фактори впливу на кількісні та якісні показники корисного продукту, продуктивність процесу, його енерговитрати та економічні показники, встановлено зони застосування пароплазмових перетворень в загальній теплоенергетиці та в виробництві синтетичного моторного палива.

Ключові слова : вуглецевмісне середовище, вугілля, пряме спалювання, парова плазма, газифікація, синтетичне моторне паливо.

В умовах енергетичної і економічної залежності України від умов постачання та цін на нафту та природний газ, де їх запаси практично вичерпані або ж видобуток обмежений геологією залягання, розробка джерел енергії альтернативних нафті та газу для нашої країни, має актуальний характер.

Найбільш близькою альтернативою нафти та газу є тверді вуглецевмісні середовища, зокрема, вугілля різного ступеня метаморфізму. При сучасних темпах споживання вугілля в Україні і в світі досить на 250-300 років при відносно стабільній його вартості. Перехід світової енергетики на альтернативні джерела енергії, в тому числі на вугілля, є невідворотним [1].

Проте, вугілля є «брудною» енергетичною сировиною, а традиційна технологія прямого його спалювання приречена на безліч недоліків, основними з яких є: викиди в довкілля токсичних та шкідливих речовин і газу, що перевищують встановлені норми; неминучий механічний "недопал" (10-20%) вуглецю; в необхідності облаштування систем золо- та шлаковідведення, дорогих і небезпечних місць захоронення мільйонів тонн твердих і рідких відходів; будівництві дорогих систем газоочищення від пилу, оксидів і токсичних сполук [2].

Очевидно, що на зміну технологіям прямого спалювання вугілля повинні прийти нові багатоцільові, безвідходні, енергозбережні, екологічно чисті технології. Відомі автотермічні технології попередньої підготовки твердого палива переведенням його в газовий стан і подальшого використання газу загальній теплоенергетиці, металургії та в виробництві синтетичного моторного палива (СМП) [3]. Але, дані технології побудовані на основі прямого спалювання частини палива, що перетворюється. Застосування технології прямого спалювання вносить в корисний продукт і в процес перетворень недоліки цієї технології. В такому випадку викидається 12-20% CO₂, а корисний продукт забруднюється відходами прямого спалювання вугілля. Не високі граничні температури (1,4 -1,8)·10³ К в реакційному просторі зумовлюють низькі швидкості реакційних процесів перетворення та ступінь перетворення вуглецю, недостатній рівень деструкції шкідливих і токсичних сполук, циклічність процесу. Технологія характеризується високим рівнем капвкладень та необхідністю виробництва окислюючого середовища – кисню високої очистки (до 95%). Ці недоліки є перешкодою на шляху широкого розповсюдження автотермічної технології [4]. Усунення їх можливе шляхом створення в реакційному просторі високотемпературних, керованих, локальних зон з високими параметрами робочих режимів. Найбільш повно цим

режимам відповідають розроблювальні технології третього покоління – аллотермічні, з застосуванням для запуску і підтримки реакційних процесів енергії парової плазми [5].

В цьому випадку може створюватись густина потоків енергії 10^3 - 10^4 Вт/см² та високотемпературні $(2-5) \cdot 10^3$ К зони, де якнайповніше проявляються каталітичні ефекти термоперетворень, а застосування парового середовища активізує їх окислювально-відновні процеси, підвищує калорійність корисного продукту, сприяє раціональному використанню початкової сировини і покращує екологічні показники. Пароплазмова газифікація дозволяє: довести ступінь переробки вуглецю в конденсованій фазі до 98-99%, знизити об'єми добування та переробки палива на 40-45%, уникнути процесів спеціального виробництва окисника (кисню), поєднуючи його виробництво з води в єдиному процесі; скоротити капітальні витрати, пов'язані з дорогим функціональним устаткуванням його виробництва [5, 6].

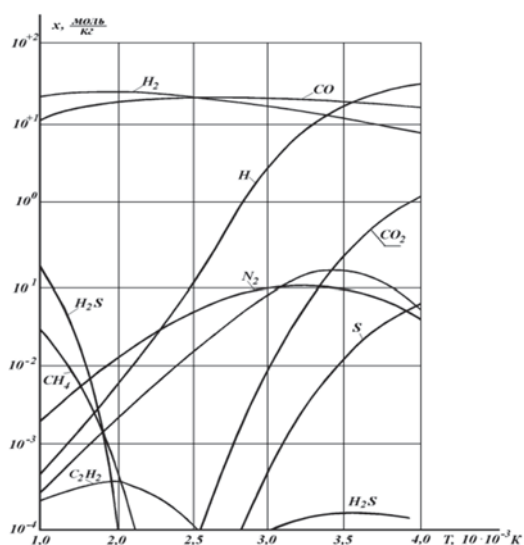


Рис. 1. Залежність виходу компонентів газової фази від температури в реакційному просторі при $\alpha=0,95$.

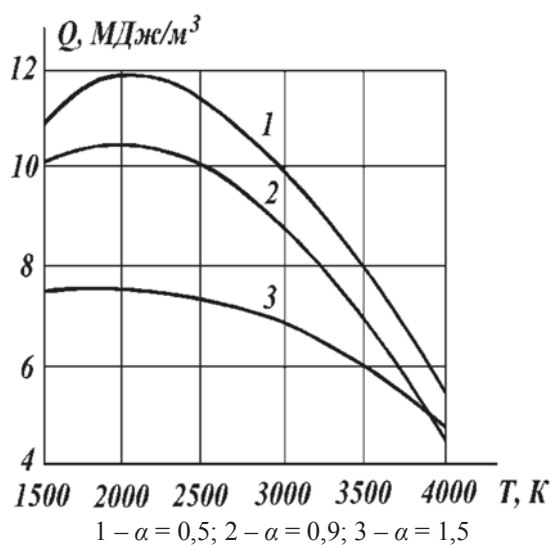


Рис. 2. Залежність калорійності газу від температури в реакційному просторі.

Експериментальними дослідженнями та термодинамічним моделюванням високотемпературних перетворень, виконаними авторами [5, 6], встановлено, що температура в реакційному просторі є основним чинником, що формує процес. Оптимальним є нагрів полідисперсних частинок до температури 1800-2000К, не залежно від їх розміру. В цьому випадку спостерігається максимальний вихід газової фази (рис. 1) а ступінь перетворення вуглецю досягає 100%. На якісні та кількісні показники газової фази впливає природа та якість окислюючого середовища. Встановлено, що парове середовище якнайповніше відповідає вимогам якості отриманого продукту, раціональному використанню сировини, екологічній безпеці. Так, вихід газової фази, при використанні парового окисника, збільшується на 45-46% в порівнянні з киснем, а калорійність в 2,5-3 рази в порівнянні з повітрям. При паровому окислюючому середовищі та оптимальній температурі, газова фаза на 96-99% складається з H_2 і CO (синтез-газу) (рис. 1), а калорійність її досягає максимального значення ($11,5$ - 12 МДж/м³) (рис. 2). Якісні показники газової фази та його калорійність залежать від коефіцієнта витрати окисника (α) (рис. 2). Для більшості типів вугілля, при оптимальній температурі, $\alpha = 0,9$ - $0,96$, що відповідає стехіометричному співвідношенню мас реагуючих компонентів. Воднево-окисне число

отриманого синтез-газу (H_2/CO) більше одиниці, що надзвичайно важливо при синтезі рідких вуглеводнів по методу Фишера-Тропша. Відхилення коефіцієнта витрати окисника від стехіометричного веде до значного погіршення якості кінцевого продукту. Таким чином, температура в реакційному просторі, витрата окисника, його природа і якість, є основними чинниками управління процесами термоперетворень вуглецевмісних середовищ.

В екологічному аспекті, шкідливі та баластні сполуки газової фази (CO_2 , NO , NO_2 , SO) в пароплазмових процесах не перевищують 1,0-2 моль/кг, що складає 0,5-1,5% від загальної маси газів. Температура в реакційному просторі, яка є більшою 1800К, забезпечує деструкцію будь-яких шкідливих і токсичних з'єднань, у тому числі і сірки, знижуючи викиди в довкілля до рівня нижче європейських стандартів. Таким чином, пароплазмова технологія, відрізняється універсальністю до початкового середовища та селективна по виходу кінцевого продукту, який при обґрунтованих режимах термохімічних перетворень, на 98-99% представлений синтез-газом, екологічною безпекою, низькою металоємністю устаткування і капвитратами та може стати основою подальшого розвитку технологій термоперетворень вуглецевмісних середовищ, у тому числі і твердих побутових відходів [7, 8].

Оцінка економічної ефективності використання пароплазмової технології виконана на базі вугілля марки АШ- 1, як найбільш поширеного в промисловій теплоенергетиці, з врахуванням результатів термодинамічного і фізичного моделювання процесів пароплазмової газифікації [5, 6].

Економічний аналіз заміщення технології прямого спалювання вугілля представлений на рис. 3 у вигляді зон економічної ефективності використання технології прямого спалювання (базова технологія) і технології пароплазмової газифікації (нова технологія). Встановлено, що в теплоенергетиці пароплазмова підготовка вугілля є ресурсозберігаючою та може дати економію в переробці первинного сировинного ресурсу на 40-45%. Зона економічної ефективності цієї технології залежить від ступені утилізації тепла синтезованої газової фази, динаміки цін на вугілля і електроенергію. Очевидно (рис. 3а), що зона економічної ефективності застосування "нової" технології розширюється зі збільшенням ціни на тверде паливо, ступені утилізації вторинного тепла та помітно знижується зі збільшенням ціни на електроенергію (рис. 3б).

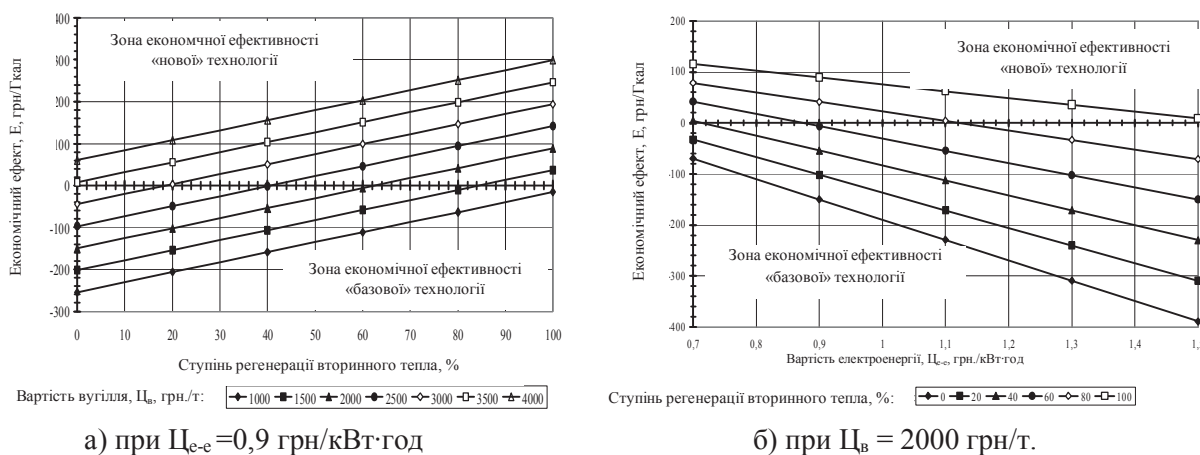


Рис. 3. Економічна ефективність заміщення технології прямого спалювання вугілля марки АШ1 технологією підготовки палива пароплазмовою газифікацією.

Авторами встановлені залежності (рис. 4) вартості синтетичного моторного палива СМП, приведеної до нафтового еквіваленту, від вартості початкової сировини. Встановлені зони економічної ефективності існуючих автотермічних технологій, застосованих передовими світовими компаніями для перетворення природного газу та аллотермічних пароплазмових процесів, для перетворення вугілля.

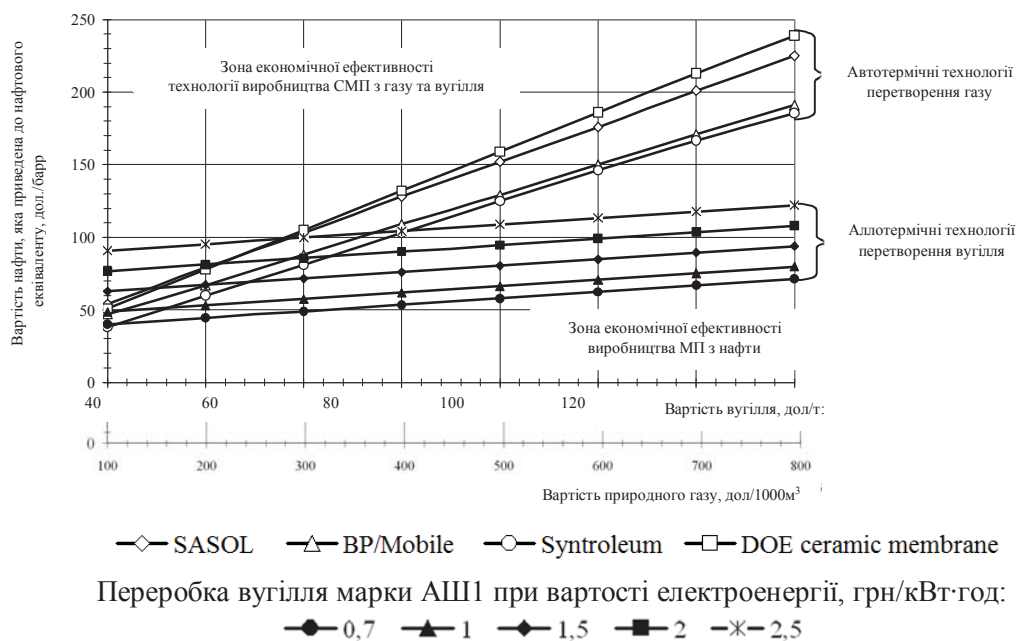


Рис. 4. Вартість СМП еквівалентної вартості нафти в залежності від вартості вихідної сировини та електроенергії.

Пароплазмова технологія більше залежить від ціни енергії, що вноситься із зовні. У діапазоні цін на вугілля 1000-1500 грн/т та електроенергію 0,7-1,3 грн/кВт·год, при вартості сирової нафти 45-50 дол./барр, вона залишається конкурентною на ринку СМП серед передових світових компаній (Sell, Syntroleum, SASOL та інш.). Подальше зростання цін на вихідну сировину різко обмежує зону економічної ефективності виробництва СМП базових компаній (рис. 2). Пароплазмова технологія менш чутлива до цього показника, що неминуче покращує перспективи її реалізації. Її економічна конкурентоспроможність, з підвищенням ціни на початкову сировину, тільки зростатиме.

Література:

- [1] Жуков М.Ф.: М.: Наука. 1990. 200с.
- [2] Тополев В.С.: Уголь Украины. №5. 2004. С. 3 – 11.
- [3] Вольчин І.А. та інш.: К.:ГНОЗИС, 2013.
- [4] Сняк Ю. В.: Проблемы прогнозирования. 2012. № 1. С.38-48.
- [5] Булат А.Ф.: Геотехническая механика. 2010. вып. 81. С.20-27.
- [6] Давыдов С.Л.: Геотехническая механика. 2012. вып. 98. С.10-18.
- [7] Ф. Рутберг: Балтийский горизонт . 2013. № 4 (12). С.6-9.
- [8] Карпенко Е.И., Мессерле В.Е. и др.: Новосибирск. Наука Сиб. изд. фирма РАН, 2000. 159с.

ТОВ «КСМ ПРОТЕК»

Шимушовський Ігор

*ТОВ «КСМ ПРОТЕК», смт. Клавдієво-Тарасове, Бородянський р-н, Київська обл,
e-mail: ishym@ukr.net*

Підприємство ТОВ «КСМ ПРОТЕК» було засновано у 2011 році та займає провідні позиції по виробництву мастильних матеріалів преміум якості в Україні.

ТОВ «КСМ ПРОТЕК» оснащено потужним виробничим комплексом, досвідченим науково-технічним центром, оперативним логістичним комплексом, а також сучасною випробувальною лабораторією, що контролює якість сировини та готової продукції. Інженерно-технічні та наукові співробітники підприємства мають багатий досвід роботи в хімічній і нафтохімічній галузях промисловості. Розробка і подальше виробництво мастильних матеріалів здійснюється за участю фахівців науково-дослідних центрів виробників сировинних компонентів, незалежних сертифікаційних центрів, випробувальних лабораторій Європейського Союзу, включаючи центри тестування виробників оригінального устаткування (ОЕМ), таких як Daimler, MAN, VOLVO і ін.

Завдяки міжнародному статусу, ТОВ «КСМ ПРОТЕК» має прямі контракти з постачальниками компонентів, з якими працюють більшість світових брендів. Таким чином у виробництві продукції використовуються високоочищені базові оливи мінеральної і синтетичної природи, а також присадки та пакети присадок, спеціально розроблені всесвітньо відомими виробниками. Компанія використовує базові оливи таких постачальників як Chevron Phillips Chemical (Бельгія), Neste Oil (Фінляндія) і присадки від Afton Chemical (США, Англія), Lubrizol (США, Франція), Infineum (США) і Evonik (Німеччина) та інших.

Широкий асортимент продукції ТМ PROTEC задовільнить жорсткі вимоги сучасних автопарків та потужного промислового обладнання. Просторі склади зберігають достатню кількість продукції для зручності наших клієнтів, а якщо споживач має спеціальне замовлення - компанія виготовляє такі оливи, пластичні мастила та охолоджуючі рідини у найкоротші строки.

Преміальна лінійка продукції ТМ PROTEC включає:

- моторні оливи та трансмісійні оливи для широкого спектру техніки, офіційно схвалені Mercedes-Benz, VOLVO, Cummins, MAN та іншими виробниками оригінального обладнання;
- гідравлічні масла лінійки Hydroil, що відповідають стандартам DIN 51524 (HLP, HVLP, HLPD), ISO 11158 (HM, HV);
- редукторні масла лінійки Highrate, що відповідають стандартам DIN 51517 (CLP), ISO 12925 (CKD);
- компресорні масла лінійки Compressor, що відповідають стандартам DIN 51506 (VDL);
- пластичні мастила універсальні та високотемпературні, що містять EP –присадки, а також оливи для аграрної, будівельної техніки, суднові оливи та інші.

ТОВ «КСМ ПРОТЕК» бере участь в програмах імпортозаміщення, пропонуючи аналоги імпортованих мастильних матеріалів і підтверджуючи їх еквівалентність

випробуваннями. А також перелік офіційних схвалень та допусків на продукцію ТМ PROTEC постійно збільшується.

Крім того, кваліфіковані фахівці ТОВ «КСМ ПРОТЕК» здійснюють технічну підтримку клієнтів і проводять консультації з усіх питань, пов'язаних з мастильними матеріалами. Підбираючи індивідуальний підхід до кожного клієнта, ми допоможемо в навчанні і підвищенні кваліфікації співробітників в області застосування нашої продукції.

Серед постійних клієнтів компанії - підприємства промисловості, транспорту, аграрної сфери, торгівлі України та інших країн, які обрали наші якісні мастильні матеріали для використання у власному обладнанні та зацікавлені у його безвідмовній та довгостроковій роботі.

ТОВ «КСМ ПРОТЕК» постачає продукцію таким відомим компаніям як ПАТ «Українська залізниця», ТОВ «МЕТІНВЕСТ ХОЛДИНГ», ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг», ПАТ «Укргазвидобування», ПАТ «УКРТРАНСГАЗ», ПАТ «Полтавський гірничо-збагачувальний комбінат».

ТОВ «КСМ ПРОТЕК» – Ваш надійний постачальник мастильних матеріалів!

NEW TEMPERATURE DEPENDENCE OF VAPOR PRESSURE (REFERENCE DATA)

Denis Iakovlev-Barsky^a, Vitaliy Gulyaev^a, Yuriy Sknar^b, Yevgeny Teslya^b

^a Dnipro State Technical University,

2, Dneprostroyevskaya St., Kamenskoye 51918, Ukraine; vgulyaev@dstu.dp.ua

^b Ukrainian State University of Chemical Technology,

8, Gagarina Ave., Dnipro 49000, Ukraine

Calculations of material and thermal balances of chemical-technological processes are the basis for the development of chemical equipment and technological processes optimal modes.

At the same time, information on the density, viscosity, mass and heat transfer, surface tension, diffusion, critical parameters, heat of change in the aggregate state (heats of evaporation, sublimation, melting) of individual substances and their mixtures is required.

The saturated vapor pressure, being a specific natural property of the substance, is related to its other properties. Therefore, all the physical properties listed above are calculated using the dependence of the saturated vapor pressure on temperature.

At present, hundreds and thousands of different substances are used in the coal-chemical, by-product coking, metallurgical, petrochemical industries, as well as in basic organic synthesis, for the production of inorganic substances, dyes, plastics, medicines, etc. They are used within the continuous temperature range from close to absolute zero to thousands of degrees and pressure range from a deep vacuum to hundreds of MPa.

In connection with this, the development of a quantitative method to calculate the vapor pressure dependence within a wide range of temperatures and pressures is an actual interindustry problem.

The experimentally determined vapor pressures are always in a certain interval and are always discrete, that is why it is necessary to have an equation giving a continuous description of the vapor pressure dependence on temperature within the entire interval P_j^H-T . A set of equations which differ by structure is proposed, an absolute majority of which describe the vapor pressure using polynomials of different degrees. Among them the Antoine equation was found to be the most useful. Nevertheless, in the theoretical and practical analysis of chemical-technological processes, the Antoine equation must be specified by introducing additional parameters or by narrowing the range of substances and P_j^H-T interval. In this paper, we attempt to establish the dependence of the vapor pressure on temperature using the parameters of the intermolecular interaction potentials in the form of the energy of the system deviated from the equilibrium of the intermolecular attraction and repulsion forces and the self-energy of the molecules.

It is suggested to use the value b_j to estimate the energy barrier that a molecule must overcome in order to exceed the forces of intermolecular attraction and "escape" from the liquid phase to the gaseous one. Moreover, let us assume that the molecules are distributed symmetrically (for example, normally) or asymmetrically (according to Maxwell) relative to some average value μ_j with dispersion σ_j^2 . Actually, the increase in temperature which

occurs due to an external or internal source of heat, increases the energy of the molecules; thus $\mu_{ji} = c_j \cdot t_u$, where c_j – the dimensionless coefficient.

It is obvious that with the increasing temperature the average self-energy of the molecules μ_j approaches the energy barrier b_j , and increases the number of molecules j that can pass from liquid to gaseous phase and, thereby, increase the rate of the direct process. The rate of the reverse process is determined by the achieved content of the j -substance in the gas phase, which is usually estimated by the actual partial pressure P_j .

At the constant temperature t_u ($u = 1, 2, \dots, n$), sufficient amount of liquid and sufficient contact time of the phases the value of P_j is increased and, as a consequence, the rate of the reverse process increases. When it becomes equal to the rate of the direct process, there is an equilibrium between the liquid and gaseous states of the j -substance to which the equilibrium partial pressure corresponds.

Thus it should be assumed that:

1. The partial pressure of saturated vapor, as the maximum possible content of the j -substance in the gas phase at a given temperature, reflects the degree of disequilibrium of the intermolecular forces of attraction and repulsion in the liquid, which itself depends on the size, composition, structure and properties of the substance molecules.

2. The ratio of the forces of intermolecular interaction and the molecules self-energy determines the temperature dependence P_{ju}^H and independence from the content of other substances in the gaseous phase.

On the basis of the above mentioned assumptions concerning the mechanism of vaporization, an integral expression is obtained:

$$\int_{t_1}^{t_n} \frac{b_j}{(b_j - c_j \cdot t)^2} \cdot dt = \int_{P_{j1}^H}^{P_{jn}^H} \frac{dP_j^H}{P_j^H}$$

The solution is the dependence:

$$P_j^H = P_{j0}^H \cdot e^{\frac{1}{b_j - c_j \cdot t}}$$

where P_{j0}^H is the vapor pressure of the j -substance achieved as the temperature rises to 0°C. A review of instrumental methods and published results showed that the Stall Tables remains the most complete and reliable source of actual data about the dependence of the vapor pressure on temperature.

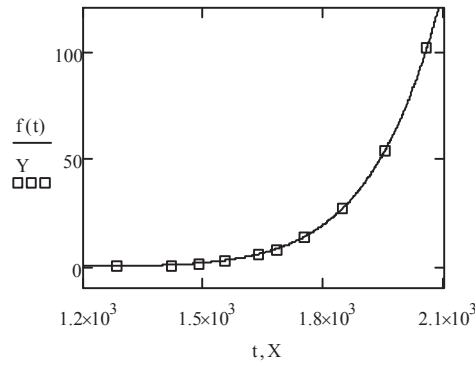
These results involve the temperature interval from the absolute zero to the critical points at which the vapor pressure curve breaks down and includes data on 336 inorganic and 1300 organic substances.

We processed this data and summarized them in two reference manuals, which differ in the completeness of the information.

Examples of this information presentation are given below.

1n Al Aluminium

	0	1
0	1.284E+003	1.333E-001
1	1.421E+003	6.667E-001
2	1.487E+003	1.333E+000
3	1.555E+003	2.666E+000
4	1.635E+003	5.332E+000
5	1.684E+003	7.998E+000
6	1.749E+003	1.333E+001
7	1.844E+003	2.666E+001
8	1.95E+003	5.332E+001
9	2.056E+003	1.01325E+002



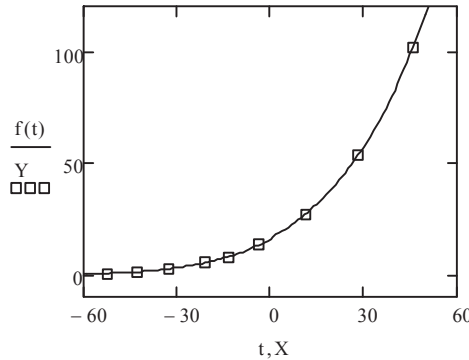
$$f(t) := a \cdot e^{\frac{t}{b-c \cdot t}}$$

$$S_{\text{max}} := \sqrt{\frac{S2}{n-3}}$$

$n = 1E+001$
 $S = 3.80628258E-001$
 $a = 2.035E-015$
 $b = 1.67663241E+001$
 $c = -1.78521256E-002$

2n AlB₃H₁₂ Aluminium borohydride

	0	1
0	-5.22E+001	6.667E-001
1	-4.29E+001	1.333E+000
2	-3.25E+001	2.666E+000
3	-2.09E+001	5.332E+000
4	-1.34E+001	7.998E+000
5	-3.9E+000	1.333E+001
6	1.12E+001	2.666E+001
7	2.81E+001	5.332E+001
8	4.59E+001	1.01325E+002



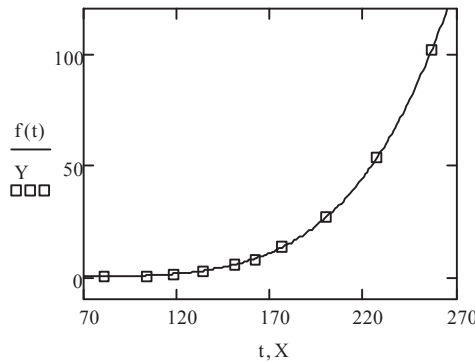
$$f(t) := a \cdot e^{\frac{t}{b-c \cdot t}}$$

$$S_{\text{max}} := \sqrt{\frac{S2}{n-3}}$$

$n = 9E+000$
 $S = 1.72503128E-001$
 $a = 1.615E+001$
 $b = 2.09625413E+001$
 $c = -8.78395353E-002$

3n AlBr₃ Aluminium bromide

	0	1
0	8.13E+001	1.333E-001
1	1.038E+002	6.667E-001
2	1.18E+002	1.333E+000
3	1.34E+002	2.666E+000
4	1.506E+002	5.332E+000
5	1.617E+002	7.998E+000
6	1.761E+002	1.333E+001
7	1.998E+002	2.666E+001
8	2.27E+002	5.332E+001
9	2.563E+002	1.01325E+002



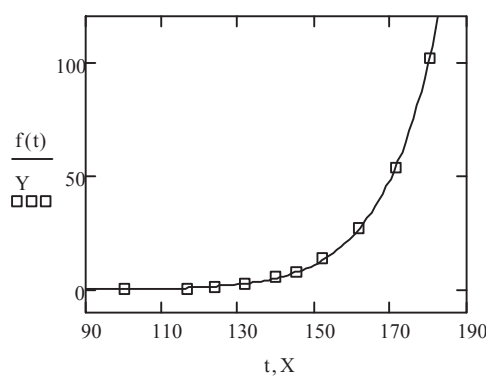
$$f(t) := a \cdot e^{\frac{t}{b-c \cdot t}}$$

$$S_{\text{max}} := \sqrt{\frac{S2}{n-3}}$$

$n = 1E+001$
 $S = 1.88367485E-001$
 $a = 1.13575E-004$
 $b = 7.16569193E+000$
 $c = -4.50259423E-002$

4n AlCl₃ Aluminium chloride

	0	1
0	1E+002	1.333E-001
1	1.164E+002	6.667E-001
2	1.238E+002	1.333E+000
3	1.318E+002	2.666E+000
4	1.399E+002	5.332E+000
5	1.454E+002	7.998E+000
6	1.52E+002	1.333E+001
7	1.618E+002	2.666E+001
8	1.716E+002	5.332E+001
9	1.802E+002	1.01325E+002



$$f(t) := a \cdot e^{\frac{t}{b-c \cdot t}}$$

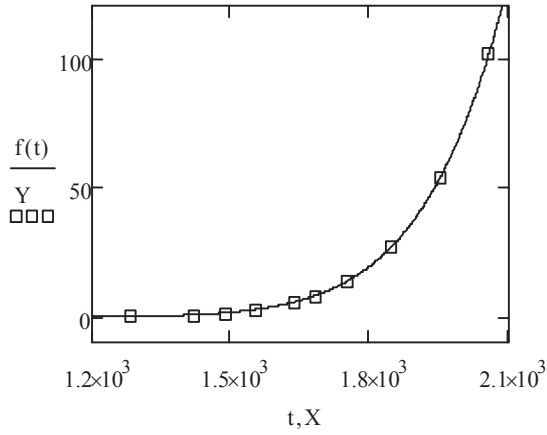
$$S_{\text{max}} := \sqrt{\frac{S2}{n-3}}$$

$n = 1E+001$
 $S = 3.63350841E-001$
 $a = 5.6943E-006$
 $b = 8.21210709E+000$
 $c = -1.4337498E-002$

In Al Aluminium

$$f(t) := a \cdot e^{\frac{t}{b-c \cdot t}}$$

t := -273 .. 2350



$$S_m := \sqrt{\frac{S2}{n-3}}$$

n = 1E+001

S = 3.80628258E-001

a = 2.035E-015

b = 1.67663241E+001

c = -1.78521256E-002

a1 = 1.65E-015

b1 = 1.39719367E+001

c1 = -1.27515183E-002

a2 = 2.75E-015

b2 = 2.32865612E+001

c2 = -2.12525304E-002

augment(Y, YR, $\overrightarrow{|Y - YR|}$) =

	0	1	2
0	1.333E-001	2.284811E-001	9.51811E-002
1	6.667E-001	9.02393961E-001	2.35693961E-001
2	1.333E+000	1.65476901E+000	3.21769014E-001
3	2.666E+000	2.98869675E+000	3.22696751E-001
4	5.332E+000	5.75662514E+000	4.24625143E-001
5	7.998E+000	8.43263267E+000	4.34632665E-001
6	1.333E+001	1.3695212E+001	3.65211973E-001
7	2.666E+001	2.67104719E+001	5.04718723E-002
8	5.332E+001	5.34399742E+001	1.1997424E-001
9	1.01325E+002	1.01796521E+002	4.71521412E-001

$$\sum_{i=0}^{n-1} (Y_i - YR_i)^2 = 1.0141451E+000$$

$$\max(\overrightarrow{|Y - f(X)|}) = 4.71521412E-001$$

ABOUT ONE PARTIAL SIMILARITY CRITERION OF CHEMICAL TECHNOLOGICAL PROCESS

Vadim Barsky, Alexander Kravchenko, Gennady Vlasov

*Ukrainian State University of Chemical Technology,
8, Gagarina Ave., Dnipro 49000, Ukraine; prkr_udhtu224@ukr.net*

To date, despite the abundance of works in the field of modeling on similarity criteria, the investigation of the chemical technology processes (CTP) are limited by theory. The practical results are used only in those particular cases when the phenomena of flow continuity, transfer of momentum, mass and energy are of decisive importance [1-6].

Attempts to incorporate the similarity criterion into the number of “physical criteria” for the chemical and physico-chemical transformations are summarized in the investigations of Damkeher [7] and Diakonov [8, 9].

The reason is that the problem of creating a model that satisfies an already large set of similarity criteria for the geometric parameters of the model and the object, the transfer of momentum, mass and energy, becomes practically insoluble when considering more requirements of chemical similarity¹.

Moreover, the problem is complicated by the statement about the principle impossibility of processes similarity with chemical transformations taking place in reactors of different sizes. The following considerations served as the basis for this.

1. The reaction rate $r = k \cdot \Delta C$ exponentially depends on temperature, since the rate constant of the Arrhenius reaction is:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

2. Chemical and physico-chemical transformations taking place during CTP are accompanied by the release or absorption of heat (thermal effect).

3. The temperature of the reaction mixture is determined by the ratio heat of the chemical reaction : heat which is exchanged between the reaction volume and external environment.

Hence, the concentration and temperature fields in the reactor volume are determined by this ratio, which should be considered as a similarity criterion for the processes with chemical reactions and physico-chemical transformations taking place in the object and in the model.

Let CHT proceeds in a spherical reactor with the volume V_0 and radius R_0 , which is bounded by a surface with area S_0 .

Assuming that the reaction occurs simultaneously at all points of the volume V_0 , it is asserted [4] that the reaction heat $(Q_r)_0$ is proportional to V_0 .

If we consider the surface of the sphere as the heat exchange surface of the reaction volume with the external environment, then the heat of heat exchange $(Q_h)_0$ is proportional to the area S_0 .

Following the geometric similarity, we take the reactor model in the form of a sphere with the radius $R_m \ll R_0$ with the volume V_m and area S_m .

Realizing the same reaction in the model reactor, we expect that the heat $(Q_r)_0$ is proportional to V_m , and the heat of heat exchange $(Q_h)_0$ is proportional to S_m .

¹ It is assumed that a complete similarity of the model and the object may be achieved only if the similarity conditions are simultaneously satisfied by the criteria of geometric, hydrodynamic, mass-exchange, thermal and chemical similarity.

Now, we can take the ratio (1) as a similarity criterion for the CHP occurring in the model and industrial reactors

$$\frac{Q_r}{Q_m} = idem \quad (1)$$

$$\frac{(Q_r)_m}{(Q_m)_m} = \frac{(Q_r)_0}{(Q_m)_0} \quad (2)$$

Then, taking into account the regulations about proportionality of the heats to the reactor volume and surface, the equation (2) can be rewritten as:

$$\frac{V_m}{S_m} = \frac{V_0}{S_0} \quad (3)$$

Since the sphere volume is

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (3.1)$$

and its surface is

$$S = 4 \pi R^2 \quad (3.2)$$

it follows from (3) that

$$R_m = R_0 \quad (4)$$

As can be seen, this equality contradicts the necessary condition that ensures the economy of the model:

$$R_m \ll R_0 \quad (5)$$

On this basis, we conclude that condition (1) leading to equation (4) can not be fulfilled, so for CTP in the model and in the object (reactor) the equation (6) is always valid:

$$\frac{Q_r}{Q_m} \neq idem \quad (6)$$

Despite the obviousness of the statement about proportionality of heats to the reactor volume and surface, during the transformation of (2) into (3) we observe the loss of the similarity criterion main property – its dimensionlessness: in contrast to the dimensionless values in (2), the values in (3) have a length unit.

This is already enough to prove the fallacy of expression (6) and, hence, the assertion about impossibility of “chemical” similarity of the model and the object.

Returning again to (2), let us note that the introduction of volume and area values into this equation must be carried out taking into account dimensional constants α_r and α_h which establish an equivalence between heat and length units:

$$Q_r = \alpha_r \cdot V \quad (7.1)$$

$$Q_h = \alpha_h \cdot V \quad (7.2)$$

where α_r – specific heat (specific thermal effect) of the chemical reaction, J/m³; α_h – specific heat of heat exchange, J/m².

When substituting (7.1) and (7.2) in (2) we obtain the condition of “chemical” similarity as:

$$\frac{\alpha_r^m \cdot V_m}{\alpha_h^m \cdot S_h} = \frac{\alpha_r^0 \cdot V_0}{\alpha_h^0 \cdot S_0} \quad (8)$$

After substitution of (3.1) and (3.2) in (8) and cancellation of dimensionless units we obtain:

$$\frac{\alpha_r^m}{\alpha_h^m} \cdot R_m = \frac{\alpha_r^0}{\alpha_h^0} \cdot R_0 \quad (9)$$

Thus, the processes with “chemical” thermal effects occurring in the object and in the model can be simulated, and they can be investigated by the methods of similarity theory.

For example, from (9) we can determine the size of a traductive model for investigating the object similar to the processes occurring in it:

$$R_m = \frac{\alpha_r^m}{\alpha_h^m} \cdot \frac{\alpha_r^0}{\alpha_h^0} \cdot R_0 \quad (10)$$

Hereinafter we take into account that

$$Q_h^m = \frac{\lambda^m}{\delta^m} (t_r^m - t_{ex}^m) \cdot S_h^m \cdot \tau_h^m \quad (11)$$

where λ^m –coefficient of heat transfer, $\frac{J}{m \cdot s \cdot \text{degree}}$; δ^m – wall thickness of the model reactor, m; t_r^m and t_{ex}^m – temperature of the reactor wall from the side of reaction mixture and outside temperature, respectively, degree; τ_h^m – time of heat exchange, s.

So, the dimensionality of this equation is $\frac{J}{m \cdot s \cdot \text{degree}} \cdot \frac{1}{m} \cdot \text{degree} \cdot m^2 \cdot s = J$. Hence, $[\alpha_h^m] = J/m^2$, that corresponds to the equation (7.2).

$$\alpha_h^m = \frac{\lambda^m}{\delta^m} (t_r^m - t_{ex}^m) \cdot \tau_h^m \quad (12)$$

When substituting (12) in (11) we obtain:

$$R_m = \frac{\alpha_r^m}{\alpha_h^m} \cdot \frac{R_0}{\alpha_h^0} \cdot \frac{\lambda^m}{\delta^m} (t_r^m - t_{ex}^m) \cdot \tau_h^m \quad (13)$$

From (13) we find:

$$t_{ex}^m = t_r^m - \frac{\alpha_r^m \cdot \alpha_h^0}{\alpha_r^0} \cdot \frac{\delta^m}{\lambda^m \cdot \tau_h^m} \cdot \frac{R_m}{R_0} \quad (14)$$

It can be seen that the similarity of the model to the object by the criterion Q_r/Q_h is achieved by creating the temperature of the external environment, as well as by fitting the thickness of the reactor wall and the construction (multilayer construction) of the model wall.

References

- [1] Kasatkin A.: Osnovnye Processy i Apparaty Khimicheskoi Technologii. Khimia, Moskva 1973.
- [2] Guhman A.: Vvedenie v Teoriyu Podobia. Vysshaya shkola, Moskva 1973.
- [3] Romankov P., Kurochkina M.: Hydrodinamicheskie Processy Khimicheskoi Technologii. Khimia, Moskva 1974.
- [4] Zagheim A.: Vvedenie v Modelirovanie Khimiko-Technologicheskikh Processov. Khimia, Moskva 1988.
- [5] Planovskiy A., Nikolaev P.: Processy i Apparaty Khimicheskoi i Neftekhimicheskoi Technologii. Khimia, Moskva 1987.
- [6] Kohan V.: Teoreticheskie Osnovy Tipovykh Processiv Khimicheskoi Technologii. Khimia, Leningrad 1977.
- [7] Damkehler G.: Chem. Fabrik, 1939, Bd. 43, 44.
- [8] Diakonov G.: Modelirovanie Processov Physico-Khimicheskikh Prevrasheniy. Izd-vo ANSSSR, Moskva 1951.
- [9] Diakonov G.: Voprosy Teorii Podobia v Oblasti Physico-Khimicheskikh Processov. Izd-vo ANSSSR, Moskva-Leningrad 1956.

ONCE MORE ABOUT CRITERIA OF CHEMICAL SIMILARITY

Vadim Barsky, Alexander Kravchenko, Gennady Vlasov

Ukrainian State University of Chemical Technology,

8, Gagarina Ave., Dnipro 49000, Ukraine; prkr_udhtu224@ukr.net

To evaluate the possibility of results transfer from a model to a real chemical-technological object, it is necessary to establish a similarity of chemical technological processes (CTP) in them, taking into account the geometric and hydrodynamic parameters, the characteristics of mass and heat transfer and chemical reactions.

When investigating equations that should be structurally identical for similar processes, a mathematical modelling results in the construction of generalized variables (similarity criteria) having equal numerical values at similar points of the object and its model.

This allows us to introduce into the model the complexes of the values instead of the original ones. The interaction of different values is reflected in the complex structure [1, p. 27].

Damkeholder [2] derived from the differential equations of mass and heat transfer the criteria of “chemical” similarity, considering the rate and the heat of the reaction as internal sources of matter and heat.

At the same time, it is obvious that the “chemical” similarity should be based on the nature of the changes of the quantities of matter and heat in time and space, depending on the process conditions, including the temperature, pressure and composition of the reaction mixture.

In this connection, when deriving the criteria of “chemical” similarity, we use the kinetic equation of the form:

$$r_j = k_1 \Delta C_1 - k_2 \Delta C_2 \quad (1)$$

where k_1 and k_2 – rate constants; ΔC_1 and ΔC_2 – the driving forces of direct and reverse reactions (driving forces are determined according to the law of active masses by product of power functions of interacting substances concentrations).

Assuming that the processes of mass transfer in the model and in the object are similar, for their description we use the equations:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho'_j}{\partial \tau'} + \left[\frac{\partial(\rho'_j \cdot \omega'_x)}{\partial x'} + \frac{\partial(\rho'_j \cdot \omega'_y)}{\partial y'} + \frac{\partial(\rho'_j \cdot \omega'_z)}{\partial z'} \right] = \\ = D \left(\frac{\partial^2 \rho'_j}{\partial (x')^2} + \frac{\partial^2 \rho'_j}{\partial (y')^2} + \frac{\partial^2 \rho'_j}{\partial (z')^2} \right) + k'_1 \cdot \Delta C'_1 - k'_2 \cdot \Delta C'_2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho''_j}{\partial \tau''} + \left[\frac{\partial(\rho''_j \cdot \omega''_x)}{\partial x''} + \frac{\partial(\rho''_j \cdot \omega''_y)}{\partial y''} + \frac{\partial(\rho''_j \cdot \omega''_z)}{\partial z''} \right] = \\ = D \left(\frac{\partial^2 \rho''_j}{\partial (x'')^2} + \frac{\partial^2 \rho''_j}{\partial (y'')^2} + \frac{\partial^2 \rho''_j}{\partial (z'')^2} \right) + k''_1 \cdot \Delta C''_1 - k''_2 \cdot \Delta C''_2 \end{aligned} \quad (3)$$

The flow characteristics in the object are expressed through the flow characteristics in the model:

$$\begin{aligned} \rho''_j &= \Theta_\rho \cdot \rho'_j; & \tau'' &= \Theta_\tau \cdot \tau'; & x'' &= \Theta_l \cdot x'; & y'' &= \Theta_l \cdot y'; & z'' &= \Theta_l \cdot z'; \\ \omega''_x &= \Theta_\omega \cdot \omega'_x; & \omega''_y &= \Theta_\omega \cdot \omega'_y; & \omega''_z &= \Theta_\omega \cdot \omega'_z; \end{aligned}$$

$$r_j'' = \Theta_r \cdot r_j'; \quad D'' = \Theta_D \cdot D'; \quad k_1'' = \Theta_{k_1} \cdot k_1'; \quad \Delta C_1'' = \Theta_{\Delta C_1} \cdot \Delta C_1';$$

$$k_2'' = \Theta_{k_2} \cdot k_2'; \quad \Delta C_2'' = \Theta_{\Delta C_2} \cdot \Delta C_2'.$$

Let us substitute these expressions into (3):

$$\frac{\Theta_\rho}{\Theta_\tau} \cdot \frac{\partial \rho_j'}{\partial \tau'} + \frac{\Theta_{\rho_j} \cdot \Theta_\omega}{\Theta_l} \cdot \left[\frac{\partial(\rho_j' \cdot \omega_x')}{\partial x'} + \frac{\partial(\rho_j' \cdot \omega_y')}{\partial y'} + \frac{\partial(\rho_j' \cdot \omega_z')}{\partial z'} \right] =$$

$$= \frac{\Theta_D \cdot \Theta_\rho}{\Theta_l^2} \cdot \left[\frac{\partial^2 \rho_j'}{\partial (x')^2} + \frac{\partial^2 \rho_j'}{\partial (y')^2} + \frac{\partial^2 \rho_j'}{\partial (z')^2} \right] + \Theta_{k_1} \cdot \Theta_{\Delta C_1} \cdot k_1' \cdot \Delta C_1' - \Theta_{k_2} \cdot \Theta_{\Delta C_2} \cdot k_2' \cdot \Delta C_2'$$
(4)

In order that the equations (2) and (3) be identical (the processes of mass transfer for the model and the object are similar), the ratio of the similarity constants must be equal. We write this equality, numbering its members:

$$\left(\frac{\Theta_\rho}{\Theta_\tau} \right) = \left(\frac{\Theta_\rho \cdot \Theta_\omega}{\Theta_l} \right) = \left(\frac{\Theta_D \cdot \Theta_\rho}{\Theta_l^2} \right) = \left(\Theta_{k_1} \cdot \Theta_{\Delta C_1} \right) = \left(\Theta_{k_2} \cdot \Theta_{\Delta C_2} \right)$$

I
II
III
IV
V

(5)

We divide in turn the elements of (5) by each other and obtain the following ratios of similarity constants:

$$\text{by I:} \quad 1 = \frac{\Theta_\omega \cdot \Theta_\tau}{\Theta_l} = \frac{\Theta_D \cdot \Theta_\tau}{\Theta_l^2} = \frac{\Theta_{k_1} \cdot \Theta_{\Delta C_1} \cdot \Theta_\tau}{\Theta_\rho} = \frac{\Theta_{k_2} \cdot \Theta_{\Delta C_2} \cdot \Theta_\tau}{\Theta_\rho}$$

$$\text{by II:} \quad \frac{\Theta_l}{\Theta_\tau \cdot \Theta_\omega} = 1 = \frac{\Theta_D}{\Theta_l \cdot \Theta_\omega} = \frac{\Theta_{k_1} \cdot \Theta_{\Delta C_1} \cdot \Theta_l}{\Theta_\rho \cdot \Theta_\omega} = \frac{\Theta_{k_2} \cdot \Theta_{\Delta C_2} \cdot \Theta_l}{\Theta_\rho \cdot \Theta_\omega}$$

$$\text{by III:} \quad \frac{\Theta_l^2}{\Theta_\tau \cdot \Theta_D} = \frac{\Theta_\omega \cdot \Theta_l}{\Theta_D} = 1 = \frac{\Theta_{k_1} \cdot \Theta_{\Delta C_1} \cdot \Theta_l^2}{\Theta_D \cdot \Theta_\rho} = \frac{\Theta_{k_2} \cdot \Theta_{\Delta C_2} \cdot \Theta_l^2}{\Theta_D \cdot \Theta_\rho}$$

$$\text{by IV:} \quad \frac{\Theta_\rho}{\Theta_\tau \cdot \Theta_r} = \frac{\Theta_\omega \cdot \Theta_\rho}{\Theta_l \cdot \Theta_r} = \frac{\Theta_D \cdot \Theta_\rho}{\Theta_l^2 \cdot \Theta_r} = 1 = \frac{\Theta_{k_2} \cdot \Theta_{\Delta C_2}}{\Theta_{k_1} \cdot \Theta_{\Delta C_1}}$$

$$\text{by V:} \quad \frac{\Theta_\rho}{\Theta_{k_2} \cdot \Theta_{\Delta C_2} \cdot \Theta_\tau} = \frac{\Theta_\rho \cdot \Theta_\omega}{\Theta_{k_2} \cdot \Theta_{\Delta C_2} \cdot \Theta_l} = \frac{\Theta_D \cdot \Theta_\rho}{\Theta_{k_2} \cdot \Theta_{\Delta C_2} \cdot \Theta_l^2} = \frac{\Theta_{k_1} \cdot \Theta_{\Delta C_1}}{\Theta_{k_2} \cdot \Theta_{\Delta C_2}} = 1$$

Since the ratios of similarity constants located on different sides of the diagonal consisting of ones are always mirror reflections of each other, we consider only ten of twenty complexes. After elimination of interdependent values only independent similarity criteria of mass transfer in the model and in the object remain:

– homochronicity	$\frac{\omega \cdot \tau}{l} = Ho$
– diffusive Fourier	$\frac{D \cdot \tau}{l^2} = Fo_D$
– diffusive Peklet	$\frac{\omega \cdot l}{D} = Pe_D$
– chemical kinetic	$\frac{k_1 \cdot \Delta C_1 \cdot l}{\omega \cdot \rho} = CK$
chemical non-equilibrium	$\frac{k_2 \cdot \Delta C_2}{k_1 \cdot \Delta C_1} = CNE$

We consider that the thermal processes are similar, if they are described by the same differential equation.

In this connection, the similarity criteria for two thermal processes are derived from the Fourier-Kirchhoff equation, the same as the hydrodynamic similarity criteria are derived from the equations of medium continuity and the Navier-Stokes motion.

After dividing all elements of the heat transfer equation by $\rho C_p dV$, we receive the equation (7):

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \tau} + \left(\omega_x \frac{\partial T}{\partial x} + \omega_y \frac{\partial T}{\partial y} + \omega_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \\ = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{q_1}{\rho \cdot C_p} \cdot k_1 \Delta C_1 - \frac{q_2}{\rho \cdot C_p} \cdot k_2 \Delta C_2 \end{aligned} \quad (7)$$

where q_1 and q_2 – specific heat of direct and reverse reactions, respectively, J/kg.

One can see that all terms of the equation (7) have the same units and reflect the rate of temperature change due to heat transfer in the reaction flow, the interaction of the components of which is accompanied by a reaction heat.

For the flows satisfying the heat similarity condition, the equation (7) can be represented as followings:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T'}{\partial \tau'} + \left(\omega'_x \frac{\partial T'}{\partial x'} + \omega'_y \frac{\partial T'}{\partial y'} + \omega'_z \frac{\partial T'}{\partial z'} \right) = \\ = a' \left(\frac{\partial^2 T'}{\partial (x')^2} + \frac{\partial^2 T'}{\partial (y')^2} + \frac{\partial^2 T'}{\partial (z')^2} \right) + \frac{q'_1}{\rho' \cdot C'_p} \cdot k'_1 \Delta C'_1 - \frac{q'_2}{\rho' \cdot C'_p} \cdot k'_2 \Delta C'_2 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T''}{\partial \tau''} + \left(\omega''_x \frac{\partial T''}{\partial x''} + \omega''_y \frac{\partial T''}{\partial y''} + \omega''_z \frac{\partial T''}{\partial z''} \right) = \\ = a'' \left(\frac{\partial^2 T''}{\partial (x'')^2} + \frac{\partial^2 T''}{\partial (y'')^2} + \frac{\partial^2 T''}{\partial (z'')^2} \right) + \frac{q''_1}{\rho'' \cdot C''_p} \cdot k''_1 \Delta C''_1 - \frac{q''_2}{\rho'' \cdot C''_p} \cdot k''_2 \Delta C''_2 \end{aligned} \quad (9)$$

Having determined the similarity constants by expressions:

$$\begin{aligned} \frac{\tau''}{\tau'} = \Theta_\tau, \quad \frac{T''}{T'} = \Theta_T, \quad \frac{x''}{x'} = \frac{y''}{y'} = \frac{z''}{z'} = \Theta_l, \\ \frac{\omega''_x}{\omega'_x} = \frac{\omega''_y}{\omega'_y} = \frac{\omega''_z}{\omega'_z} = \Theta_\omega, \quad \frac{a''}{a'} = \Theta_a, \quad \frac{q''_r}{q'_r} = \Theta_q, \\ \frac{\rho''}{\rho'} = \Theta_\rho, \quad \frac{C''_p}{C'_p} = \Theta_{C_p}, \quad \frac{r''}{r'} = \Theta_r \end{aligned}$$

and investigating the differential equation of heat transfer in a moving medium similarly to the previous one, we obtained the following similarity criteria:

$$\begin{aligned} - \text{homochronicity} \quad \frac{\omega \cdot \tau}{l} = Ho \\ - \text{thermal Fourier} \quad \frac{a \cdot \tau}{l^2} = Fo_T \end{aligned}$$

– thermal Peklet	$\frac{\omega \cdot l}{a} = Pe_T$
– thermochemical kinetic	$\frac{q \cdot k_1 \cdot \Delta C_1 \cdot l}{\rho \cdot C_p \cdot \omega \cdot T} = TCK$
chemical non-equilibrium	$\frac{k_2 \cdot \Delta C_2}{k_1 \cdot \Delta C_1} = CNE$

The latter two criteria were obtained using the first law of Lavoisier-Laplace and $q_1 = q_2 = |q|$.

In the equilibrium state, when $k_1 \Delta C_1 \approx k_2 \Delta C_2$, $CNE \rightarrow 1$.

It can be seen that for a practically irreversible (extremely deviated from equilibrium) process, when $k_1 \Delta C_1 \gg \gg k_2 \Delta C_2$, $CNE \rightarrow 0$.

Thus, the domain of the similarity criterion for the chemical technological processes according to the degree of their non-equilibrium is determined by the inequality:

$$0 \leq CNE \leq 1$$

This inequality is common for the transfer of mass and heat as well.

Let us note that only at $CNE = 0$ (irreversible process) the CTP rate is determined by the direct reaction rate and the criterion CK coincides with the Damköhler criterion $Da I$, and the criterion TCK with $Da III$ criterion. In addition, the obtained criteria are in keeping with the criteria assumed by Diakonov [3, p. 49-64].

Thus, to state about the model's traductivity to the real object it is necessary that the CTPs in them be similar in relation to the rate ratio of direct reaction and flow (CK), the reaction heat change and change in the flow heat, as well as the process deviation from the equilibrium state.

References:

- [1] Guhman A.: Vvedenie v Teoriyu Podobia. Vysshaya shkola, Moskva 1973.
- [2] Damkeher G.: Chem. Fabrik, 1939, Bd. 43, 44.
- [3] Diakonov G.: Modelirovanie Processov Physico-Khimicheskikh Prevrasheniy. Izd-vo ANSSSR, Moskva 1954.

ХІММОТОЛОГІЯ ГОРЮЧО-МАСТИЛЬНИХ РЕЧОВИН І ТЕХНІЧНИХ РІДИН CHEMMOTOLOGY OF LUBRICANTS AND TECHNICAL LIQUIDS

УДК 541.18:541.183

ВИЗНАЧЕННЯ ЗМІНИ ОСНОВНИХ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ МОТОРНОЇ ОЛИВИ CASTROL MAGNETEC SAE 5W-30 В ПРОЦЕСІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

Валерій Єфименко, Антоніна Кустовська, Олександр Єфименко, Наталія Атаманенко
Національний авіаційний університет, проспект Космонавта Комарова, 1, 03680, м. Київ,
e.valerij.ua@gmail.com

Вступ

В процесі експлуатації двигуна внутрішнього згорання відбувається як кількісна, так і якісна зміна показників якості оливи. В результаті випаровування легких фракцій, а також витoku оливи через ущільнюючі пристрої (поршневі кільця) та потрапляння в камеру згорання зменшується її кількість у двигуні. Якісні зміни пов'язані зі старінням оливи та з хімічними перетвореннями її компонентів, попаданням в оливу продуктів зносу деталей, води і продуктів незгорілого палива. Зменшення кількості і погіршення якості працюючої оливи в умовах високої інтенсивності роботи сучасних високофорсованих двигунів потребує частішої її заміни.

Аналіз досліджень та публікацій

Старіння оливи під час роботи двигунів являє собою дуже складний процес. Підвищена температура і кисень повітря, з яким контактує олива, викликають окиснення і окиснювальну полімеризацію її молекул. Такі продукти окиснення вуглеводнів, як смоли, органічні кислоти, присутні в оливі в розчиненому стані, сприяють збільшенню в'язкості і кислотного числа, а асфальтенові сполуки, які є основою для утворення лаків, особливо небезпечних липких осадів – залягання і пригорання поршневих кілець. Ще одна група продуктів окиснення – дрібна стійка механічна суспензія – є джерелом утворення нагару і шламу. Продукти глибокої окисної полімеризації, що відкладаються в зонах високої температури і надходять назад в картер, погіршують показники якості оливи.

Таким чином, в картері працюючого двигуна утворюється складна суміш вихідної оливи з найрізноманітнішими продуктами її старіння, від яких повністю очистити оливу (фільтрацією) не вдається, внаслідок чого кількість забруднюючих частинок в оливі зростає.

На інтенсивність забруднення оливи в працюючому двигуні впливають різні фактори, основні з них – якість палива і оливи, тип і конструкція двигуна, його технічний стан, умови експлуатації, режим роботи. Наприклад, неповне згорання палива і збільшення прориву газів в картер, забруднює оливу органічними домішками. У дизельних двигунах вище забруднення оливи сажею – в 2-5 разів в порівнянні з бензиновими і в 10-20 разів більше, ніж у газових двигунах (при рівній потужності) [1].

Якість свіжої оливи починається з перевірки відповідності паспортних даних з показниками зазначеними в технічних умовах, або стандартах на дану оливу. У результаті

узагальнення стендових і експлуатаційних досліджень, проведених на різних двигунах внутрішнього згорання, були встановлені показники граничного стану якості моторних олів (табл. 1). Ці показники є бракувальними: при досягненні хоча б одного з них олива вважається непридатною до експлуатації та її необхідно замінити.

Таблиця 1

Бракувальні показники якості олів

Показники	Значення показників	
	Для карбюраторних двигунів	Для дизельних двигунів
Зміни в'язкості, %		
приріст	25	35
зниження	20	20
Вміст нерозчинних в бензині сумішей, % не більше	1,0	3,0
Лужне число, мг КОН/г, не менше	0,5-2,0	1,0-3,0
Зниження температури спалаху, °С, не більше	20	20
Вміст води %, не більше	0,5	0,3
Вміст палива %, не більше	0,8	0,8

На наш погляд ці бракувальні показники якості олів давно втратили свою значимість, оскільки були розроблені ще понад 30 років тому і не відповідають сучасним вимогам як до якості олів, так і двигуна.

Основними показниками, що характеризують властивості працюючої оливи, слід назвати: в'язкість, густину, лужне число, вміст нерозчинних продуктів забруднення і води тощо.

У сучасних умовах виробник олів самостійно визначає термін їх експлуатації в конкретному двигуні. Зазвичай, для легкових автомобілів він не перевищує 15000 км пробігу. Основними критеріями заміни будь-якої оливи, окрім спрацювання пакету присадок, є утворення продуктів окиснення. Нагрів оливи, навіть до їх експлуатаційних температур, за наявності кисню зменшує термоокиснювальну стабільність вуглеводнів і призводить до виникнення твердої фази у вигляді осаду і смол, які, відкладаючись на деталях масляної системи, змінюють її змащувальні характеристики і викликають забруднення фільтрів, знижують ефективності теплообмінних пристроїв. Але часта заміна оливи не вигідна як з економічної точки зору, так і створює проблеми подальшого її використання та екологічного навантаження на навколишнє середовище [2].

Постановка завдання

Одним з напрямків вирішення цього завдання є збільшення терміну роботи оливи. Тому метою цієї роботи є обґрунтування можливості збільшення ресурсу моторних олів шляхом здійснення контролю за їх станом в процесі експлуатації двигуна. Дослідженню піддавалася синтетична моторна олива Castrol MAGNATEC 5W-30 A3/B4, призначена для бензинових і дизельних двигунів, у тому числі і обладнаних системами турбонаддуву.

До 75 % зносу двигуна відбувається під час його пуску і прогріву. Коли двигун вимкнений, звичайна олива стікає в піддон картера, залишаючи найважливіші деталі двигуна незахищеними.

Молекули Castrol MAGNATEC як магніт притягуються до деталей двигуна, утворюючи надміцну масляну плівку, яка забезпечує захист від зношування з моменту пуску двигуна. Ця олива проявляє відмінні експлуатаційні характеристики в екстремальних умовах холодного пуску двигуна в порівнянні з оливами більш високих класів в'язкості.

Показники якості оливи Castrol MAGNATEC 5W-30 A3/B4 за паспортом якості наведені в табл. 2.

Показники якості оливи Castrol MAGNATEC 5W-30 A3/B4

Показники	Метод випробування	Одиниці вимірювання	Значення
			SAE 5W-30
Відносна густина при 15 °С	ASTM D4052	г/мл	0,85
Кінематична в'язкість при 40 °С	ASTM D445	мм ² /с	68,5
Кінематична в'язкість при 100 °С	ASTM D445	мм ² /с	11,4
Динамічна в'язкість при -30 °С (5W)	ASTM D5293	сП	5860
Індекс в'язкості	ASTM D2270		169
Температура застигання	ASTM D97	°С	-42
Температура спалаху	ASTM D93	°С	200
Загальне лужне число	ASTM D2896	мг КОН/г	11,3
Сульфатна зольність	ASTM D874	% мас.	1,2

Вирішення завдання

Зміна в'язкості оливи визначається умовами протікання двох взаємопротилежних процесів: накопичення продуктів окиснення, що викликають збільшення в'язкості оливи та деструкцією (руйнуванням) в'язкісних присадок, що призводить до зниження в'язкості. Проведення лабораторного дослідження на визначення в'язкості показало, що середній арифметичний час витікання відпрацьованої моторної оливи Castrol Magnatec 5W-30 A3/B4 при 40 °С становить 257 с, тому можна розрахувати кінематичну в'язкість за формулою:

$$\nu = C \cdot \tau = 0,3 \cdot 257 = 77,1$$

де C – постійна віскозиметра, мм²/с², τ – середній арифметичний час витікання нафтопродукту у віскозиметрі, с.

Можна зробити висновки, що кінематична в'язкість при 40°С збільшилась із 68,5 мм²/с до 77,1 мм²/с. У процесі експлуатації в'язкість оливи зростає внаслідок накопичення в них продуктів окиснення.



Рис. 1. Визначення в'язкості відпрацьованої оливи

Збільшення густини моторної оливи відбувається за рахунок процесу окиснення базової оливи і накопичення в ній різних видів експлуатаційних забруднень.

Проведено вимірювання густини чистої і відпрацьованої моторної оливи Castrol Magnatec 5W-30 A3/B4 (Рис. 2) ареометричним методом та було встановлено, що густина чистої оливи становить 850 г/см³, а густина відпрацьованої оливи збільшилась до 860 г/см³.



Рис. 2. Визначення густини оливи

Вміст *води* в оливах не допускається. Розчинена вода в оливі підвищує її корозійність, погіршує змащувальні властивості, призводить до вимивання присадок.

Проведення експериментального дослідження визначення вмісту розчиненої води у відпрацьованій оливі Castrol Magnatec 5W-30 A3/B4 методом Діна і Старка (Рис. 3) показало, що масова частка її становить:

$$X = \frac{V_0}{m} 100\% = \frac{0,12}{86,4} 100\% = 0,14\%$$

де V_0 – об'єм води в пастці, см³; m – маса проби оливи, г.

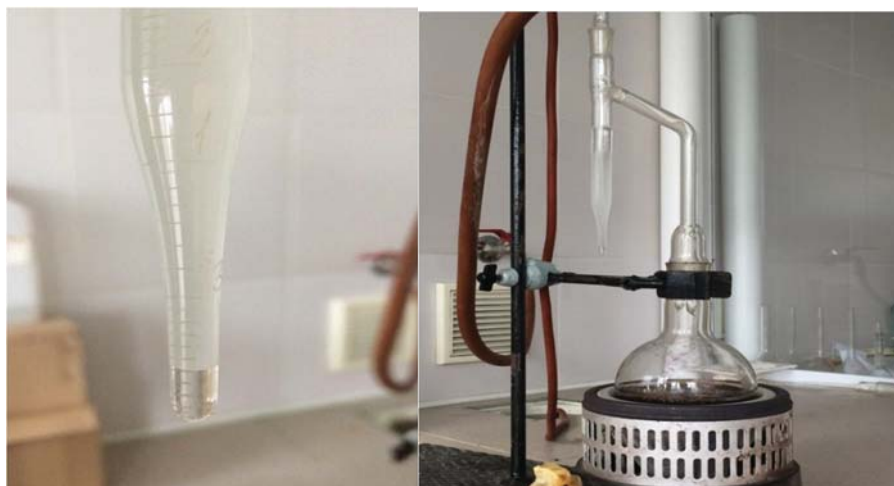


Рис. 3. Визначення вмісту води в оливі методом Діна і Старка

Висновки

Досліджено процес старіння моторної оливи Castrol Magnatec 5W-30 A3/B4 в процесі експлуатації в автомобілі (пробіг 20000 км) та зміна її основних експлуатаційних показників якості. Встановлено, що густина оливи збільшилась із 850 г/см³ до 860 г/см³, кількісний вміст води визначений методом Діна і Старка змінився з «відсутнього» до 0,14 % мас., кінематична в'язкість оливи змінилась з 68,5 мм²/с до 77,1 мм²/с при 40 °С.

Література

- [1] *Большаков Г.Ф.* Восстановление и контроль качества нефтепродуктов / Г.Ф. Большаков. – Л.: „Недра”, 1974. – 320 с.
- [2] *Евдокимов А.Ю.* Смазочные материалы и проблемы экологии / А.Ю. Евдокимов, И.Г. Фукс, Т.Н. Шабалина, Л.Н. Багдасаров. – М.: Издательство РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000. – 424 с.

УТИЛІЗАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ШИН ШЛЯХОМ ПІРОЛІЗУ ТА АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ОТРИМАНИХ ПРОДУКТІВ

Віталій Головенко, Наталія Гуревіна, Марина Андріянова
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
пр. Гагаріна 8, Дніпро, Україна; aspgol@bigmir.net

В усіх розвинутих країнах динамічне зростання парку автомобілів призводить до постійного накопичення зношених автомобільних шин. Щорічно на планеті утворюється близько 7 млн. автомобільних шин, що відпрацювали свій робочий ресурс, тому проблема їх утилізації актуальна не тільки в Україні, але й в усьому світі. Автомобільні шини – це вулканізований каучук наповнений технічним вуглецем з різними добавками. Конструкція шини передбачає армування її каркасу текстильним або металевим кордом та армування брекеру переважно металевим кордом. Дані відходи специфічні, тому що не піддаються гниттю, саморуйнуванню, акумулюються, займають земельні ділянки, засмічують населені пункти, водойми, лісові насадження. При простому спалюванні автошин в печах каучук окислюється з утворенням ряду отруйних речовин: окису і двоокису вуглецю, діоксинів, оксидів сірки, а також багатьох інших шкідливих газів. Щоб уникнути цих викидів, необхідна складна система очищення димових газів, що вимагає чималих капіталовкладень. У зв'язку з екологічною небезпекою, що виникає при спалюванні відходів такого виду, Європейський Союз в 2003 році прийняв спеціальну Директиву, що забороняє їх спалювання. Крім того, Європейським Союзом в 2006 році прийнято рішення про заборону захоронення як цілих, так і розрізаних шин.

В даний час велика увага приділяється термічним методам переробки автомобільних шин: піролізу і газифікації різними способами. Така переробка дозволяє отримати цінну сировину для хімічної промисловості у вигляді піролізного газу, рідких вуглеводнів, а також твердого залишку, з якого можна отримувати хороший вуглецевий сорбент або технічний вуглець. Металокорд використовується при отриманні сталі.

У роботі проведена серія дослідів піролізу автомобільних шин. В якості сировини використовували подрібнену бокову частину легкової шини. Подрібнений матеріал (приблизно 5x5x5мм) завантажували у реактор та піддавали піролізу. Установка складалась з трубчатого реактора зі зовнішнім обігрівом, конденсатора з водяним охолодженням, ємності для збору продуктів піролізу, де відбувалось розділення газорідної суміші та газометру, за допомогою якого заміряли об'єм газу, що виділяється. Схема установки представлена на рис. 1. Подрібнену гуму піддавали піролізу в інтервалі температур 350-650°C та протягом часу від 15 до 105 хв. Продукти розкладу, що виходили з реактору конденсували та збирали у ємність, а не сконденсований газ збирали у газометр.

Для отриманих рідких продуктів визначали методом n-d-M структурно-груповий склад та вміст сірки (ГОСТ 2059). В твердому залишку визначали вміст легких речовин (ГОСТ 6382), зольність (ГОСТ 11022), вміст сірки (ГОСТ 2059), сумарний об'єм пор по воді та сорбційну ємність за кислотою і лугом.

З експериментальних даних видно, що вихід рідкого продукту збільшується при підвищенні температури піролізу до 520-540°C, подальше збільшення температури не призводить до підвищення виходу піролізної рідини (рис. 2.а). Крім того при температурах вище за 540°C спостерігається різке підвищення виходу газу (рис. 2 б), а вихід твердого залишку практично не змінюється (рис. 2 в).

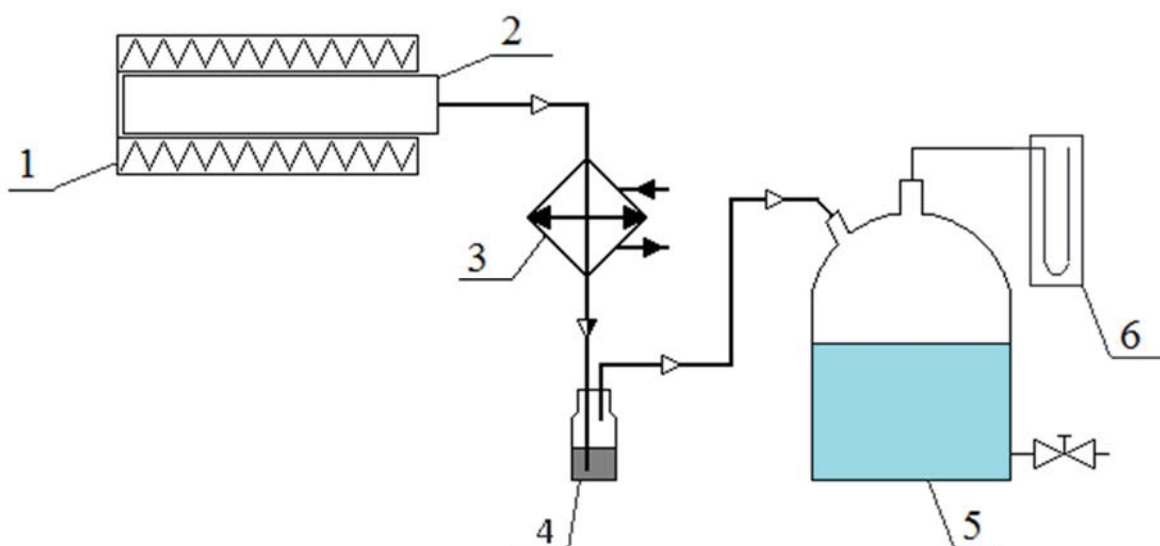


Рис. 1 Схема лабораторної установки: 1 – піч; 2 – трубчатий реактор; 3 – конденсатор; 4 – смінь для збору продуктів піролізу; 5 – газометр; 6 – манометр

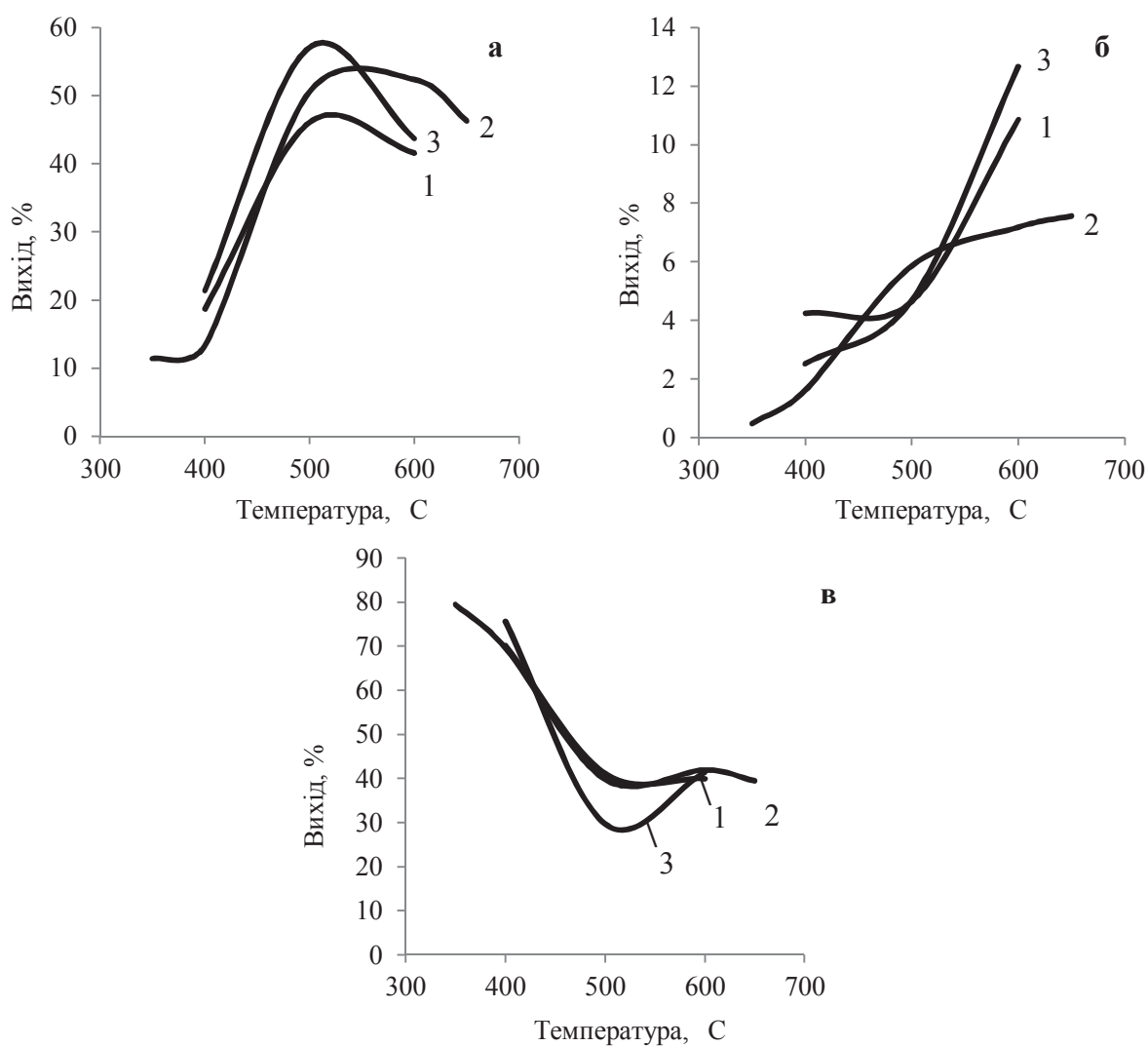


Рис. 2. Залежність виходу продуктів піролізу від температури процесу при різному часі: а – вихід рідких продуктів; б – вихід газу; в – вихід твердого залишку; 1 – при 30 хв.; 2 – при 60 хв.; 3 – при 90 хв.

З рис. 3 видно, що вихід летких речовин твердого залишку піролізу гуми значно зменшується з ростом температури піролізу. При цьому в твердих залишках отриманих при температурі вище 520⁰С практично не залишається летких речовин.

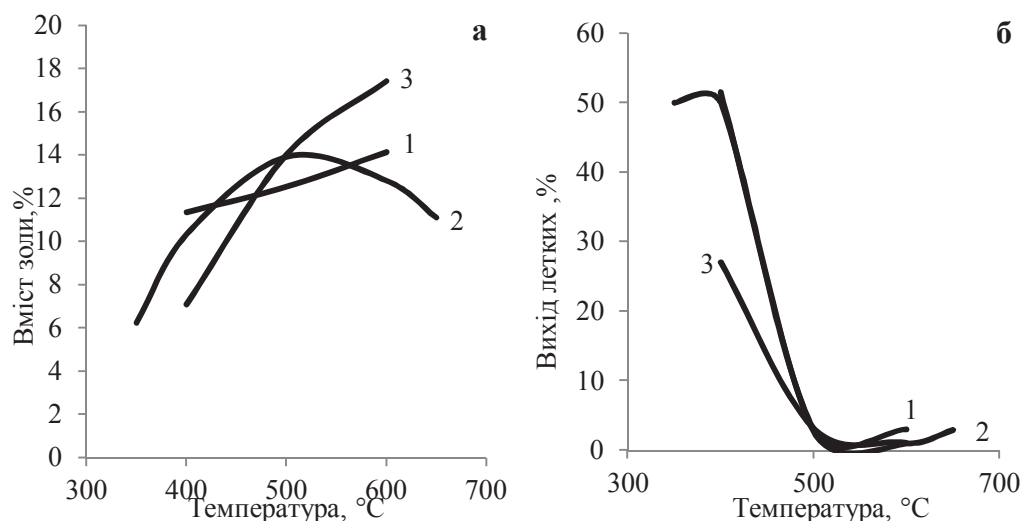


Рис. 3. Залежність вмісту золи (а) та виходу летких речовин (б) в твердому залишку від температури піролізу при різному часі
1 – при 30 хв.; 2 – при 60 хв.; 3 – при 90 хв.

Таким чином для повного проходження процесу піролізу гуми достатньою є температура 520-540⁰С незалежно від часу процесу.

В даних дослідженнях при невеликому завантаженні реактора (50г гуми) піроліз проходив швидко і час суттєво не впливав на вихід процесу. Зі збільшенням маси завантаження час піролізу буде зростати, щоб вся маса прогрілася та повністю піддалася піролізу.

За даними густини, молекулярної маси та показника заломлення рідкого продукту піролізу гуми (табл.1) розраховували його структурно-груповий склад (табл. 2).

Таблиця 1

Показники рідкого продукту піролізу

Температура піролізу, °C	Густина, г/см ³	Показник заломлення	Молекулярна маса, г/моль
350	0,8760	1,475	133,73
400	0,8780	1,484	156,68
500	0,8807	1,504	177,44
600	0,9320	1,511	196,34
650	0,8828	1,513	174,08

Таблиця 2

Структурно груповий склад рідкого продукту піролізу

Температура піролізу, °C	C _к	C _{ар}	C _н	C _п	K _о	K _{ар}	K _н
350	95,2857	16,6142	78,6715	4,7143	1,8183	0,2560	1,5623
400	77,7726	21,4635	56,3091	22,2274	1,7191	0,4020	1,3171
500	54,3235	39,1511	15,1724	45,6765	1,2658	0,8604	0,4054
650	48,9415	48,3600	0,5815	51,0585	1,0664	1,0486	0,0178

де: C_к - вміст вуглецю в кільчастих (ароматичних і нафтоєвих) структурах, %; C_{ар} - вміст вуглецю в ароматичних структурах, %; C_н - вміст вуглецю в нафтоєвих структурах, %; C_п - вміст вуглецю в парафінових структурах, %; K_о - загальна кількість кілець в молекулі (ароматичних і нафтоєвих); K_{ар} - середня кількість ароматичних кілець в молекулі; K_н - середня кількість нафтоєвих кілець в молекулі.

При збільшенні температури піролізу в рідкому його продукті зменшується загальна кількість вуглеводнів кільчастої структури (C_K). При цьому вміст вуглецю в ароматичних структурах збільшується (C_{ap}), тобто зменшення загальної кількості кільчастих структур відбувається за рахунок зменшення вмісту нафтенівих сполук. Зменшення вмісту нафтенівих структур в піролізній рідині з ростом температури процесу також кількісно відображає таблиця 2 (C_H). Слід також відмітити, що при збільшенні температури піролізу росте вміст вуглецю в алкільних замісниках та у парафінових вуглеводнях (C_n).

З даних, представлених у таблиці 2 видно, що у середньому загальна кількість кілець в молекулі зменшується при збільшенні температури піролізу гуми (K_o). При цьому слід відмітити, що зменшується саме кількість нафтенівих кілець у молекулі з 1,56 майже до 0 (K_H) про те як середня кількість ароматичних кілець у молекулі збільшується з 0,25 до 1,05. Це свідчить про те, що при більшій температурі піролізу утворюється менше поліциклічних нафтенів. А у ароматичних сполуках, що утворюються відщеплюються алкільні замісники, це і призводить до збільшення частки ароматичного кільця у молекулі.

З аналізу даних по вмісту сірки в продуктах піролізу можна зробити висновок, що більша частина сірки залишається у твердому залишку, а рідкий продукт піролізу за вмістом сірки не поступається малосірчанам нафтам (табл. 3).

Таблиця 3

Вміст сірки в продуктах піролізу гуми

Температура піролізу, °C	Вміст сірки в твердому залишку, %	Вміст сірки в рідкому продукті, %
350	1,27	0,24
400	1,16	0,35
500	1,56	0,40
600	1,74	0,51
650	2,10	0,38

З представлених даних (табл. 4) видно, що залишок піролізу гуми має досить розвинену поверхню. Вирішення питання про додаткову обробку технічного вуглецевого залишку після піролізу з його активацією, що збільшує питому поверхню, і знесірчення, відкриє нову сировину для отримання технічного вуглецю, вуглецевих відновників металів, вкрай необхідних для металургійної промисловості, активованого вугілля.

Таблиця 4

Характеристика твердих залишків процесу піролізу гуми

Технологічний режим	Сорбційна ємність по кислоті, мг-екв/г	Сорбційна ємність по лузі, мг-екв/г	Сумарний об'єм пор, см ³ /г	Насипна густина, г/л
500°C, 15 хв	14,878	480,01	1,0603	552,3
500°C, 30 хв	8,136	427,30	1,0361	459,7
500°C, 60 хв	4,234	333,68	0,8814	404,3
500°C, 90 хв	7,637	205,81	0,6357	455,5
500°C, 105 хв	32,213	1592,02	1,0761	437,3
600°C, 30 хв	12,882	642,29	1,3851	450,1
600°C, 60 хв	1,738	131,63	0,9616	473,2
600°C, 90 хв	7,876	55,72	1,2674	486,6
650°C, 60 хв	5,026	661,49	1,0812	466,5

Таким чином при температурі 520-540°C проходить повне розкладання гуми з виходом рідкого продукту до 58%, який можна використовувати як додаткову сировину для отримання палив. Твердий залишок може бути використаний як сировина для отримання технічного вуглецю та активованого вугілля.

ВЛАСТИВОСТІ БЕНЗИНІВ РЕФОРМУЛЬОВАНИХ ВТОРБУТАНОЛОМ

Ігор Данчук, Олена Шевченко

ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет"

пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005

e_shevchenko@ua.fm

Застосування оксигенатів у виробництві високооктанових бензинів як альтернативних видів моторного палива дозволяє:

- знизити токсичність вихлопних газів ;
- розширити ресурси моторних палив за рахунок ненафтової сировини;
- підвищити паливну економічність роботи двигуна і поліпшити експлуатаційні властивості бензинів.

Особливе місце серед оксигенатів займають спирти. Враховуючи, що запаси нафти на планеті обмежені, а джерелом отримання спиртів може бути відновлювальна рослинна сировина та відходи виробництва, спостерігається тенденція переходу на паливо, що вміщують оксигенати. Використання оксигенатів в багатьох країнах дозволяє вирішувати проблему виробництва високооктанових бензинів, що відповідають високим екологічним стандартам, що доводить актуальність і перспективність обраного напрямку

Незважаючи на існуючі екологічно чисті і порівняно недорогі процеси одержання спиртів, їх застосування все ж ускладнює виробництва спиртовмісних палив.

Перспективною групою оксигенатів є нижчі спирти. Спирти C₁-C₄ мають високий (порівняння з ефірами) вміст кисню в молекулі, що робить їх ефективними стимуляторами горіння.

Завдяки високим октановим числам спирти C₁-C₄ при повній відсутності домішок сірки і ароматики є досить ефективними компонентами при компаундуванні сучасних бензинів.

Застосування спиртів C₁-C₂ в якості компонентів бензину має суттєві недоліки:

- низький енерговміст (теплотворна здатність спиртів майже вдвічі нижча, ніж у автобензину, що спричиняє втрату потужності двигуна і зниження пробігу автомобіля від заправки до заправки);
- нестабільність сумішей з бензином у присутності води, що призводить до розшарування;
- утворення азеотропних сумішей з легкими компонентами палива, значно збільшують тиск насиченої пари;
- корозійна агресивність, що вимагає застосування спеціальних конструкційних матеріалів.

Крім того, метанол - високотоксична речовина і його широке застосування створює загрозу для здоров'я.

Властивості вторбутанолу (змішування з бензином, зберігання і відпуск, споживання існуючими транспортними засобами) роблять його набагато більш привабливим паливом, ніж етанол і метанол. На основі відмінностей між цими паливами можна виділити основні переваги вторбутанолу:

- сумісність з діючими інфраструктурами, у тому числі можливість транспортування по трубопроводах;

- здатність змішуватися з бензинами в будь-яких співвідношеннях;
- практично не змішується з водою, відсутність утворення осаду, нерозчинність вторбутанолом іржі і матеріалів ущільнень в трубопроводах, резервуарах;
- максимальна близькість октанових чисел і енергоємності вторбутанолу до характеристик бензину;
- нижче значення тиску насиченої пари вторбутанолу, ніж метанолу або етанолу;
- низька розчинність вторбутанолу у воді і води в вторбутанолі, що обмежує поширення його протікання в ґрунтові води;
- розкладання мікроорганізмами
- вторбутанол може замінювати бензин в якості палива більшою мірою, ніж етанол. Завдяки своїм фізичним властивостям, економічності, безпеки, його використання не вимагає переробок двигуна автомобіля.
- у порівнянні з етанолом, вторбутанол може бути змішаний в більш високих пропорціях з бензином і використовуватися в існуючих автомобілях без модифікації системи формування повітряно-паливної суміші.

Вторбутанол має безліч переваг порівняно з іншими оксигенатами – компонентами палива:

- через низький тиск пари (9,7 кПа порівняно з 17 кПа етанолу) та температуру спалаху (35°C у порівнянні з 12°C для етанолу) – може легко змішуватися із звичайним паливом;
- виявляє незначні гігроскопічні властивості;
- енергетична цінність близька до звичайного палива.

Незважаючи на всі особливості та переваги, спирти відрізняються від бензину детонаційною стійкістю, теплотою випаровування, теплотою згорання.

Завдяки тому, що спирто-бензинові суміші володіють меншим порогом детонації, вони можуть піддаватися більш сильному стисненню. Також варто відзначити нижчу теплоту згорання спирту. Теплота ж випаровування має високі показники, що покращує наповнення циліндрів мотора і забезпечує ефективне згорання сумішей.

Основною метою роботи є вивчення вторбутанолу як компонента автомобільного бензину. Тому, з огляду на досвід використання оксигенатів: перш за все етанолу і МТБЕ в складі автомобільних бензинів. Етанол і МТБЕ обрані в якості об'єктів порівняння, оскільки саме ці оксигенати набули найбільшого поширення. Порівняльна оцінка втор-бутанолу дозволить визначити його ефективність в якості високооктанового компонента автомобільного бензину.

В першу чергу необхідно відзначити, що теплота згорання втор-бутанолу становить 35,5 МДж / кг. Це перевершує аналогічний показник етанолу (26,9 МДж / кг). Крім того, ізомери бутанола мають нижчі значення теплоти випаровування (578,4 і 591,2 кДж / кг) в порівнянні з етанолом (839,3 кДж / кг). Втор-бутанол має вищу густину в порівнянні з етанолом і бензином, тому його об'ємна тепломісткість буде вище ніж у етанолу. Теплоти згорання і випаровування - це характеристики, безпосередньо пов'язані з питомою витратою палива - важливим експлуатаційним показником. Тому вторбутанол в меншій мірі підвищуватиме витрати палива в порівнянні з етанолом. Крім витрати палива додавання спиртів в бензин викликає зміни стехіометричного співвідношення повітря / паливо. За цим показником ізомери бутанола також мають перевагу перед етанолом. Таким

чином, вторбутанол, має зазначені переваги, може вводитися в бензин в більш високих концентраціях у порівнянні з етанолом. Перспективні норми для автомобільних бензинів відображені в технічному регламенті, в якому максимально-допустимий вміст ізомерів бутанола становить 10% об., Проти 5% об. для етанолу. Ці обмеження базуються на граничному вмісті кисню в бензині, яке згідно з технічним регламентом не повинен перевищувати 2,7% мас. Якщо орієнтуватися на перспективні європейські вимоги до автомобільних бензинів, то згідно з європейської Директиви 2009/30/ ЄС максимальний вміст кисню становить 3,7% мас. В цьому випадку ізомери бутанола можна вводити в бензин в концентрації до 15% об. Однак і це не є межею: у вересні 2010 р Управління з охорони навколишнього середовища США (ЕРА) схвалило застосування бензину з вмістом етанолу 15% об., Що еквівалентно (по кисню) концентрації бутанола близько 24% об. ЕРА є організацією, яка оцінює можливість застосування нових компонентів моторних палив США з точки зору їх безпеки і впливу на навколишнє середовище.

Оскільки вторбутанол розглядається як високооктановий кисневмісний компонент бензину, його антидетонаційні властивості - одна з визначальних характеристик.

Октанові числа зразків бензину за дослідницьким методом представлено на рисунку 1. Октанове число визначалось для зразків сумішевих палив які були розігнані на дві фракції до 100 °С та 100 – к. к. Етанол підвищує октанове число легкої фракції, а втор-бутанол фракції 100 – к.к. МТБЕ, етанол, ізомерізат мають низькі температури кипіння і підвищують октанове число фракції, що викіпає до 100 °С. Втор-бутанол має температуру кипіння 117,7 і підвищує октанове число важких фракції, що є його перевагою.

Випаровуваність палив визначає головним чином ефективність процесів сумішоутворення в двигуні і втрати палив при виробництві, транспортуванні, зберіганні і застосуванні.

Сумішеутворення бензину залежить від випаровування і ефективного змішування парів палива з повітрям в певному співвідношенні. Теоретична кількість повітря, необхідна для повного згоряння 1 кг вуглеводневого палива з утворенням тільки CO₂ і H₂O становить близько 15 кг.

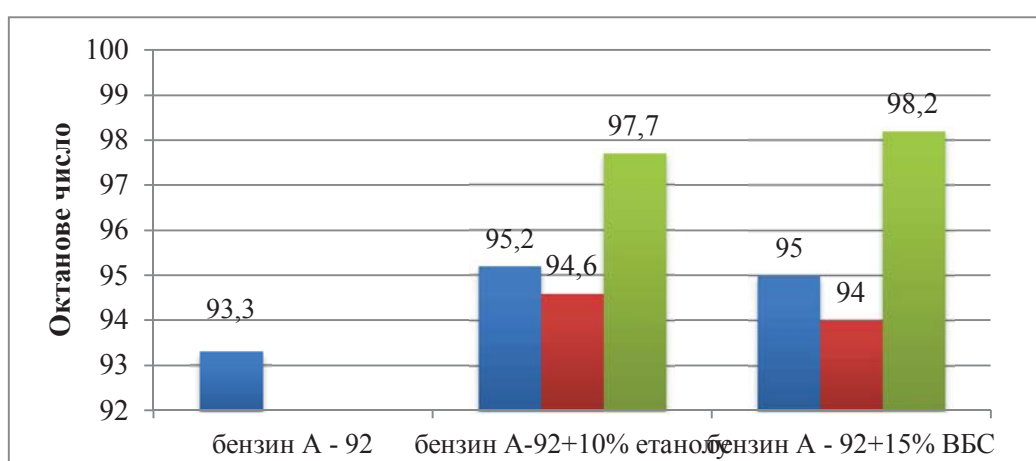


Рис. 1 Октанове число зразків бензину за дослідним методом.

При безпосередньому впорскуванні в сучасних автомобілях бензин подається через форсунки в камеру згоряння або у впускний трубопровід. Безпосереднє впорскування з

електронним керуванням забезпечує рівномірний розподіл бензину по циліндрам.

Випаровуваність палив в найбільшій мірі залежить від фракційного складу і тиску насичених парів і значно менше від ряду інших властивостей (прихованої теплоти випаровування, коефіцієнта дифузії парів, поверхневого натягу та ін.). Пускові властивості бензинів залежать від змісту в них легких фракцій і оцінюються по тиску насиченої пари і температурі перегонки 10% або об'єму легких фракцій, що википають при температурі до 70°C. За низьких температур навколишнього повітря для нормального запуску двигуна потрібно більший вміст легких фракцій в бензині. Фракційний склад сумішевого палива представлено на рисунку 2.

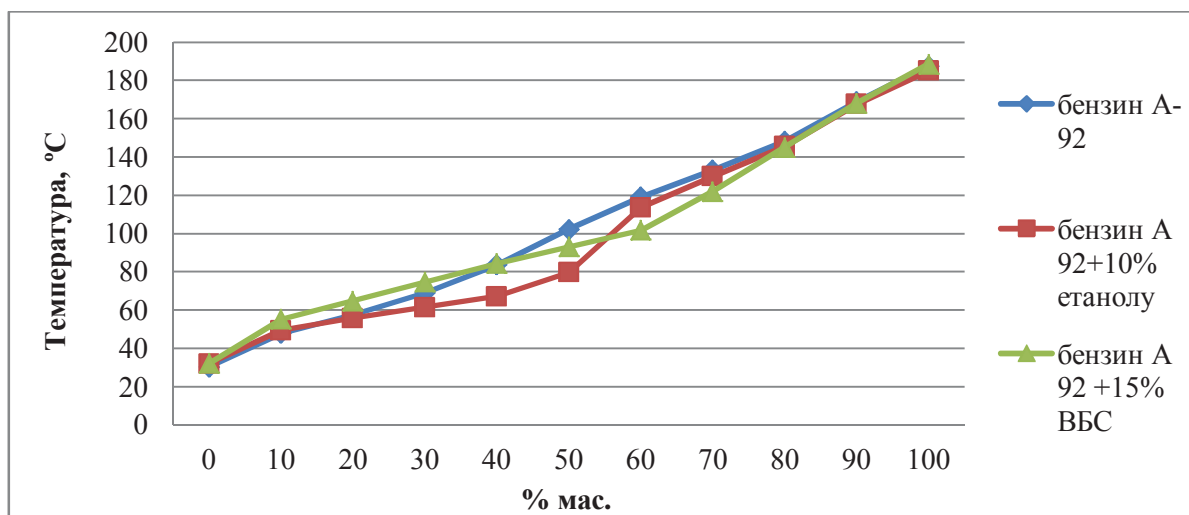


Рис. 2. Фракційний склад сумішевого палива.

Фракційний склад всіх зразків з оксигенатами практично не відрізняється від кривої фракційного складу бензину.

При зберіганні, транспортуванні та застосуванні бензин постійно або періодично контактує з металевими поверхнями деталей, виготовлених із сталей, латуні, алюмінієвих і цинкових сплавів і т. Д. Під впливом активних сполук, що містяться в бензині, і особливо при наявності в бензині води ці матеріали можуть піддаватися хімічній та електрохімічній корозії, яка в свою чергу, може призводити до появи течі в складських резервуарах, забруднення бензину продуктами корозії, а також до зниження надійності роботи паливної системи автомобіля. Незважаючи на значну кількість публікацій з питання корозійної дії спиртів, відповідних досліджень вторбутанолу не виявляється. Оскільки спирти є хорошими розчинниками, вони можуть з підвищеною агресивністю впливати на гумові вироби, що застосовуються в автомобілях. Нами визначено вплив вторбутанолу на агресивність бензинів по відношенню до металів та гумових виробів.

Таким чином, вторбутанол новий для паливного ринку продукт, хоча і не застосовується в даний час в якості компонента автомобільних бензинів, в майбутньому має хороші перспективи. Реалізація цих перспектив багато в чому будуть залежати від того, чи зможуть виробники вторбутанолу забезпечити конкурентну вартість, що відповідає якості продукту. Тому доцільним видається вибір технології виробництва вторбутанолу, яка визначає собівартість цього продукту, і можливості його застосування.

ПРОДУКТИ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ ORGANIC SYNTHESIS PRODUCTS

ХІМІЧНА СТІЙКІСТЬ ТА ВОЛОГОПОГЛИНАННЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СМОЛ

Роман Субтельний, Михайло Підсадюк, Оксана Орбчук, Богдан Дзіняк
Національний Університет "Львівська політехніка" м. Львів 79013,
вул. С. Бандери 12, roman.o.subtelnyi@lpnu.ua)

Ключові слова: фракція С9, стириновий олігомер, циклопентадієновий олігомери, хімічна стійкість, вологопоглинання, агресивне середовище.

Використання олігомерів одержаних на основі побічних продуктів нафтопереробки у лакофарбовій промисловості та антикорозійних покриттях обумовлено їх легкою доступністю та відносною дешевизною. Такі олігомери (вуглеводневі смоли) мають ряд цінних властивостей: стійкість до дії кислот, води та лугів, досить високі діелектричні властивості, високу адгезію. Важливими характеристиками, що дозволяють оцінити захисні властивості полімерного покриття, є зміна маси зразка у агресивних середовищах, та в першу чергу, у водостійкість. Це стійкість покриттів до вологопоглинання і дифузійної проникності.

Досліджено стійкість стиринового (ко)олігомеру (1) та циклопентадієнового (ко)олігомеру (2) одержаних двостадійним методом на основі вуглеводневої фракції С9. Для порівняння використано циклопентадієновий олігомер (3) синтезований на основі стабілізованого для синтезу дициклопентадієну (MERCK, містить 93% основної речовини) та нафтополімерної смоли (4) – стириен-циклопентадієнового коолігомеру одержаного ініційованою коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції С9 рідких продуктів піролізу дизельного палива.

Вихідна сировина - фракція С9 рідких продуктів піролізу дизельного палива. Густина фракції - 936 кг / м³; бромне число - 68 гBr₂ / 100 г, молекулярна маса - 102, вміст ненасичених сполук до 45%. Основними смолоутворювальними компонентами фракції є стириен і його похідні ~23 % та дициклопентадієн - 18,00%.

Розроблений нами метод [1] передбачає дві стадії. Перша стадія – низькотемпературна (333-353 К) суспензійна колігомеризація. На даному етапі в реакцію коолігомеризації вступають стириєнові мономери і їх похідні. В залишковій реакційній суміші присутні висококиплячі реакційноздатні дициклопентадієн, інден, залишковий стириен і його похідні. На цій стадії одержується стириєновий (ко)олігомер. На основі даних спектроскопічних аналізів зразків коолігомерів та хроматографічних аналізів фракції С9 та дистилатів встановлено, що коолігомери, одержані дисперсійною коолігомеризацією, містять у своєму складі, в основному, стириен-вінілтолуєнові ланки. Друга стадія - докоолігомеризація (Т = 453 К) в розчині непрореагованих залишків фракції С9 суспензійного процесу, збагачених дициклопентадієном з подальшим одержанням коолігомерів з вищими показниками колірності.

Для встановлення можливого подальшого застосування одержаних олігомерів нами було досліджено поведінку вуглеводневих смол у різних середовищах. Визначення хімічної

стійкості та вологопоглинання проводили у середовищах хлоридної кислоти, гідроксиду натрію, хлориду натрію (10 % розчини) та дистильованої води.

Для проведення дослідження було взято 4 зразки різних за складом і походженням вуглеводневих смол:

1. *стиреновий (ко)олігомер – синтезований методом низькотемпературної емульсійної олігомеризації - температура розм'якшення - 358 К, молекулярна маса – 600, бромне число – 29,2 г Br₂ / 100 г, колір за йодометричною шкалою – 20...40 мг J₂/100 см³*
2. *циклопентадієновий (ко)олігомери - температура розм'якшення - 358 К, молекулярна маса – 600, бромне число – 20,1 г Br₂ / 100 г, колір за йодометричною шкалою – 60...80 мг J₂/100 см³*
3. *циклопентадієновий олігомер (з ДЦПД фракції) температура розм'якшення - 361 К, молекулярна маса – 700, бромне число – 18,1 г Br₂ / 100 г, колір за йодометричною шкалою – 90 мг J₂/100 см³*
4. *стирен-циклопентадієновий коолігомер (НПС) температура розм'якшення - 354 К, молекулярна маса – 850, бромне число – 18,1 г Br₂ / 100 г, колір за йодометричною шкалою - 90мг J₂/100 см³*

Для дослідження хімічної стійкості кожен зразок вуглеводневої смоли нагрівали до її температури розм'якшення та наливом наносили на предметні скельця. Предметні скельця (20x50 мм) перед нанесенням покриття ретельно очищали та висушували.

Перед нанесенням покриття скельця зважували на аналітичних вагах з точністю до 0,0002 г. Після чого скляні пластини з нанесеними на зразками олігомерів занурювали в середовище за температури 293 К та через рівні проміжки часу їх витягали, промивали дистильованою водою, висушували та зважували. Тривалість дослідження 33 доби.

Розраховували зміну маси зразка після кожного періоду витримки (ΔМ, %), за результат кожного дослідження приймали середнє арифметичне двох визначень.

Результати експериментальних досліджень наведено на Рис. 1-4.

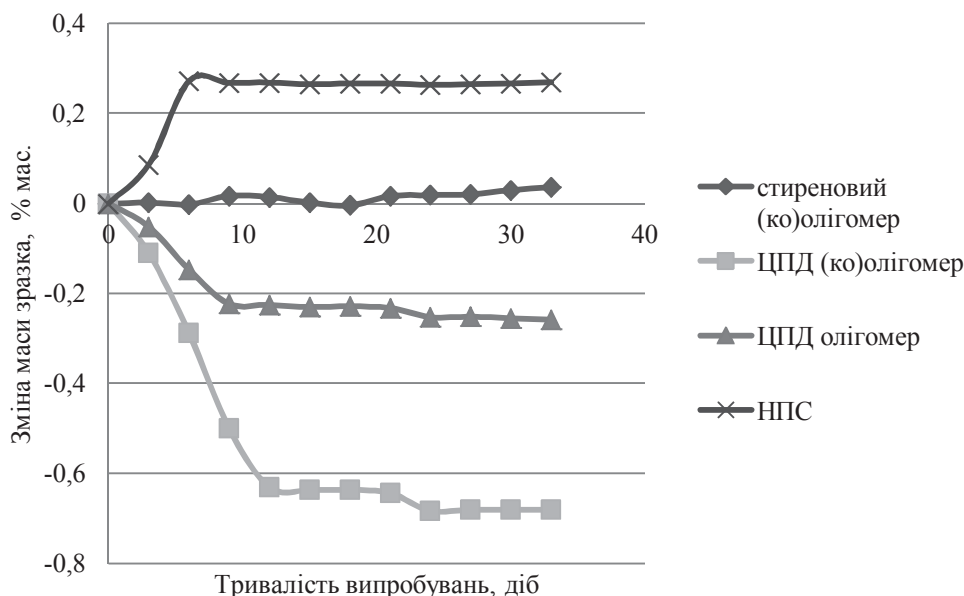


Рис. 1. Стійкість олігомерів у 10% розчині хлориду натрію (T= 293 K)

У середовищі водного розчину хлориду натрію стиреновий (ко)олігомер практично не змінив своєї маси ($\Delta M = +0,03\%$), що відображає його стійкість у даному середовищі. Для НПС спостерігається збільшення маси аналізованого зразку ($\Delta M = +0,26\%$). Циклопентадієнові вуглеводневі смоли характеризуються зменшенням маси. Найбільше вимиванням характеризується ЦПД (ко)олігомери одержаний на другій стадії синтезу ($\Delta M = -0,68\%$)

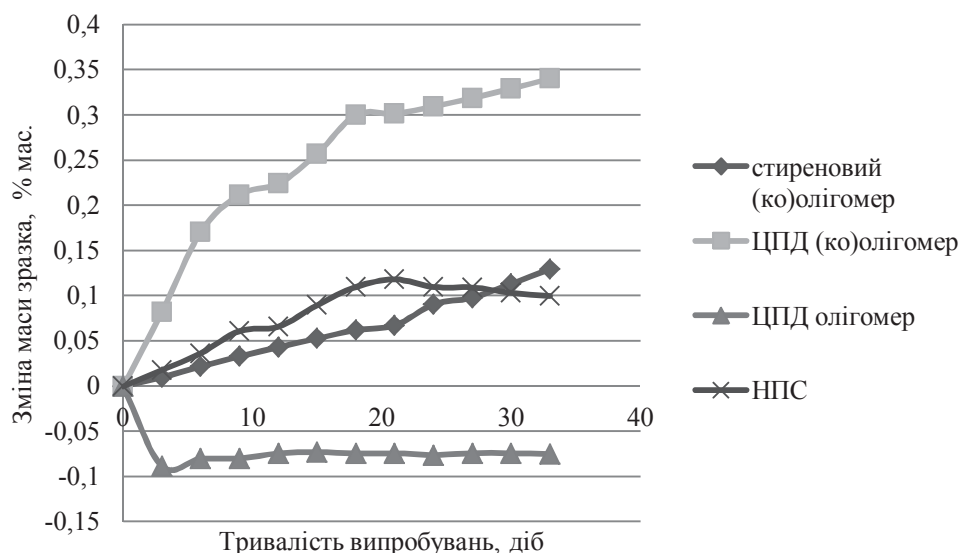


Рис. 2. Стійкість олігомерів у 10% розчині гідроксиду натрію ($T = 293\text{ K}$)

За результатами досліджень (Рис. 2.) можна побачити, що у лужному середовищі для циклопентадієнового олігомеру (синтезованого з ДЦПД) спостерігається зменшення маси ($\Delta M = -0,074\%$). Для інших зразків спостерігається процес вологопоглинання.

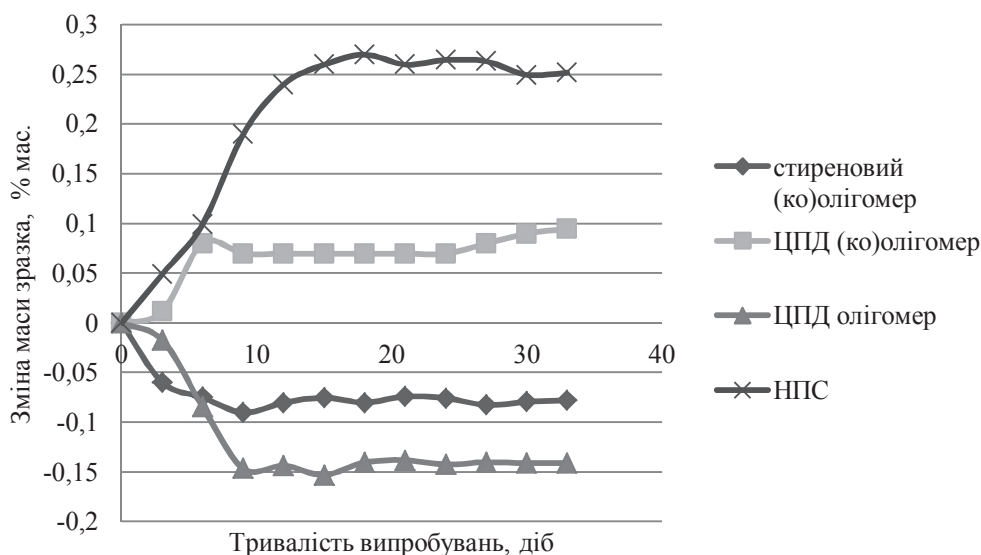


Рис.3. Стійкість олігомерів у 10% розчині хлоридної кислоти ($T = 293\text{ K}$)

Аналізуючи проведений експеримент (рис. 3) встановлено, що для синтезованих стиренового (ко)олігомеру та ЦПД олігомери у кислому середовищі спостерігається зменшення маси зразка. НПС та ЦПД (ко)олігомери характеризуються та дифузійною проникністю та вологопоглинанням.

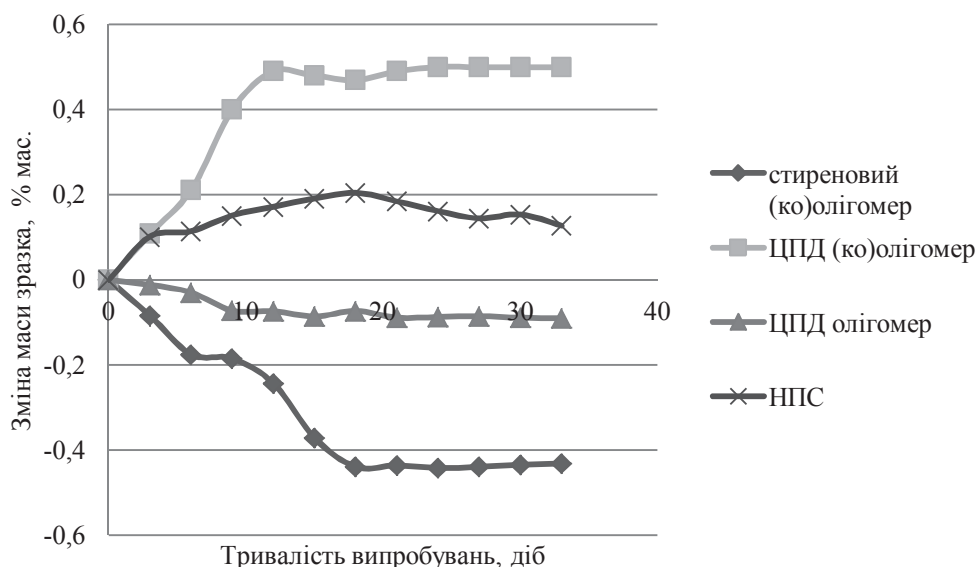


Рис. 4 Вологопоглинання олігомерів (дистильована вода, $T = 293\text{ K}$)

Зразки НПС та ЦПД (ко)олігомери характеризуються вологопоглинанням ΔM становить +0,12 % і +0,49 %, відповідно. Найвища стійкість у дистильованій воді спостерігається для ЦПД олігомеру ($\Delta M = -0,08\%$)

У таблиці 1 наведено дані про кінцеву зміну маси зразка станом на 33 добу.

Таблиця 1

Зміна маси (ΔM) олігомеру у різних середовищах

Середовище	Стіреновий (ко)олігомер	ЦПД (ко)олігомер	ЦПД олігомер (з ДЦПД фракції)	Стірен-циклопентадієновий коолігомер (НПС)
	Зміна маси досліджуваних зразків (ΔM) % мас.			
Натрію хлорид (10%-й розчин)	+0,03	-0,68	-0,26	+0,26
Натрію гідроксид (10%-й розчин)	+0,13	+0,33	-0,07	+0,10
Хлоридна кислота (10%-й розчин)	-0,07	+0,09	-0,14	+0,25
Дистильована вода	-0,43	+0,49	-0,08	+0,12

З поміж аналізованих зразків вуглеводневих смол найвища хімічна стійкість у стіренового (ко)олігомеру, що разом із незначним показником кольору дозволяє розглядати його як плівкоутворюючий компонент у лакофарбовій промисловості. Синтезований на основі фракції С9 ЦПД (ко)олігомер демонструє хорошу стійкість у кислому середовищі.

[1] Двостадійний спосіб ініційованої коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С9 / О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, З. Ю. Мареш, Б.О.Дзіняк // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – №787. – С.154-159.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЕПОКСИУРЕТАНІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ ТА АЛІФАТИЧНИХ ЦИКЛОКАРБОНАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ

Валентина Сисюк, Андрій Філіпович, Володимир Грищенко
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Україна, 02160, Київ, Харківське шосе, 48, e-mail: oligomer8@bigmir.net

Модифікація епоксидіанових полімерів трифункційним олігоциклокарбонатом (ОЦК) та отримання внаслідок амінолізу циклокарбонатної групи епоксиретанів (ЕУР) розглядалась авторами раніше [1-3]. Було встановлено, що із збільшенням частки циклокарбонатного олігомеру в композиції ступень перетворення епоксидних (ЕГ) і циклокарбонатних (ЦК) груп змінюється немонотонно [3]. Показано також, що міцність при розриві та адгезійна міцність модифікованих епоксидних систем зростає, що пов'язано з підвищенням ступеня перетворення ЕГ і збільшенням частки гідроксиуретанових фрагментів у структурі полімеру [1,3].

Раніше автори припускали [2], що ефективними модифікаторами можуть бути біфункціональні ОЦК. Отже метою роботи було оцінити вплив таких модифікаторів на властивості епоксидних сіток. Зокрема становило інтерес вивчити особливості формування епоксиретанових систем на основі біфункціональних ОЦК.

Об'єктом дослідження було вибрано епоксидіанову смолу DER-331 (23,2 % ЕГ). Як біфункціональні ОЦК використовували синтезовані нами дициклокарбонат 1,4-бутандіолу (ЦК ДГЕБД, 49,3 % ЦК груп) і дициклокарбонат діетиленгліколю (ЦК ДЕГ-1, 42,5 % ЦК груп) згідно методики [2].

Для вивчення в'язкопружної поведінки одержаних зразків використовували метод динамічного механічного аналізу (ДМА) [3]. Модулі пружності та механічних втрат, а також коефіцієнт механічних втрат зразків вимірювали на динамічному механічному аналізаторі Q800 (TA Instruments, США). Дослідження проводили в режимі розтягування на частоті 10 Гц в температурному інтервалі від -150 до 150°C. Швидкість нагріву складала 2°C/хв. Температуру склування визначали за положенням максимуму на температурній залежності модуля втрат. Процес тверднення епоксидного та циклокарбонатного олігомерів вивчали методом ІЧ-спектроскопії. Дослідження проводили на приборі "Тензор-37" з перетворенням Фурь'є (фірма «Брукероптик», Німеччина). Визначали інтенсивність смуг поглинання функціональних груп з віднесенням смуг до внутрішнього стандарту – смуги поглинання 2972 см⁻¹, що є характерною для аліфатичних С-Н зв'язків (метод площин).

Співвідношення золь-гель фракції визначали шляхом екстракції зразків в органічному розчиннику в апараті Сокслета. Як органічний розчинник використовували ацетон. Золь-фракцію аналізували методом ІЧ-спектроскопії для двох режимів тверднення полімерів: режим I - 25°C/14 діб, режим II - 25°C/14 діб + 100°C / 5 год. Густина зразків вільних плівок визначали за допомогою методу гідростатичного зважування [4]. Вимірювання проводили у середовищі ізооктану. Точність вимірювання маси приладом становить 0,0001 г. Вміст ЦК груп визначали методом хімічного аналізу згідно [5].

Становило інтерес дослідити взаємодію синтезованих ОЦК з аліфатичними амінами на прикладі діетилентріаміну (ДЕТА). Тверднення ОЦК проводили стехіометричною

кількістю ДЕТА і 0,5 стехіометрії ДЕТА. У разі кількості ДЕТА 0,5 стехіометрії через 1 добу реагує 35% ЦК груп і реакція повільно продовжується впродовж 35 діб. Якщо взаємодіє стехіометрична кількість ДЕТА, то реакція з ЦК ДГЕБД і ЦК ДЕГ-1 відбувається досить швидко (рис. 1). Через 1 добу ступінь перетворення ЦК груп для ЦК ДЕГ-1 становить 94 %, а для ЦК ДГЕБД – 70%. Відмітимо, що для обох ОЦК не спостерігається поява гелю в системі, продукти реакції являють собою мазеподібні речовини. Зазначимо, що функціональність обох ОЦК менше 2 [6], а ступінь перетворення ЦК груп в реакції з ДЕТА досить висока. Враховуючи наявність у композиції системи уретанових, амініх і гідроксильних груп, для яких характерний розвинений набір водневих зв'язків [7], можна припустити, що в процесі реакції внаслідок підвищеної в'язкості і специфічної взаємодії відбувається формування олігомерних молекул невеликої молекулярної маси, що не утворюють полімерну сітку.

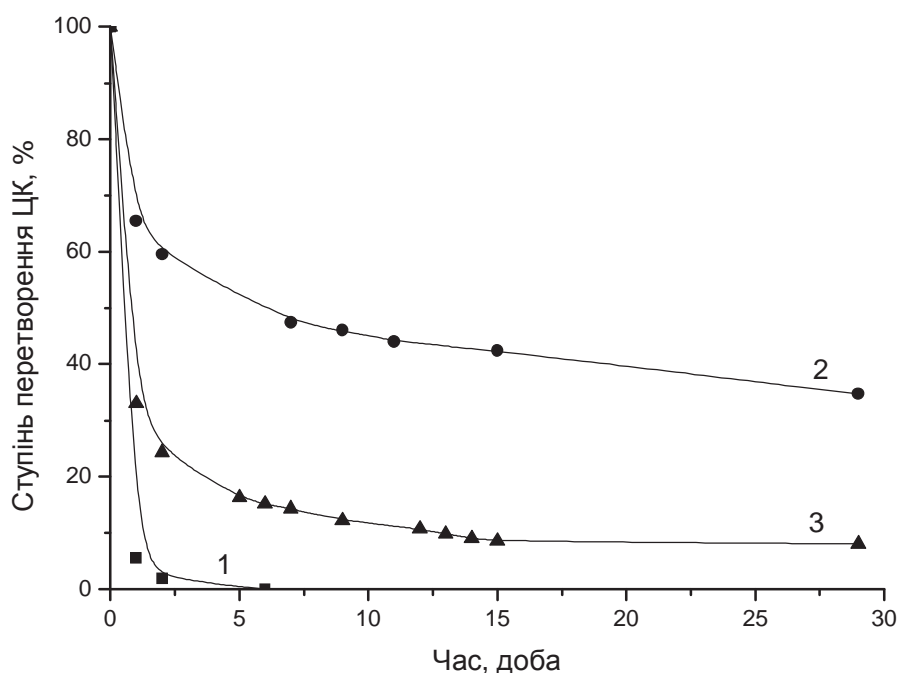


Рис. 1. Кінетичні криві тверднення ОЦК:
 1 – ЦК ДЕГ-1+ДЕТА; 2 – ЦК ДЕГ-1+0,5стех.ДЕТА; 3 – ЦК ДГЕБД+ДЕТА

Таким чином, отримані у відсутності розчинників ОЦК легко вступають в реакцію з аліфатичними амінами, які містять первинну аміногрупу, що знаходиться біля первинного і вторинного атома вуглецю, з утворенням уретанових олігомерів.

Отримані ОЦК були використані для модифікації епоксидного полімеру на основі епоксидіанової смоли DER-331. Суміш олігомерів затверджували стехіометричною кількістю ДЕТА, в результаті чого утворюються ЕУР системи. Кількість ДЕТА розраховували з урахуванням взаємодії з ЕГ та ЦК групами згідно даних роботи [8]. В присутності ЦК ДГЕБД спостерігаємо збільшення швидкості та кінцевого ступеня перетворення ($\alpha_{\text{пр}}$) епоксидних груп, що зумовлене каталітичною дією уретанової і гідроксильної груп [1-2], яка утворюється при взаємодії ЕГ і аміногрупи (рис. 2, 3). Зі збільшенням вмісту ЦК ДГЕБД зменшується швидкість перетворення ЦК груп. Залежність кінцевої $\alpha_{\text{пр}}$ ЦК груп

від співвідношення олігомерів носить складний характер, що є наслідком ряду процесів, які відбуваються при формуванні сітчастого полімеру. Спочатку зі збільшенням частки ЦК ДГЕБД відбувається зменшення кінцевої $\alpha_{\text{пр}}$, потім її збільшення і при співвідношенні DER-331:ЦК ДГЕБД = 60:40 відбувається практично повне перетворення ЦК груп в уретанові, потім кінцева $\alpha_{\text{пр}}$ знову зменшується.

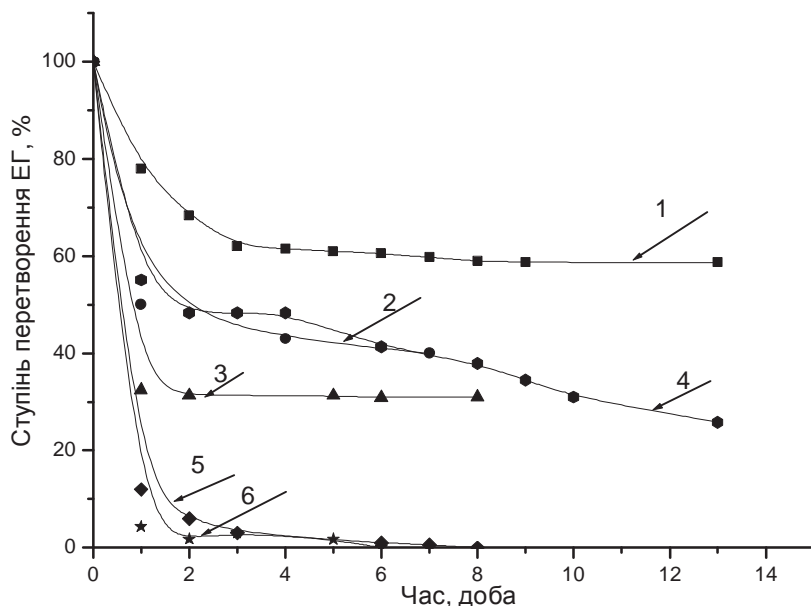


Рис. 2. Кінетичні криві перетворення ЕГ: 1 – DER-331+ДЕТА, 2 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 90:10 +ДЕТА, 3 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 80:20 +ДЕТА, 4 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 60:40 +ДЕТА, 5 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 40:60 +ДЕТА, 6 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 30:70 +ДЕТА

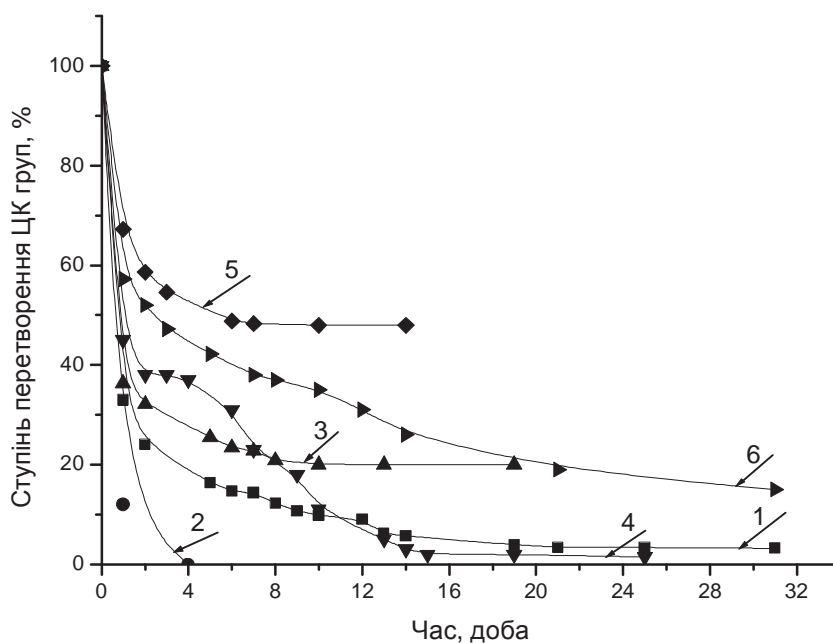


Рис. 3. Кінетичні криві перетворення ЦК груп: 1 – ЦК ДГЕБД+ДЕТА, 2 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 90:10 +ДЕТА, 3 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 80:20 +ДЕТА, 4 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 60:40 +ДЕТА, 5 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 40:60 +ДЕТА, 6 – DER-331:ЦК ДГЕБД = 30:70 +ДЕТА

При аналізі кінетичних даних перетворення реакційних груп потрібно взяти до уваги наявність декількох одночасних процесів: уповільнення амінолізу при збільшенні вмісту ЦК груп [1]; збіднення системи первинними аміногрупами на початковій стадії тверднення внаслідок взаємодії з ОЦК [3]; прискорення взаємодії ЕГ-аміногрупа в результаті каталізу гідроксиуретановими фрагментами [2]; зменшення молекулярної рухливості епоксиполімеру в склоподібному стані при введенні в структуру гідроксиуретанових груп внаслідок додаткової міжмолекулярної взаємодії [8]. Необхідно відзначити, що в разі концентрації ЦК ДГЕБД понад 40 % взаємодія ЦК і аміногрупи триває до 30 діб (відбуваються незначні зміни в ІЧ-спектрах зразків), що, ймовірно, пов'язано з об'ємністю ЦК групи і уповільненою молекулярною рухливістю полімерних ланцюгів з функціональними групами в склоподібному стані.

Температура склування, гель-фракція зразків, які тверднули за режимом I та режимом II, знижується зі збільшенням частки ЦК ДГЕБД. Однак для полімеру при співвідношенні DER- 331:ЦК ДГЕБД від 80:20 до 70:30 спостерігається поява другого піку склування в системі. Цей факт разом з виникненням непрозорості зразків при цьому співвідношенні олігомерів дають підставу припустити, що відбувається мікрогетерогенний поділ в системі.

Таким чином, в епоксидциклокарбонатних композиціях біфункціональні ОЦК швидко вступають в реакцію з аліфатичними амінами, що містять первинну аміногрупу. Модифікація епоксидної смоли ОЦК приводить до збільшення швидкості перетворення та кінцевого ступеня перетворення ЕГ. Зі збільшенням частки ОЦК швидкість перетворення ЦК груп зменшується, а залежність кінцевої $\alpha_{\text{пр}}$ носить складний характер. Максимальна ступінь перетворення ЦК груп характерна для певного співвідношення олігомерів, що пояснюється дією сприятливих кінетичних умов для перетворення реакційних груп та особливістю формування топології полімеру.

Представлені композиції дозволяють отримувати матеріали з високим сухим залишком, підвищеною адгезійною і когезійною міцністю, хімістійкістю до різних середовищ (нафта і нафтопродукти, розчинники, мінеральні та органічні кислоти).

Література

- [1] Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Сидоренко Е.В.: Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, 1985, 26-31.
- [2] Rokicki G. : Prog. Polym. Sci., 2000, 259-342.
- [3] Филипович А.Ю., Бровка А.А., Баранцова А.В.: Полимерный журнал, 2010, 32, №4, 341-344.
- [4] Торопцева А.И., Белгородская В.М., Бондаренко В.М.: Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Химия, Москва, 1972.
- [5] Исакина Н.А., Фихтенгольц В.С., Красикова Н.М.: Методы исследования состава эластомеров, 1974, 77-78.
- [6] Строганов В.Ф., Савченко В.Н., Зайцев Ю.С.: Композиц. полимер. материалы, 1987, №33, 41-47.
- [7] Шаповалов Л.Д., Фиговский О.Л., Кудрявцев Б.Б.: Вопросы химии и химической технологии, 2004, №1, 231-236.
- [8] Строганов В.Ф., Строганов И.В. : Клеи. Герметики. Технологии, 2005, №7, 12-17.
- [9] Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.: Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. Химия, Москва, 1979.
- [10] Rokicki G. Piotrowska A. : Polymer, 2002, 43, 2927-2935.
- [11] Нильсен Л.: Механические свойства полимеров и полимерных композиций. Химия, Москва, 1987.

ІНІЦІУВАННЯ РІДИННОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ КУМОЛУ ПЕРМАНГНАТОМ КАЛІЮ

¹Любов Опейда, ¹Юрій Гринда, ¹Оксана Хавунко,
²Анатолій Матвієнко, ³Світлана Жильцова

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна.

²Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України
Харківське шосе, 50, 02160 Київ, Україна.

³Донецький національний університет ім. Василя Стуса
вул. 600-річчя, 21, 21021 Вінниця, Україна
e-mail: opeida_l@yahoo.com

Процеси окиснення є важливим напрямком як в хімічній науці, так і в промисловості.[1]. Серед продуктів окиснення карбонові кислоти та ангідриди кислот є важливими структурними мономерами та універсальними синтетичними проміжними продуктами для виробництва фармацевтичних препаратів та функціональних матеріалів, деякі з яких виробляються мільйонами тонн щороку. Наприклад, фенол, продукт окиснення кумолу, має загальносвітовий річний рівень споживання 11,6 млн. тонн [2]. В останні десятиліття пряма окиснювальна функціоналізація зв'язків С-Н і С-С виявилася одним з найбільш ефективних методів синтезу складних продуктів з простих та легкодоступних вихідних матеріалів. Серед процесів окиснення використання молекулярного кисню, як «зеленого» та доступного окиснювача, привертає значну увагу завдяки своїм високоатомно-економічним та екологічно чистим характеристикам. Удосконалення процесів окиснення органічних сполук нафтохімічного та вуглехімічного походження, що реалізуються в промислових масштабах, для одержання важливих кисневмісних продуктів залишається актуальною задачею [3, 4, 5].

Перманганат калію широко використовується в органічній хімії як активний стехіометричний окисдант [6]. Він є недорогим, добре розчинним у воді та органічних розчинниках і відноситься до «зелених» окисників [7]. Дослідженню механізму окиснення органічних речовин перманганатом калію присвячено багато робіт [8, 9, 10]. Однак його каталітичні властивості в реакціях окиснення залишаються практично не вивченими.

Становить інтерес вивчення ініціюючої дії перманганата калію (KMnO_4) у радикально ланцюговому процесі окиснення. У цьому випадку його вміст у реакційній суміші буде на кілька порядків меншим, ніж коли він діє як стехіометричний окисник.

У роботі досліджували процес окиснення кумолу в інертному до окиснення ацетонітрилі, в якому добре розчиняються органічні й неорганічні складові нашої системи, в присутності KMnO_4 при 25 °С у слабо кислому середовищі, яке створювали додаванням оцтової кислоти. Кінетику реакцій вивчали за витратою перманганат-іонів (MnO_4^-), визначаючи фотоколориметрично зміну оптичної густини (D_{540}) смуги з довжиною хвилі (λ) 540 нм у кварцевих кюветах завтовшки 5 мм. Дослідження проводили в області концентрацій, де не спостерігалось відхилень від закону Бугера – Ламберта – Бера.

Виявлено, що при додаванні перманганату калію в ацетонітрил не відбувається зменшення оптичної густини смуги поглинання іонів перманганату при $\lambda_{\text{max}} = 540$ нм, що свідчить про інертність даного розчинника в наших умовах (рис 1, крива 0). Разом з тим додавання в розчин кумолу навіть у малих кількостях (порядку 0,02 моль/л) викликає

зменшення оптичної густини D_{540} , що свідчить про окиснення кумолу перманганатом. Показано, що у відсутності кислоти швидкість реакції залишається малою, тому в подальшому вивчали реакцію у розчинах з добавками оцтової кислоти, що суттєво збільшує швидкість процесу. Швидкість реакції зростає із збільшенням кількості кумолу в системі (див. рис.1).

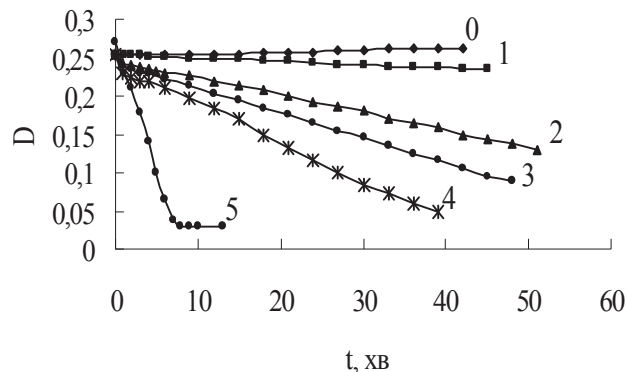


Рис.1. Кінетичні криві витрати перманганат- іонів у присутності кумолу. $[C_6H_5CH(CH_3)_2]$, моль/л: 0 – 0; 1 – $2,18 \cdot 10^{-2}$; 2 – $6,5 \cdot 10^{-2}$; 3 – 0,11; 4 – 0,15; 5 – 1,43 моль/л. $[KMnO_4] = 2,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[CH_3COOH] = 0,066$ моль/л, $\lambda = 540$ нм, $l = 5$ мм

Кінетичні криві зменшення величин оптичної густини спрямляються в напівлогарифмічних координатах (рис. 2):

$$\log D = kt + b,$$

де k – константа швидкості реакції, b – емпірична постійна.

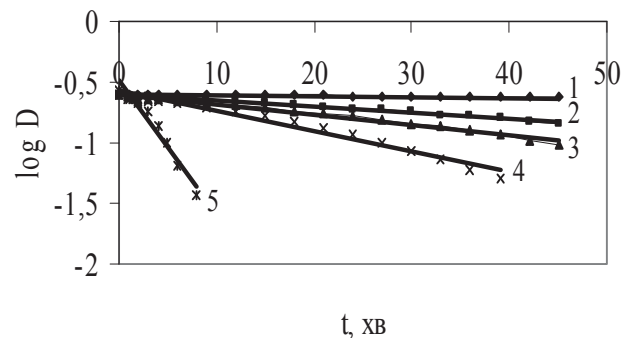


Рис. 2. Напівлогарифмічні анаморфози залежностей абсорбції(D) розчину при 540 нм від часу при окисненні кумолу $KMnO_4$ в ацетонітрилі. $[C_6H_5CH(CH_3)_2]$, моль/л: 1 – $2,18 \cdot 10^{-2}$; 2 – $6,5 \cdot 10^{-2}$; 3 – 0,11; 4 – 0,15; 5 – 1,43 моль/л. $[KMnO_4] = 2,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[CH_3COOH] = 0,066$ моль/л

Швидкості окиснення кумолу $KMnO_4$ в ацетонітрилі наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Залежність константи швидкості (k) реакції витрати MnO_4^- при окисненні розчинів в ацетонітрилі від концентрації кумолу. 25 °С, $[KMnO_4] = 2,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[CH_3COOH] = 0,066$ моль/л.

$[C_6H_5CH(CH_3)_2]$, моль/л	$k \cdot 10^4$, с ⁻¹
0,022	0,31
0,065	2,0
0,11	3,4
0,15	6,5
1,43	46,0

Коефіцієнт нахилу лінійної залежності $\log W - \log [C_6H_5CH(CH_3)_2]$ складає 1,0073, що свідчить про перший порядок за кумолом у реакції окиснення його перманганатом калію (рис. 3).

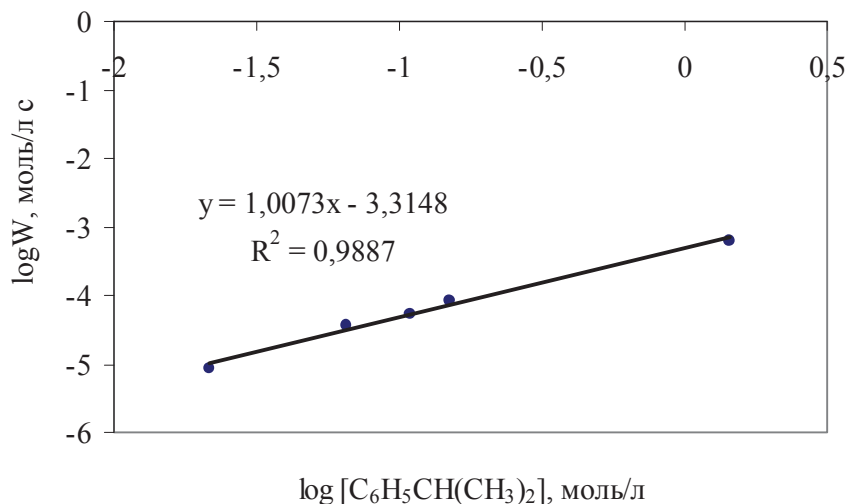
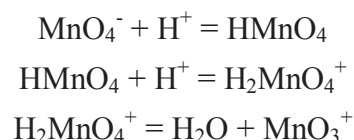
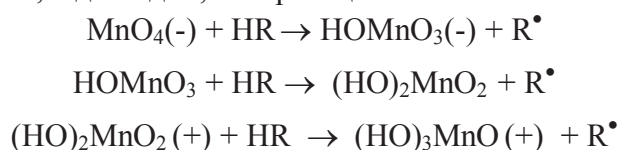


Рис.3. Залежність логарифма швидкості реакції окиснення кумолу перманганатом калію в ацетонітрилі від логарифма концентрації кумолу. $[KMnO_4] = 2,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[CH_3COOH] = 0,066$ моль/л

Передбачається, що першою стадією окиснення перманганатом по С-Н або О-Н зв'язку є відрив атома водню [11]. З огляду на участь різних частинок при окисненні органічних субстратів $KMnO_4$ в кислому середовищі можна припустити наявність наступних реакцій [12]:



У залежності від кислотності реакційного середовища, в ньому можуть бути присутні різні частинки і протікати, відповідно, такі реакції:



Першою стадією окиснення кумолу в ацетонітрилі перманганатом калію є відрив атома водню від С-Н зв'язку перманганатом, а у кислому середовищі його протонованою формою $H_2MnO_4(+)$. Це підтверджується результатами квантово-хімічних розрахунків, виконаних для реакцій окиснення перманганатом калію N-гідроксифталіміду, де спостерігається зростання швидкості реакції в органічному розчиннику із збільшенням концентрації кислоти в ньому [13].

Дію перманганату калію в радикально-ланцюгових процесах було досліджено на прикладі рідиннофазного окиснення кумолу (RH) молекулярним киснем (рис. 4). Кінетику процесу окиснення досліджували за поглинанням кисню газоволюмометрично. Кількість поглинутого кисню вимірювали при постійній температурі (40 °С) і постійному парціальному тиску кисню (760 мм рт. ст.). Частоту струшування реактора, що забезпечує перебіг реакцій в кінетичному режимі, визначали в окремих дослідках.

Максимальні швидкості окиснення, представлені в таблиці 2, розраховували за тангенсом кута нахилу кінетичної кривої поглинання кисню (див. рис. 4) в початковий період реакції.

Таблиця 2

**Швидкості окиснення кумолу молекулярним киснем
у розчині ацетонітрилу (ACN)₂ 40 °С, тиск кисню 760 мм рт. ст.**

[C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂], моль/л	[ACN], моль/л	[KMnO ₄], моль/л	W·10 ⁵ , мол/л·с
1,76	14,2	-	0
1,76	14,2	0,013	0,97

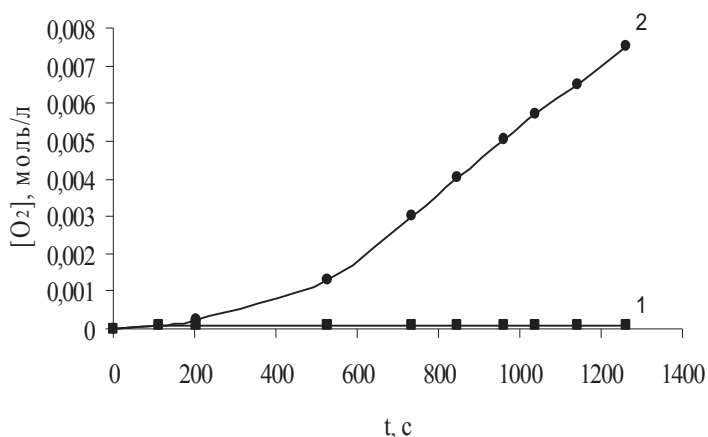
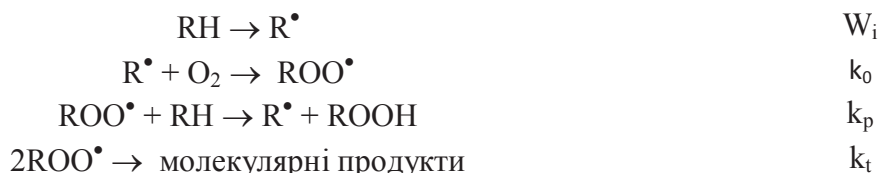


Рис.4. Кінетичні криві поглинання кисню при окисненні кумолу без KMnO₄(1), з KMnO₄(2).
[C₆H₅CH(CH₃)₂] = 1,76 моль/л, [ACN] = 14,2 моль/л, [KMnO₄] = 0,013 моль/л

Дані таблиці 2 показують, що реакції окиснення кумолу в розчині ацетонітрилу без добавок KMnO₄ не відбувається. Разом з тим окиснення кумолу спостерігаємо в присутності перманганата калію, що реагує з молекулами кумолу з утворенням радикалів.

Отже, результати дослідження рідиннофазного окиснення кумолу молекулярним киснем, що відбувається за відомою схемою:



є підтвердженням того, що при окисненні перманганатом калію кумолу утворюються радикали, що в подальшому ініціюють ланцюговий процес окиснення.

Література

- [1] Lu W., Zhou L. Oxidation of CH Bonds: John Wiley & Sons. Ins., 2017.
- [2] Shannon S. Stahl, Paul L. Alsters (Ed): Industrial Applications and Academic Perspectives, 2016.
- [3] Recupero F., Punta C.: Chem. Rev., 2007, 107, №9, 3799–3842.
- [4] Liang Y.-F.; Jiao N.: Acc. Chem. Res., 2017, 50, 1640–1653.
- [5] Опейда Й. О.: Наука та інновації, 2015, 11, № 6, 68–74.
- [6] Dash S., Patel S., Mishra B. K.: Tetrahedron, 2009, 65, №. 4, 707–739.
- [7] Singh N., Lee D. G.: Organic process research & development, 2001, 5, № 6, 599–603.
- [8] Rudakov E. S., Tishchenko N. A., Volkova L. K.: Kinetics and catalysis, 1986, 27, 5, 949–957.
- [9] Volkova L. K. Geletii Y. V., Lyubimova G. V. et all.: Division of chemical science, 1982, 31, № 7, 1473–1474.
- [10] Shaabani A., Tavasoli-Rad F., Lee D. G.: Synt. Com., 2005, 35, № 4, 571–580.
- [11] Gardner K. A., Kuehnert L. L., Mayer J.M.: Inorg. Chem., 1997, 36, № 10, 2069–2078.
- [12] Rudakov E. S., Lobachev V. L.: Rus. Chem. Bul., 2000, 49, № 5, 761–777.
- [13] Опейда Л.І., Попов А.Ф.: Доповіді НАНУ, 2016, № 4, 88 – 91.

ОДЕРЖАННЯ ЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ З ВІДХОДІВ ПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Юрій Мельник, Степан Мельник, Роман Данилюк, Валентина Щербій
Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. С. Бандери, 12,
yurii.r.melnyk@lpnu.ua

Проблема раціонального використання відходів рослинної сировини сьогодні є надзвичайно актуальною. Зокрема, джерелами реакційно-здатних органічних сполук, насамперед спиртів і ненасичених жирних кислот є відходи спиртової та оліє-жирової промисловості: естери-альдегідна фракція (ЕАФ) виробництва етилового спирту ректифікованого, технічний етиловий спирт, соапсток (побічний продукт лужного рафінування рослинних олій) і ненасичені жирні кислоти (НЖК). Завдяки високому вмісту вищих жирних кислот, НЖК є потенційною сировиною для одержання біодизелю, поверхнево-активних речовин (ПАР), миючих засобів, косметичних препаратів. Етилові естери ненасичених жирних кислот знаходять застосування у виробництві мила, синтетичних смол, лаків, емалей, оліфи, вони є сировиною для виробництва вищих жирних спиртів, ПАР, входять до складу синтетичних мастил тощо. Також у невеликих об'ємах отримують пластифікатори на основі лінолевої, олеїнової та інших ненасичених вищих кислот, які за леткістю не поступаються дикаприл-*o*-фталату [1]. Як біодизель найчастіше застосовують метилові та етилові естери вищих жирних кислот. Їх використання як альтернативи нафтовому дизельному пальному має ряд переваг: незначний вміст сірки і ароматичних сполук, паливо не є шкідливим для довкілля, при розливі біологічно швидко розкладається [2].

Відповідно, метою досліджень було встановити закономірності одержання етилових естерів вищих жирних кислот взаємодією НЖК і ЕАФ.

Естерифікацію здійснювали у стаціонарних умовах при масових співвідношеннях ЕАФ : НЖК – 1,3 : 1 і 0,91 : 1 (мольні співвідношення етанол (ЕС) : лінолева кислота (ЛК, основний компонент соняшникової олії), становили 15,8 : 1 і 11,0 : 1, відповідно) і у відкритій системі (нестационарні умови) з відгонкою реакційної води при мольному співвідношенні ЕС : ЛК – (1,5–4,4) : 1 із застосуванням ЕАФ та, для порівняння, при мольному співвідношенні ЕС : ЛК – 1,7 : 1 з використанням зневодненого етанолу. Як каталізатор застосовували *n*-толуенсульфоїкислоту (*n*ТСК). Її вміст у реакційній суміші становив 0,2–0,3 мас. %. Реакція у стаціонарних умовах відбувалася при 75°C, а у відкритій системі – при кипінні реакційної суміші. У реакційній суміші титруванням розчином лугу визначали кислотне число (КЧ), за яким аналізували динаміку процесу естерифікації та розраховували конверсію карбоксильних груп кислот.

Встановлено, що естерифікація НЖК етанолом, що входить до складу ЕАФ, у стаціонарних умовах не дає задовільних результатів, оскільки навіть за дуже високого мольного надлишку спирту (11–15,8 : 1, масове співвідношення ЕАФ : НЖК – 0,91–1,3 : 1) конверсія карбоксильних груп за 300 хв реакції не перевищує 45% (рис. 1, криві 1 і 2) і спостерігається тенденція її дуже повільного збільшення з часом реакції. Вищу інтенсивність реакції естерифікації за умови меншого надлишку спирту можна пояснити більшими значеннями концентрацій реагентів, добуток яких визначає сумарну швидкість реакції.

Під час реакції у відкритій системі з використанням як азеотропоутворювача бензену (масове співвідношення ЕАФ : НЖК – 0,36 : 1) конверсія карбоксильних груп після 180 хв зростає незначно (рис. 1, крива 3), а досягнута за 300 хв реакції конверсія становить 44,2%, що практично співпадає з результатами отриманими проведенням естерифікації у стаціонарних умовах.

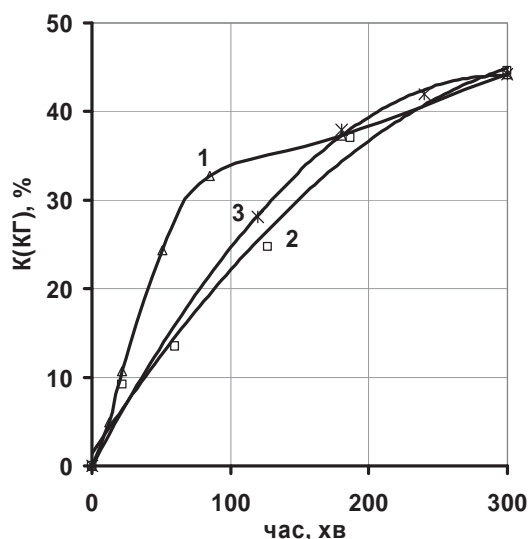


Рис. 1. Залежність конверсії карбоксильних груп реакційної суміші від часу в процесі естерифікації НЖК естеро-альдегідною фракцією: 1, 2 – стаціонарні умови, 3 – відкрита система.

Мольне співвідношення ЕС : ОК: 1, 2 – 11,0 : 1, 2 – 15,8 : 1, 3 – 4,4 : 1.

$C(nTCK) - (1,1-1,5) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³

Очевидно, що перевагою естерифікації НЖК у відкритій системі за вказаних умов є менший надлишок ЕАФ. Порівняно з експериментами у стаціонарних умовах масове співвідношення ЕАФ : НЖК становило 0,36 : 1, що відповідало мольному співвідношенню ЕС : ЛК – 4,4 : 1, тобто мольний надлишок етилового спирту був у 2,5–3,6 меншим. Менший вміст ЕАФ у реакційній суміші зменшуватиме енергетичні витрати на розділення продуктів реакції та відгонку непрореагованого етанолу.

Оскільки під час реакції у стаціонарних умовах збільшення мольного надлишку ЕС незначно впливає на конверсію карбоксильних груп, то, очевидно, що й під час процесу у відкритій системі недоцільно збільшувати надлишок етанолу.

Навпаки, його зменшення забезпечує суттєво кращі технологічні показники процесу естерифікації у нестационарних умовах. З табл. 1 очевидно, що найкращі показники досягаються при мольному співвідношенні ЕС : ОК – 2,3 : 1 (ЕАФ : НЖК – 0,19 : 1 мас.), адже за таких умов значення кислотного числа реакційної суміші є найнижчим – 14,2 мг КОН/г, а конверсія карбоксильних груп досягає 80,1%. Однак, тривалість реакції при цьому становить 360 хв. При 1,5-разовому мольному надлишку етанолу (ЕАФ : НЖК – 0,12 : 1 мас.) рівновага реакції встановлюється за 240 хв, але досягнута конверсія карбоксильних груп кислот становить лише 65,0%.

Очевидно, що стан рівноваги і кінцеві технологічні показники процесу естерифікації НЖК етанолом, що входить до складу ЕАФ, у нестационарних умовах опосередковано визначаються й вмістом початковим води, яка вноситься з фракцією. Наявність води впливає також на масообмінні процеси за рахунок утворення потрійного азеотропу етанол–вода–бензен під час її дистиляції в процесі естерифікації і розшарування дистиляту суміші у водовідділювачі та повернення бензену і етанолу в реактор [3].

Негативний вплив води підтверджує естерифікація НЖК практично зневодненим етанолом (табл. 1): за практично мізерного початкового вмісту води у реакційній суміші і 1,7-разового мольного надлишку етанолу (ЕС : НЖК – 0,13 : 1 мас.) рівновага реакції теж встановлюється за 240 хв, але конверсія карбоксильних груп кислот становить 76,3%.

Таблиця 1

Технологічні показники процесу естерифікація ненасичених жирних кислот естеро-альдегідною фракцією і зневодненим етанолом у нестаціонарних умовах

ЕАФ : НЖК (мас.)	ЕС : ОК (мол.)	Вміст C ₆ H ₆ , мас., %	C(<i>n</i> ТСК)·10 ² , моль/дм ³	Середня т-ра, °С	Час, хв	КЧ, мг КОН/г	К(КГ), %
0,36	4,4	13,7	1,1	90	300	32,3	44,2
0,19	2,3	19,5	1,2	92	360	14,2	80,1
0,12	1,5	26,4	1,2	99	240	24,0	65,0
0,13*	1,7	25,5	1,2	99	240	16,4	76,3

* зневоднений етанол (99,8 об. %).

Відомо, що НЖК поряд з вільними жирними кислотами (ВЖК) містять воски, ліпіди, фосфатиди тощо. Для вилучення компонентів не кислотної природи з НЖК і забезпечення вищого ступеня чистоти етилових естерів дослідили закономірності екстрагування ВЖК етанолом, що міститься у ЕАФ (табл. 2), із подальшою естерифікацією одержаного екстракту у присутності *n*ТСК у нестаціонарних умовах.

Екстрагування вільних жирних кислот (ВЖК) здійснювали при масовому співвідношенні НЖК : ЕАФ – (0,3–3,5) : 1 при кімнатній температурі. Після перемішування отриманої суміші протягом 10 хв її фільтрували.

З табл. 2 очевидно, що зі збільшенням надлишку НЖК вихід осаду у перерахунку на взятую для екстрагування кількість НЖК практично не змінюється і знаходиться в межах 28,2–32,7%. Одночасно, вихід екстракту в перерахунку на кількість ЕАФ, взятої на екстрагування, збільшується лінійно з 108,1 до 293,9%, тобто практично у 3 рази. Водночас, вихід осаду в перерахунку на загальну кількість суміші НЖК і ЕАФ, збільшується з 6,8 до 25,3%, а вихід екстракту зменшується з 81,9 до 66,0% (табл. 2).

Таблиця 2

Показники процесу екстрагування ЕАФ вільних жирних кислот із НЖК

НЖК ЕАФ мас.	Вихід на суму, %		Вихід екстракту на ЕАФ, %	Вихід осаду на НЖК, %	Склад екстракту, моль			Співвідношення			Середня молекулярна маса кислот	
	екстракт	осад			ВЖК	ЕС	вода	ЕС ВЖК	вода ВЖК	ЕС вода	в екстракті	в осаді
0,3	81,9	6,8	108,1	28,2	0,04	0,8	0,20	21,2	5,4	3,9	290,5	1060,6
1,1	75,9	13,0	156,2	25,2	0,08	0,5	0,12	5,7	1,5	3,9	298,8	641,5
3,5	66,0	25,3	293,9	32,7	0,12	0,2	0,05	1,4	0,4	3,9	273,7	627,1

Зі збільшенням надлишку НЖК у вихідному розчині зростає вміст ВЖК в екстракті та різко зменшується вміст етанолу (табл. 2). Проте спирт у всіх випадках знаходиться у стехіометричному мольному надлишку відносно ВЖК, тому це не впливатиме на рівновагу реакції естерифікації. Паралельно до зростання вмісту ВЖК в екстракті зменшується кількість води. Співвідношення ЕС : вода у дослідженому інтервалі співвідношень НЖК : ЕАФ залишається незмінним, оскільки із зменшенням вмісту ЕАФ у початковій суміші, вміст води також зменшується. Середня молекулярна маса кислот, що містяться в екстракті

коливається незначно (табл. 2) і становить 273,7–298,8 (пальмітинова, лінолева, олеїнова кислоти). Її високе значення в осаді опосередковано свідчить про повноту екстрагування цих кислот етанолом.

Як видно з рис. 2, під час естерифікації отриманих етанольних екстрактів ВЖК, в яких мольне співвідношення ЕС : ЛК змінюється з 1,4 : 1 до 5,7 та 21,2 : 1, конверсія карбоксильних груп за 150 хв знижується від ~78% до ~50%.

У табл. 3 наведені основні показники, що характеризують процес естерифікації етанольних екстрактів ВЖК: співвідношення речовин (НЖК і ЕАФ) під час екстрагування, співвідношення реагентів у екстракті (ЕС і ЛК), час реакції та конверсія карбоксильних груп ВЖК. Очевидно, що зі збільшенням вмісту ВЖК в екстракті зменшується час реакції, необхідний для досягнення максимальної конверсії ВЖК (у перерахунку на ЛК).

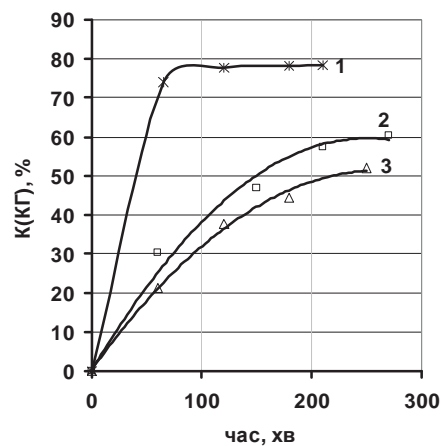


Рис. 2. Залежність конверсії карбоксильних груп вільних жирних кислот від мольного співвідношення НЖК : ЕАФ, взятих на екстракцію:
1 – 1,4 : 1, 2 – 5,7 : 1, 3 – 21,2 : 1

Таблиця 3

Основні технологічні показники естерифікації етанольних екстрактів ВЖК

НЖК : ЕАФ, мас.	ЕС : ЛК, мол.	Час, хв.	К(КГ), %
0,3	21,2	90	10,2
1,1	5,7	150	50,0
3,5	1,4	65	72,0

Отже, оптимальними умовами естерифікації ВЖК, екстрагованих із НЖК, естеро-альдегідною фракцією, є масове співвідношення НЖК : ЕАФ під час екстрагування 3,5 : 1 і час реакції 65 хв (табл. 3), що забезпечує конверсію карбоксильних груп ВЖК 72,0%.

Таким чином, виконані дослідження свідчать, що етилові естери НЖК можна одержувати реакцією з ЕАФ з конверсією понад 70%, що, проте, вимагає подальших досліджень для вдосконалення цього процесу.

- [1] Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е.: Пластификаторы для полимеров. Химия, Москва, 1982.
- [2] Р. О’Брайен.: Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. Профессия, Санкт-Петербург, 2007.
- [3] Огородников С. К., Лестева Т. М., Коган В. Б.: Азеотропные смеси. Справочник. Под ред. проф. В. Б. Когана. Химия, Ленинград, 1971.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ НОВИХ ПРОМИСЛОВИХ АКТИВАТОРІВ МІНЕРАЛЬНОГО ПОРОШКУ ДЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОНУ

Зеновій Ільницький¹, Ігор Поліужин², Федір Цюпко², Сергій Солодкий²

¹ Науково-виробнича компанія “Галичина”,

вул. Стрийська 443, 82106, м. Дрогобич, Україна; renatm@rena.ua

² Національний університет “Львівська політехніка”,

вул. Ст. Бандери 12, 79013, Львів, Україна; ihor.p.poliuzhyn@lpnu.ua

Згідно ДСТУ Б.В.2.7-121-2003 головне призначення мінеральних порошків (МП) для асфальтобетонних сумішей (mineral fillers) – це утворення дисперсної системи разом з органічним в'язучим (бітумом), що переходить з об'ємного стану до плівкового. Ця дисперсна система виконує роль асфальтов'язучої речовини в асфальтобетоні (АБ).

Відомо [1], що частинки МП виконують функцію носіїв для тонких орієнтованих шарів бітуму. Оскільки МП має високу питому площу поверхні в порівнянні з іншими мінеральними складниками, тому він суттєво впливає на властивості асфальтобетону. Технологія активації МП передбачає створення на зернах первинного контактного шару високоструктурованого бітуму, що змінює властивості МП. Для покращення рівномірності розподілу бітуму, підвищення ефективності подрібнення та активації МП його обробка бітумом здійснюється в присутності відповідних поверхнево-активних речовин (ПАР).

Згідно ДСТУ Б.В.2.7-121-2003 до переліку продуктів, що застосовуються для активації мінерального порошку (в подальшому скорочено АМП), відносяться: 1)аніонні ПАР типу вищих карбонових кислот (госиполова смола (бавовняний гудрон); жировий гудрон; синтетичні жирні кислоти C₁₇-C₂₀; кубові залишки синтетичних жирних кислот; окислений петролатум); 2) катіонні ПАР амінного типу (вищі аліфатичні аміни або їх солі, четвертинні солі амонієвих органічних сполук); 3)смола кам'яновугільна; 4) в'язкі дорожні нафтові бітуми; 5) пластифікатори (мазут нафтовий; паливо дизельне).

Різні фактори впливають на поведінку деформації та експлуатаційну ефективність асфальтобетону, включаючи час (тобто швидкість завантаження, час завантаження, період релаксації), температура, напружений стан, режим завантаження, старіння та вологість. Для врахування впливів цих факторів на ефективність асфальтобетону були розроблені [2] відповідні емпіричні математичні моделі. Вплив активованого МП на експлуатаційні властивості асфальтобетону, які визначають його довговічність, здійснюється за такими напрямками [1]: 1) зміцнення структурованої дисперсної системи «бітум-МП»; 2) підвищення густини і зниження водопроникливості асфальтобетону; 3) сповільнення процесів старіння асфальтобетону; 4) підвищення водо- та морозо-стійкості асфальтобетону. За однією з технологій, що була розроблена до 1985 року, для активування поверхні в процесі помелу до складу активуючої суміші, яку беруть в кількості 1,5-2,5 % від маси МП, входить бітум та ПАР у масовому співвідношенні 1:1.[1].

Оскільки застосування активованого МП зменшує кількість бітуму для приготування АБ, тому пошук та випробування нових АМП є актуальними дослідженнями в цій галузі. Результати дослідження ефективності продукції НВК «ГАЛИЧИНА» для виготовлення активованого мінерального порошку приведено в роботі [3], де показано, що використання АМП «РЕНА-ЦЕМЕРІН» марки ПМ в кількості 1% від маси вапняку при отриманні активованого МП дозволяє зменшити кількість бітуму в АБ на 10-15 %.

Мета роботи. Оцінити ефективність нових промислових активаторів мінерального порошку для асфальтобетонних сумішей на основі дослідження властивостей активованого мінерального порошку та фізико-механічних властивостей асфальтобетону (водонасичення, залишкова пористість та границя міцності при стиску) з використанням активованого мінерального порошку.

Експериментальна частина

Об'єктами дослідження були два промислових дослідних зразки нових АМП виробництва НВК "Галичина" (http://repa.ua/about_us): 1) марка РЕНА-ПМ та РЕНА-ПТ. Для отримання МП використовували вапняк виробництва ТОВ «Мінерал» (м. Новий Розділ). Для приготування лабораторних зразків АБ використовували бітум 70/100 (ВАТ «Мозирський НПЗ», Білорусія), що близький за властивостями до бітуму дистиляційного марки БД 60/90 згідно. ДСТУ 4044-2001. Умови проведення експериментів описані в роботі [3]. Дослідження АБ проводили згідно вимог ДСТУ Б В.2.7-89-99 за такими показниками: 1) середня густина; 2) водонасичення; 3) залишкова пористість; 4) границі міцності при стиску за температур 20°C та 50°C.

Результати експериментів та їх обговорення

На рис. 1 приведено залежність питомої площі поверхні МП від витрати АМП. З рис.1 видно, що при збільшенні кількості АМП питома площа поверхні МП для обох зразків АМП помітно зменшується після вмісту 0,5 % АМП і далі на проміжку 0,5-1,5 % АМП це зменшення є майже лінійним з середнім інкрементом 2800-4800 см²/г на 1 % АМП. Це зменшення питомої площі поверхні вапнякового МП можна пояснити певною агрегацією частинок, поверхня яких покрита органічною речовиною. При збільшенні кількості АМП бітумоемність МП зменшується, що показано діаграмою на рис.2.

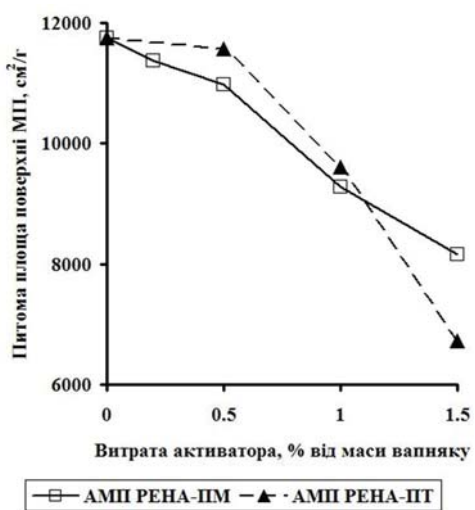


Рис. 1. Залежність питомої площі поверхні МП від витрати АМП (тривалість помелу 3 год.)

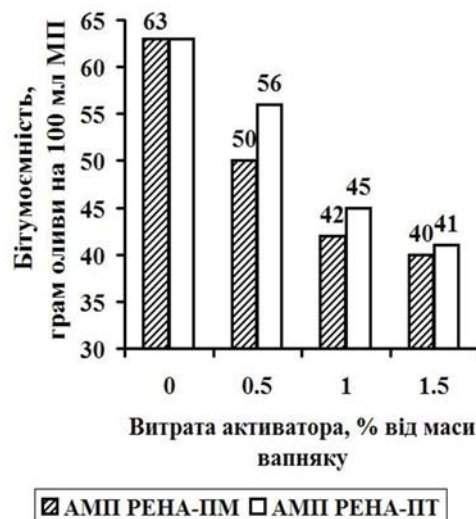


Рис. 2. Залежність бітумоемності МП від витрати АМП (тривалість помелу 3 год.)

Для однакових кількостей АМП завжди більше зменшення бітумоемності спостерігається для зразка РЕНА-ПМ. Максимум цієї різниці (6 грам) припадає на 0,5% АМП і зменшується до одного грама індустриальної оливи при 1,5 % АМП. Збільшення витрати АМП від 1% до 1,5 % зменшує бітумоемність для АМП РЕНА-ПМ тільки на 2 грами. Отже, для дослідження ефективності активованого МП в АБ доцільно використовувати витрату АМП РЕНА-ПМ в кількості 1,0 .% від маси вапняку. Жодна проба

МП з використанням АМП РЕНА-ПТ не пройшла тест на гідрофобність. Зменшення витрати АМП РЕНА-ПМ нижче 0,5 % приводило до втрати гідрофобності МП.

Ефективність активованого МП визначали в піщаному АБ типу Г та дрібнозернистому АБ типу А, які було виготовлено в лабораторії кафедри автомобільних доріг та мостів Національного університету “Львівська політехніка” і склад яких приведено в таблиці 1. Перша серія АБ містила неактивованій вапняковий МП, а для приготування всіх інших серій АБ використовували МП, який був активований АМП РЕНА-ПМ з витратою 1 % від маси вапняку. Для серій АБ з №№ 2,3 та 4 вміст бітуму був меншим від вмісту для серії № 1 на 10%, 15% та 20 %, відповідно.

Таблиця 1

Склад мінеральної частини (МЧ) та вмісту бітуму в лабораторних зразках АБ першої серії для дослідження ефективності АМП РЕНА-ПМ

Компонент АБ	дрібнозернистий АБ типу А	піщаний АБ типу Г
Щебінь фракції 5-20 мм	43 % МЧ	-
Щебінь фракції 5-10 мм	10 % МЧ	-
Відсів щебеню (0-5 мм)	39 % МЧ	90 % МЧ
Мінеральний порошок (МП)	8 % МЧ	10 % МЧ
Вміст бітуму % мас. понад МЧ	6	7

Встановлено, що при зменшенні вмісту бітуму в АБ від 7 до 6 % для типу Г та від 6 до 5 % для типу А густина АБ закономірно майже лінійно дещо зростає, оскільки густина бітуму (0,95-1,5 г/см³) є меншою за густину мінеральної частини. Однак, якщо вміст бітуму в серії №4 є меншим від вмісту для серії №1 на 20%, тоді спостерігається різке зменшення густини АБ при зменшенні вмісту бітуму в АБ від 6 до 5,6 % для типу Г та від 5 до 4,8 % для типу А. Пористість АБ майже лінійно зменшується при зменшенні витрати бітуму. Для пористості спостерігається явище аналогічне до зміни густини тобто, якщо вміст бітуму в серії №4 є меншим від вмісту для серії №1 на 20%, тоді експериментально отримано різке зростання пористості АБ при зменшенні вмісту бітуму в АБ. Очевидно, що при зростанні пористості АБ буде зростати його водонасичення, що показано на основі експериментальних даних на рис.3 у формі лінійних кореляцій. Приріст водонасичення АБ при зростанні пористості АБ на 1 % об. для обох типів АБ є близьким і знаходиться в межах 0,73-0,76 % об., а мінімальне водонасичення АБ відповідає 2,2-2,3% об.

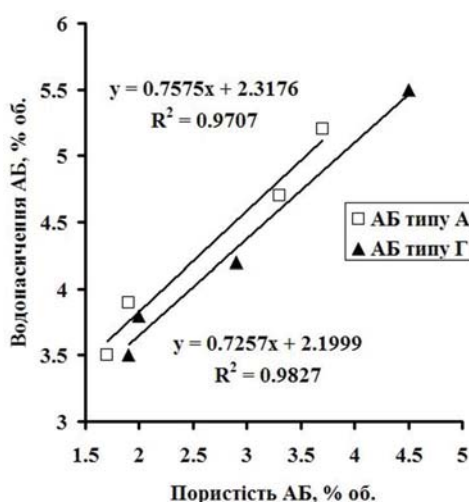


Рис. 3. Кореляції між водонасиченням та пористістю АБ за різного вмісту бітуму в АБ

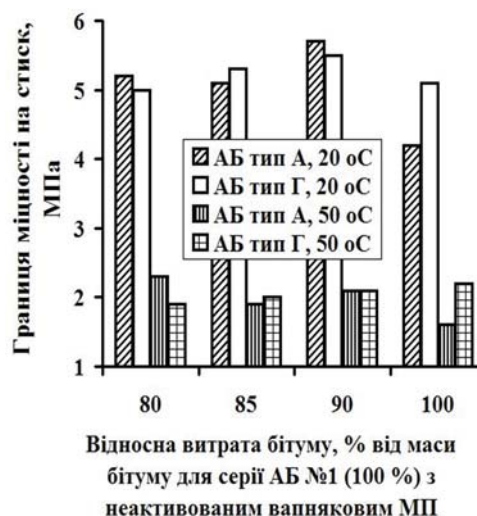


Рис. 4. Границя міцності на стиск (МПа) для АБ типів А та Г при різних витратах бітуму

Зменшення витрати бітуму на 20 % від кількості, що використовувалася для серії АБ № 1 з неактивованим МП, вже не компенсується використанням активованого МП і експериментальні показники пористості 3,7 % об. та 4,5 % об. перевищують допустимі нормативні значення не більше 3,5 % об. та 3,0 % об. згідно ДСТУ Б В.2.7-119:2011 для АБ типів А та Г, відповідно. При такому ж зменшенні витрати бітуму (на 20 %) отримано водонасичення 5,2 та 5,5 % об. для АБ типу А та Г, відповідно, що перевищує нормативні межі 2-5 % об. Згідно діаграми на рис.4 за температури 20 °С при зменшенні кількості бітуму, але при використанні активованого МП спостерігається помітне зростання границі міцності на стиск для обох типів АБ. При цьому для всіх приготованих серій АБ границя міцності АБ на стиск є в 1,6-2,1 рази більшою ніж нормативна величина 2,7 МПа за температури 20 °С. При підвищенні температури границя міцності закономірно зменшується. За температури 50°С для всіх приготованих серій АБ границя міцності АБ на стиск є в 1,1-1,6 рази більшою ніж більша з двох згідно ДСТУ Б В.2.7-119:2011 нормативна величина 1,4 МПа для АБ типу А (1,2 МПа) та типу Г. Отже, для досліджених серій АБ з активованим МП визначальними факторами є водонасичення та пористість АБ щодо обмеження зменшення кількості бітуму не вище ніж на 15 %. Для вибраного за результатами експериментальних досліджень кращого з двох зразків АМП було розроблено технічні умови на продукт виробництва НВК "Галичина" (м. Дрогобич) з товарною назвою «РЕНА-Аквадор», як адгезійної присадки до бітумів (http://rena.ua/prysadky_bitum.html). В таблиці 2 дано основні фізико-хімічні показники адгезійної присадки до бітумів «РЕНА-Аквадор».

Таблиця 2

**Фізико-хімічні показники адгезійної присадки до бітумів
«РЕНА-Аквадор» ТУ-У20.4-30084964-018:2018**

Назва показника	Норма
Зовнішній вигляд	в'язка рідина темно-коричневого кольору
Густина при температурі 20 ⁰ С, г/ см ³ , в межах	0,920 - 0,990
Кислотне число, мг КОН/г, не більше ніж	40
Температура застигання, °С, не вище ніж	6
Зчеплення бітуму з мінеральним матеріалом при концентрації присадки 0,5 %, бали, не менше ніж	4

Оцінка використання продукту «РЕНА-Аквадор» у промислових умовах шляхо-ремонтно-будівельних управлінь показує, що ця адгезійна присадка до бітумів забезпечує високий показник адгезії, термостабільності та водостійкості бітумів і мастик, а також дає можливість покращити економічні показники завдяки конкурентно-нижчій ціні та ефективній концентрації 0,4%-0,5% від маси бітуму, що суттєво не змінює собівартість початкового матеріалу. Використання активованого мінерального порошку дає змогу зменшити витрату бітуму на 15% із одночасним покращенням фізико-механічних властивостей асфальтобетону, що свідчить про високу ефективність активації.

Література

- [1] Дорожний асфальтобетон / Л.Б. Гезенцвей, Н.В. Горельшев, А.М. Богуславский, И.В. Королев. – Под ред. Л.Б. Гезенцвей. – 2-е изд. Перераб. и доп. – Москва: «Транспорт», 1985. – 350 с.
- [2] Kim Y. Modeling of asphalt concrete. - McGraw-Hill Professional, 2009. – 460 p.
- [3] Солодкий С.Й., Гримак О.Я., Сідун Ю.В., Ільницький З.М. Дослідження ефективності продукції НВК «ГАЛИЧИНА» для виготовлення активованого мінерального порошку. – Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. – 2017. – Вип.79. – С.147-150.

ОДЕРЖАННЯ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ОЛІГОМЕРІВ

Дарія Кічура, Богдан Дзіняк

*Національний університет "Львівська політехніка",
Інститут хімії та хімічних технологій, кафедра технології органічних продуктів,
79013 Україна, м. Львів, вул. С.Бандери, 12
dariia.b.kichura@lpnu.ua*

В сучасних умовах розвитку хімічної промисловості проблема утилізації побічних продуктів виробничих процесів шляхом перетворення їх у нові синтетичні продукти набуває дедалі більшого значення. Серед побічних продуктів нафтохімії особливе місце посідають рідкі продукти піролізу вуглеводневої сировини (РПП), що є побічними продуктами етиленових виробництв. Їх утилізація є актуальною проблемою, що має велике економічне та екологічне значення. Найбільш раціональним способом утилізації фракцій рідких продуктів піролізу – коолігомеризація ненасичених компонентів, що входять у їх склад, з метою одержання коолігомерів, які мають широкий спектр застосувань. Існуючі технології синтезу коолігомерів мають ряд суттєвих недоліків, і розробка нової технології, яка була б їх позбавлена, є важливим і актуальним завданням.

Доступність та порівняно невисока вартість вуглеводневих олігомерів, відомих як нафто полімерні смоли (НПС), обумовлена крупнотонажністю відходів процесів вторинної переробки нафтопродуктів, на більшості нафтопереробних та нафтохімічних виробництв. На основі цих відходів методами полімеризації з ненасичених вуглеводнів, які містяться у сировині, одержують НПС. У промисловості для виробництва НПС використовують як йонну (каталітичну), так і радикальну (термічну та ініційовану) олігомеризацію [1, 2]. Недоліком одержаних НПС є те, що вони не містять ніяких функціональних груп, крім ненасичених подвійних зв'язків, що обмежує їх подальше застосування у різних галузях народного господарства. Відтак для урізноманітнення їх асортименту вдаються до хімічної модифікації їх різними модифікуючими домішками, природнього та синтетичного походження. Отримані функціоналі звані вуглеводневі олігомери мають кращі фізико-механічні й фізико-хімічні характеристики. Такі олігомери одержують модифікацією вихідної сировини, змішуючи олігомеризаційну основу з іншими вуглеводневими компонентами або обробляючи сировину хімічними агентами, а також безпосередньо модифікацією готових вуглеводневих олігомерів, а саме НПС, різними хімічними реагентами. НПС термопластичні, гідрофобні, мають високу тривкість у воді, водних розчинах кислот, лугів та солей. Хімічна будова, степінь полімеризації та інші властивості модифікаторів суттєво впливають на фазовий склад лакових розчинів, що відображається на кінцевому стані внутрішньої структури покриття та в значній мірі визначає її рівноважність і гетерогенність [1].

Впродовж останнього десятиріччя проблемі синтезу НПС олігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракцій РПП присвячено ряд робіт. Проте переважаюча більшість з них спрямована на використання пероксидних, азоініціаторів, кремнійорганічних ініціаторів та ініціаторів з вмістом пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 [3]. Застосування процесу ініційованої олігомеризації дозволяє отримати функційні НПС, які, крім подвійних зв'язків, містять реакційноздатні (карбоксільні, гідроксільні, пероксидні, епоксидні) групи. Недоліками вказаного процесу є: складність технології, використання достатньо дорогих ініціаторів, їх пожежо- та вибухонебезпечність, а також значна тривалість процесу (10 ... 50 год.)

Технологія процесу термічної олігомеризації фракцій РПП дозволяє одержувати світлі НПС, що якнайкраще відповідають вимогам лакофарбової та гумової промисловості. Проте вихід смол – до 50,0 % мас., основний недолік процесу – необхідність використання високих температур (478 ... 558 K) і тиску (0,8 – 1,1 МПа). Технології синтезу НПС каталітичною олігомеризацією мономерів фракції С₉ РПП також мають позитивні й негативні сторони. До перших слід віднести відносно м'які умови проведення процесу, та незначну його тривалість до 3 год. В цей час як до недоліків агресивні за своєю природою кислотні каталізатори, деякі з них досить дорогі, додаткову стадію вилучення каталізатора з цільового продукту, що у свою чергу збільшує кількість побічних продуктів виробництва. Одержані смоли знаходять застосування як компоненти алкідних лаків або як пом'якшувачі при регенерації гуми термомеханічним методом [4 – 8].

У робота проводились дослідження процесу хімічної модифікації готових НПС різними за своєю природою модифікаторами. З літературних джерел відомо, що ненасичені монокарбонові кислоти широко використовуються для процесів хімічної модифікації олігомерів, що містять у своїй структурі ненасичені фрагменти, для покращення їх фізико-хімічних характеристик. Робота є продовженням низки експериментальних досліджень, що мають за мету суттєво покращити фізико-хімічні характеристики НПС використовуючи реакційноздатні та сумісні зі смолами модифікатори. Як об'єкт досліджень використовували НПС, отриману шляхом ініційованої олігомеризації фракції С₉ піролізу дизельного палива [9]. Для вивчення впливу природи модифікуючої домішки застосували: малеїновий ангідрид (МА), диалілфталат (ДАФ), кротонову (КК) і акрилову кислоти (АК).

Покращення фізико-хімічних показників МНПС може бути досягнуто шляхом хімічної модифікації, яка завдяки варіюванню стану вихідної сировини та умов самого процесу дозволяє одержувати достатньо широкий асортимент таких продуктів, з метою задоволення потреб різних галузей народного господарства. Процес модифікації готових смол проводили використовуючи різні кількості модифікуючої домішки (5 ... 20 % мас.), при різних температурах 433...473 K, протягом 6 годин. Модифікацію НПС досліджували з використанням 5...20 % мас. кислоти (тривалість процесу – 2...6 год). Реакцію проводили у чотиригорлій колбі зі зворотнім холодильником, мішалкою, термометром та барботером для інертного газу (аргон). Встановлено (див. табл.), що збільшення концентрації модифікатора сприяє збільшенню числа омилення та кислотного числа. Функціональні числа зростають по мірі збільшення концентрації модифікатора від 5 до 15 % мас., відтак подальше зростання кількості модифікуючої домішки не супроводжується таким ж зростанням функціональних груп. Число омилення – важливий показник, що характеризує здатність олігомери покращувати адгезійні властивості, а, отже, і застосовувати його для одержання стійких захисних проклеюючих покриттів. У значній мірі число омилення визначається концентрацією ангідриду (МА) чи естеру (ДАФ). Спостерігаємо пряму залежність значення числа омилення смоли від концентрації модифікуючої домішки в усьому досліджуваному інтервалі температур 433 ... 473 K. Підвищення температури процесу хімічної модифікації також сприяє зростанню числа омилення НПС, але, якщо при підвищенні температури від 433 до 453 K зростання числа омилення смоли складає 5...10 мг KOH/г, подальше підвищення температури до 473 K числа омилення НПС зростає – на 1...3 мг KOH/г. Колірність функціональних НПС, найкраща при використанні АК та МА. Ненасиченість або бромне число функціональних НПС, зменшується відповідно до вмісту модифікуючої домішки в реакційній масі, що говорить про взаємодію саме за цими зв'язками, й знаходиться в однаковому числовому інтервалі для всіх модифікаторів.

**Залежність фізико-хімічних характеристик функціональних НПС
від природи модифікуючої домішки (T = 453 К)**

№ п.п.	Найменування показників	5 % мас.	10 % мас.	15 % мас.	20 % мас.
малеїновий ангідрид					
1.	Бромне число, г Br ₂ /100 г	28	21	15	11
2.	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	30-40	30-40	40-50	40
3.	Кислотне число, мг КОН/г	2	4	5	6
4.	Число омилення, мг КОН/г	53	97	145	193
диалілфталат					
1.	Бромне число, г Br ₂ /100 г	21	19	17	11
2.	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	40	40-50	50	50
3.	Кислотне число, мг КОН/г	1,75	3,35	4,8	5,9
4.	Число омилення, мг КОН/г	55	107	160	195
кротонова кислота					
1.	Бромне число, г Br ₂ /100 г	27	25	21	19
2.	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	30	30-40	40	40-50
3.	Кислотне число, мг КОН/г	41	69	119	135
акрилова кислота					
1.	Бромне число, г Br ₂ /100 г	25	22	16	15
2.	Колір за ЙМШ, мг J ₂ /100 см ³	30	20-30	20	20
3.	Кислотне число, мг КОН/г	45	83	129	165

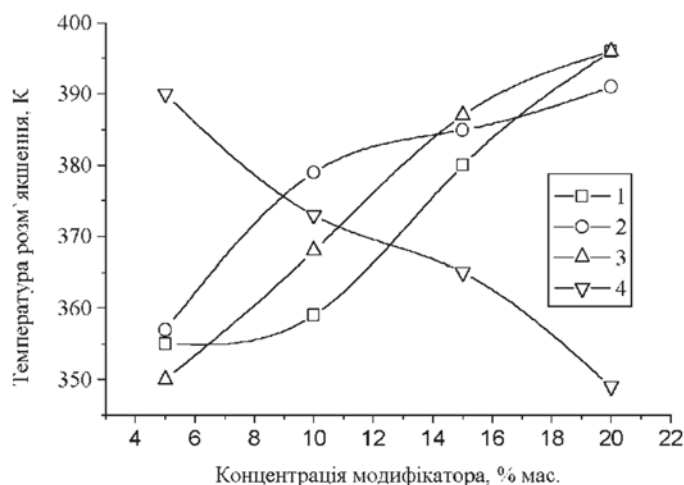


Рис. 1. Вплив природи модифікуючої домішки на температуру розм'якшення функціональної НПС: 1 - МА, 2 - ДАФ, 3 - КК, 4 - АК.

Введення у структуру НПС реакційноздатних функціональних COO- і COOH-груп покращує їх властивості, а отже і суттєво розширює використання одержаних смол. Такі функціональні НПС мають підвищену у порівнянні зі звичайною смолою температуру розм'якшення. Як видно з рис. 1 зі зростанням концентрації модифікатора температура розм'якшення також зростає, аномалія спостерігається лише при використанні АК. Температура розм'якшення залежить від багатьох характеристик полімеру, основною з яких є хімічний склад та його структура. Ця температура зменшується зі збільшенням концентрації модифікатора. Збільшення молекулярної маси вуглеводневого олігомеру спостерігається при використанні всіх типів модифікаторів (рис. 2.).

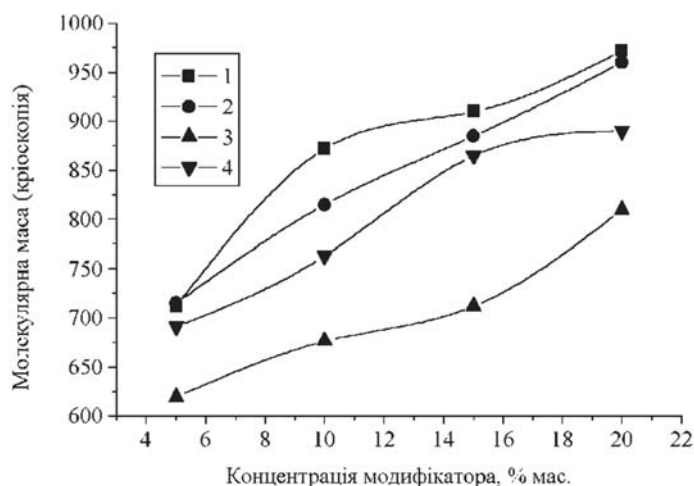


Рис. 2. Залежність молекулярної маси від природи модифікуючої домішки функціональних НПС: 1 - МА, 2 - ДАФ, 3 - КК, 4 - АК.

На основі проведених досліджень визначені оптимальні умови синтезу модифікованих НПС. Встановлено, що введення у структуру НПС ангідридних та карбоксильних ланок покращує такі характеристики смоли як: адгезія, водорозчинність, температуру розм'якшення, атмосферостійкість. Визначено залежність фізико-хімічних характеристик модифікованих НПС від температури процесу, а також природи і концентрації модифікатора.

Література

- [1] Думский Ю. В., Но Б. И., Бутов Г. М. Химия и технология нефтеполимерных смол. М.: "Химия", 1999.
- [2] Д. О. Кондрашев Развитие отечественных технологий нефтепереработки в условиях глобальной конкуренции с мировыми лидерами Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 11. С. 5 – 11.
- [3] М. М. Братичак, О. Б. Гринишин, Ю. В. Присяжний, А. П. Пушак. Нафтополімерні смоли із функційними групами. Синтез, властивості, застосування. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2016.
- [4] Федорова О. Ю., Бокова Е. В., Волгина Т. Н., Мананкова А. А. Окислительная модификация дициклопентадиенсодержащих нефтеполимерных смол. Фундаментальные исследования. 2013. № 8-3. С. 756 – 759.
- [5] Kukurina O.S., Slavgorodskaya O.I., Ustimenko Y.P. liquid phase petroleum resin oxidation by systems based on hydrogen peroxide *Advanced Materials Research.* 2014. Т. 1040. С. 323-326.
- [6] Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Нгуен В. Использование жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья в синтезе нефтеполимерных смол. Успехи современного естествознания. 2015. № 1-7. С. 1130-1133.
- [7] Wang G.Q., Zhang W.X., Liang J.C., Chen G.Y., Wei Z.Y., Zhang L. Preparation of C₅ petroleum resins using Et₃NHCl - AlCl₃ as catalyst *Asian Journal of Chemistry.* 2013. Т. 25. № 5. С. 2829 – 2832.
- [8] Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Дубова М.М., Бондалетов О.В., Кошеварова А.Н. Сополимеризация циклопентадиеновой фракции с эфирами акриловой кислоты под действием каталитической системы TiCl₄ – Al(C₂H₅)₂Cl. *Вестник Кузбасского государственного технического университета.* 2013. № 5 (99). С. 39 – 42.
- [9] Дзіняк Б. О. Наукові основи і технологія коолігомерів з побічних продуктів піролізу вуглеводнів : автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук : 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу; Національний університет «Львівська політехніка». – Львів, 2013. – 42 с.

Ключові слова: рідкі продукти піролізу, нафтополімерна смола, модифікатор, коолігомеризація, вуглеводневий олігомер.

ПОЛІМЕРИ, КОМПЗИТИ І НАНОКОМПЗИТИ POLYMERIC MATERIALS, COMPOSITES AND NANOCOMPOSITES

РОЗРОБКА ФОТОПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПЗИТИВ З ВИКОРИСТАННЯМ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ МОДИФІКАТОРІВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ЗАПИСУ ІНФОРМАЦІЇ

Валентина Сисюк, Василь Гранчак, Петро Давискиба, Володимир Грищенко

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАНУ, Київ, Харківське шосе, 48
sisyk.valentina@gmail.com*

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Пушаржевського НАНУ, Київ, пр-т Науки, 31
granchakvm@ukr.net*

Проведена розробка фотополімеризаційних наноккомпозитів з включенням до складу кремнійорганічних модифікаторів, які забезпечують необхідний комплекс властивостей для використання в поліграфічній галузі в різних технологічних процесах. Були проведені дослідження по включенню до складу композицій дрібнодисперсного наповнювача – аеросилу (колоїдний двооксид кремнію) та метакрил-функціонального силану 3-метакрилоксипропілтриметоксісилан (МЕМО). Встановлено зростання ступеня фотохімічних перетворень, зменшення часу експонування, зростання фізико-механічних та експлуатаційних властивостей матеріалів. Визначено оптимальні концентрації модифікаторів для використання їх в технологічних процесах поліграфії, проведені виробничі випробовування з подальшим впровадженням розроблених матеріалів у виробництво.

Проблема створення нових фотополімеризаційних матеріалів з необхідним комплексом фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей завжди була актуальною і на даний час вирішується включенням в полімерну матрицю певної кількості структурованих фрагментів з формуванням нанорозмірних систем для одержання композиційних матеріалів різного призначення. Для розробки таких матеріалів перспективним є застосування кремнійорганічних модифікаторів, за допомогою яких можна змінювати і керувати фотохімічними та оптичними властивостями матеріалів, їх електропровідними, міцністними, адгезійними, теплопровідними характеристиками [1-2].

Проведена робота включала створення та дослідження чутливих до дії світла полімеризаційних композицій на основі олігоуретан- і олігоефіракрилатів з використанням кремнійорганічних модифікаторів для одержання наноструктурованих реєструючих середовищ, що використовуються в технологічних процесах запису інформації, при виготовленні та оздобленні поліграфічної продукції із заміною імпорتنних матеріалів, а також для виготовлення пакування, фотоадгезивів, штампів, рел'єфно-крапкових зображень шрифту Брайля для незрячих та інших фотоактивних матеріалів. Такий широкий спектр застосування матеріалів передбачає можливість цілеспрямованого регулювання їх технологічними і експлуатаційними властивостями. До складу фотополімеризаційноздатних композицій (ФПК) входили реакційноздатні олігомер-мономерні системи, фотоініціатори, кремнійорганічні наноструктуровані модифікатори та інші наночастинки, що забезпечують вільнорадикальний механізм полімеризації з формуванням гетерогенної структури нанорозмірних композитів [3].

Композиційні матеріали створювали на основі олігоуретанакрилату, що являє собою продукт взаємодії ізофорондіізоціанату марки Desmodur I, триметилпропану, лапролу 1002 і монометакрилового ефіру етиленгліколю (ОУА-ІЗФ) з додаванням триетиленглікольдиметакрилату та інших компонентів. В якості модифікуючих сполук використано: ефіракрилат з третинною аміногрупою (прискорювач фотоотвердження), який є продуктом взаємодії гліцедилметакрилату з діетиламіном; кремнійорганічний акрилат, який є продуктом взаємодії гліцедилметакрилату та 3-амінопропілтриетоксисилану і покращує фізико-механічні, адгезійні властивості, термостійкість полімеру, а також силанметакрилат – 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан, колоїдний діоксид кремнію для покращання фотохімічних та структурних характеристик матеріалів.

Для створення наноструктурованих матеріалів були проведені дослідження по включенню до складу ФПК дрібнодисперсного наповнювача – аеросилу (колоїдний двооксид кремнію). Для приготування ФПК використовувався гідрофобний AEROSIL R972 з поверхнею, модифікованою диметильними групами, питома площа поверхні складає $130\text{ м}^2/\text{г}$. Обрано метод полімеризаційного наповнення, який базується на полімеризації мономерів на поверхні частинок наповнювачів, що змінює центр хімічних перетворень з підсиленням міжфазової взаємодії та дозволяє керувати процесом утворення структури. Готували ФПК на основі ОУФ-ІЗФ за №№ 1-4 з включенням різної кількості аеросилу: ФПК-1 - 0%, ФПК-2 - 1%, ФПК-3 – 2%, ФПК-4 – 3%. Для включення до складу ФПК аеросил попередньо розчиняли в ТГМ-3 (14% розчин аеросилу).

На рисунку 1 наведено кінетику затвердження ФПК №№ 1-4 на основі ОУА-ІЗФ з різним вмістом аеросилу у складі. Процес затвердження полімерного матеріалу оцінювався зростанням відносної твердості покриття в процесі його опромінення УФ – світлом. Показник твердості покриття визначався у відносних одиницях за маятниковим приладом М-3.

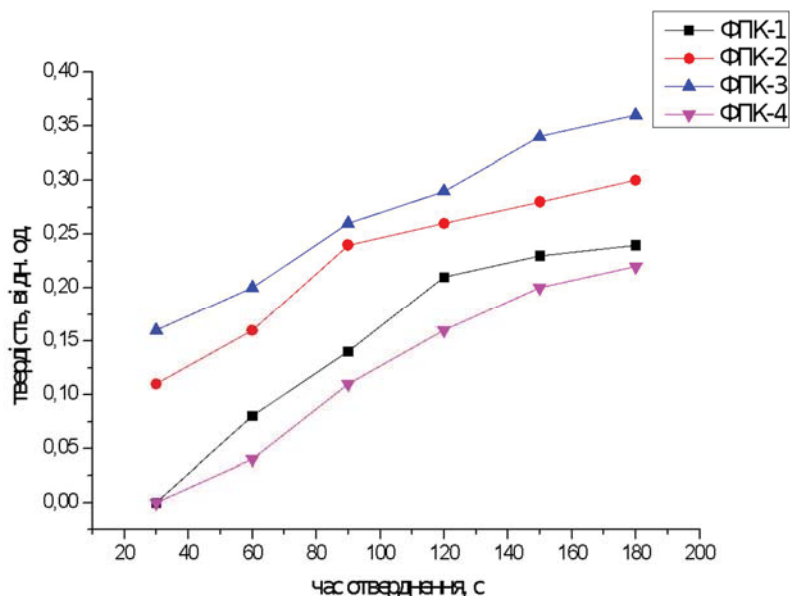


Рис. 1. Вплив вмісту аеросилу на кінетику фотозатвердження ФПК

Результати показують, що кінетичні процеси формування полімерної структури для досліджених ФПК є різними. Особливо відрізняються кінетичні процеси ФПК-2,3, що відповідають концентрації 1-2% наповнювача, які проходять з значною швидкістю і досягненням високого ступеня фотохімічних перетворень. При збільшенні вмісту аеросилу до 3% процес полімеризації значно уповільнюється, значення твердості покриттів є

невисокими. Механізм впливу колоїдного аеросилу пов'язаний із диспергуванням в композиції силанольних груп двооксиду кремнія, утворенням водневих зв'язків між собою і молекулами дисперсійного середовища композиції та створенням просторової решітчастої системи, що структурується з полімеризаційним продуктом і формує нанокомпозиційний матеріал з новими властивостями.

В процесі роботи були розроблені ФПК №№ 5,6,7, основний склад відповідає попереднім композиціям. До складу цих композицій в різній кількості додавали модифікатор – метакрил-функціональний силан 3-метакрилоксипропілтриметоксисилан (МЕМО) з наявністю алкокси-груп, що гідролізуються з утворенням силанольних груп, які можуть хімічно приєднуватись до неорганічних субстратів. Також цей продукт характеризується наявністю метакрилових функціональних груп, які взаємодіють в процесі полімеризації ФПК. До складу ФПК включено різну кількість метакрилсилану: ФПК-5 включає 5 мас.%, ФПК-6 – 10 мас.%, ФПК-7 – 15 мас.%. На рисунку 2 наведено кінетику затвердження ФПК №№ 5-7 на основі ОУА-ІЗФ з різним вмістом продукту МЕМО та ФПК-1 без модифікатора.

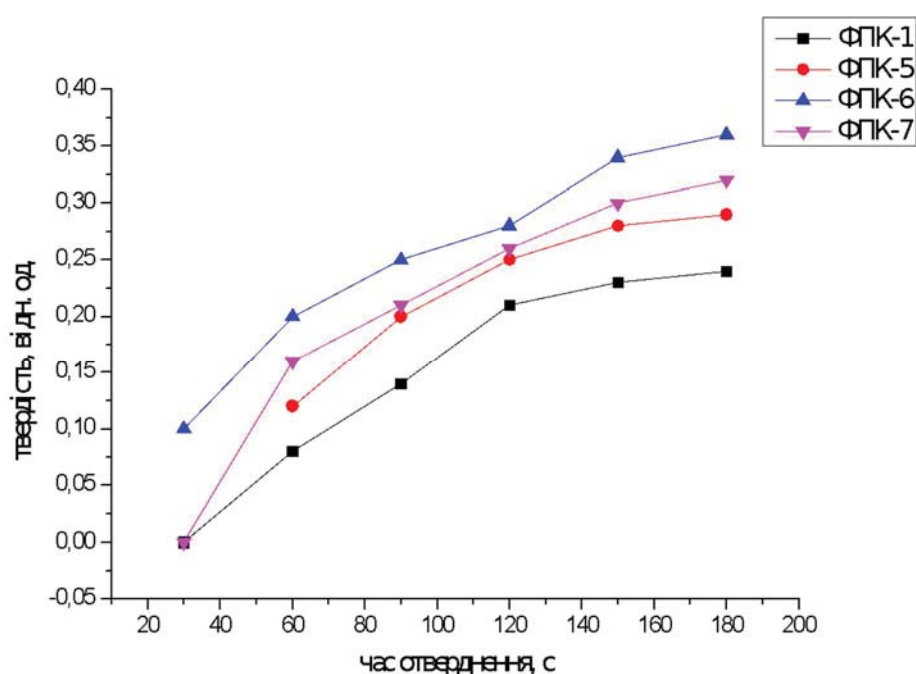


Рис. 2. Вплив вмісту модифікатора МЕМО на кінетику фотозатвердження ФПК

Аналіз показує зростання фотохімічної активності ФПК з включенням метакрилсилану, при 10% вмісту досягається високі значення твердості полімерної плівки, зростають швидкість та ступень перетворень. Збільшення концентрації до 15% приводить до деякого зменшення показників фотохімічних перетворень.

В таблиці наведено результати досліджень фізико-механічних властивостей оптимальних ФПК з відповідним комплексом властивостей для застосування в технологічних процесах поліграфії. В'язкість композиційного матеріалу, що характеризує реологічні властивості, є одним з важливих показників для використання у виробничих процесах. Показник міцності при згині оцінений в мм, як стійкість поверхні до згину навколо металевих циліндрів різного діаметру. Значення адгезії покриттів до поверхні нанесення (кераміка, метал) оцінена в балах за ГОСТ 15140 методом решітчастих надрізів (1 бал

відповідає високій адгезійній міцності, 2, 3 бали показують зниження адгезії, 4 бали – погана адгезія з руйнуванням шару).

Аналіз таблиці показує вплив аеросилу та силанакрилату на зменшення часу експонування покриття, значне зростання його твердості, міцності до згину та високу адгезію до поверхонь нанесення. Оптимальним визначається вміст аеросилу 1-2% із забезпеченням найкращих показників адгезії, міцності, твердості та оптимальна концентрація модифікатора МЕМО становить 10%. При подальшому зростанні вмісту модифікаторів порушується фазова однорідність композиційного матеріалу, що приводить до погіршення властивостей.

Вплив модифікаторів на властивості ФПК

Основні властивості	Шифр ФПК, особливості складу			
	1 (без модифікатора)	3 (2 % аеросилу)	5 (5% МЕМО)	6 (10% МЕМО)
Розтікання, мм	68	56	71	72
Час затвердження, с	60	30	30	20
Твердість, відн. од	0,13	0,25	0,22	0,27
Міцність при згині, мм	3	1	1	1
Адгезія, бали (кераміка / метал)	3 / 2	1 / 1	2 / 2	1 / 1

Розроблені ФПК з включенням до їх складу кремнійорганічних модифікатора МЕМО та колоїдного двооксиду кремнію характеризуються необхідним комплексом властивостей для їх використання в якості фотоадгезивів, в результаті чого здійснюється удосконалення технологій оздоблення друкованої та пакувальної поліграфічної продукції за допомогою холодного тиснення фольгою на різних матеріалах.

- [1] Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С.: Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Наукова думка, Киев, 1985.- 206 с.
- [2] Маслюк А.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. Наукова думка, Київ, 1989.- 192 с.
- [3] Маслюк А.Ф., Шибанов В.В., Колендо О.Ю., Шахнін Д.Б.: Фотосенсибілізована полімеризація. УАД, Львів, 2009. – 396 с.

COMPOSITES BASED ON SECONDARY POLYETHYLENE AND GEORGIAN MINERALS

Lana Shamanauri and Jimsher Aneli

R.Dvali Institute of Machine Mechanics, 10 Mindeli Str. Tbilisi 0186 Georgia, e-mail: jimaneli@yahoo.com

Abstract: The polymer composites on the basis of secondary polyethylene and the minerals spread in Georgia (andesite from Bakuriani, quartz sand from Sachkhere and slag from Okami) have been obtained. There are studied some physical-mechanical properties, thermal stability and materials hydrophobicity. It is shown that the ultimate strength and thermal stability of the composites extremely depend on the type and concentration of the filler. For composites containing binary filler (quartz sand + slag) discovered the synergistic effect- anomaly increasing of the ultimate strength at definite ratio of the fillers.

1. Introduction

Environment ecological protection and utilization of the industrial wastes present today very important and actual problems. From the scientific- technical literature it is known that if the development of the composites based on secondary thermoplast materials, in which the different dispersive or natural and artificial fiber fillers are used, about 40 % of the primary ores can be spared. In the secondary polymer composites the industrial technological wastes as trimming, injection molding heads technical tare, films, bottles and so on are used. The content of such wastes was varied in the range 10 - 60 %.

Polyethylene now is one of more spread polymer, which is due to many positive exploitation properties and low cost [1, 2]. The high pressure polyethylene industrial wastes as binder are used in our work.

2. Experimental

2.1 Research objects and methods of obtaining

There were used the fine dispersive powders, obtained in result of grinding of different polyethylene bags of domestic destination. Most of them are made from polyethylene of high pressure (with low density). Three types of minerals Bakuriani andesite, Sachkhere quartz sand and Okami slag were used as composite fillers with wide range concentrations.

Below the short characteristics of these fillers are presented.

andesite (word basis -American mountains Ands) volcanic origination dark red color dense, but sometimes is porous material. This mineral is wide spread material in the AdJara- Trialeti mountain (Borjomi-Bakuriani, Tsikhisjvari) kazbegi region (mkinartsvery, Kabarjina), in the sources of the rivers Liakhvi, Ksani, and Aragvi, on the Javakheti plateau. Andesite is used as a building and acid proof material;

- Quartz sand from Sachkhere *includes the quartz particles, content of silicon oxide near 70-85% and rest are iron, calcium and magnesium oxides. Besides of the sand includes 5% clay and dust particles.*

- slam from Okami *is red color micro-porous volcanic generated mineral with high specific surface. In Georgia this mineral is used as warm-isolated material . The slam is belong to basalt type porous variety. It is the glass with alumo-silicate content (75-80%). 20% of this material is crystalline. Density 2630 kg/m³.*

At the initial stage the mixing of composite ingredients in the propeller mill during 2-3 min.

In result of mixing of the polymers and different fillers the homogeneous powder was obtained, which after preliminary drying at 50-70°C underwent to the pressing in the standard press-forms (cylindrical and rectangular). The samples were obtained after pressing at 8-10 MPa and temperature 140-150°C during 10-15 min.

2.2. Methods of samples testing

The samples were tested on the strengthening at compression. Mechanical parameters were defined on the Germany device of type Dinstant. The water absorption was defined separately. The temperature stability was defined on the apparatus of Vica.

3. Results and discussion

First of all it was necessary the determination of dependence of material properties on the type and concentration of fillers. With this aim on the basis of polyethylene we obtained the composites, in the content of which the mineral powders with concentrations 20-60wt% (20,30,40, 50 and 60) were included.

On the Fig.1 The dependence of composite mechanical strengthening (at compression) on the filler concentration is presented. From this Figure one can see that this dependence for all samples has an extreme character, on the curves the maximums are appeared. This result is in full agree with well known dependence - the left side of these curves corresponds to mechanical enhances because of formation the contacts between macromolecules and filler particle surfaces, but after definite concentration in result of formation of filler particles associates (at this moment not all particles wetted by macromolecules), which is equivalent to formation of the definite structural defects, the mechanical strengthening of composites decreases step by step. This process enhances with future increasing of the filler concentrations. The difference between curves is described by difference of filler types. This difference is expressed in the character of particles surface profile (partially surface smoothness). The particles with deep irregularities contribute to penetration of the polymer segments to the micro-empties of filler particles and formation of engagements. In this way physical bonds are formed (formation of Van-der-Waals bonds), which lead to increasing of mechanical strengthening of the composite. Besides of here it is possibility the formation of chemical bonds between active chemical groups on the filler surface and macromolecules, which will further strengthen the composite. The character of the noted dependence appears in the thermal stability properties - at near same concentrations thermal stability receives the stable significances, which corresponds to limit of this parameter (Fig.2).

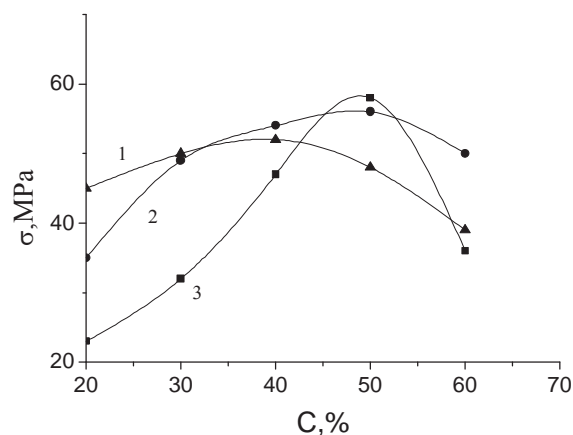


Fig.1. Dependence of the composite ultimate strength (at compression) of the PE composites containing quartz sand (1), slam(2) and andesite (3) on the filler concentration

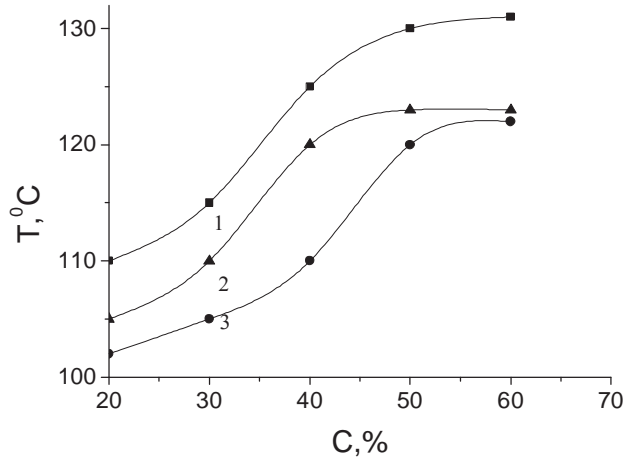


Fig.2. Dependence of the composite softening (by Vica method) of the PE composites containing quartz sand (1), slam(2) and andesite (3) on the filler concentration

It is known that in some cases it is possible to increase the physical properties of composites by use of binary fillers [3]. With this aim we prepared the composites based on PE and binary fillers quartz sand and slam, concentrations of which was varied in two groups of sum concentrations: 40wt% and 50wt%. In accordance with the experimental data on determination of the dependence of ultimate strengthening of composites on the different proportion of the fillers in them these curves are characterized with maximums.

On the Fig.3 the maximum of ultimate strength appears for composites containing the fillers slam and quartz sand with proportion 30/70 (curve 1), when the sum of the fillers is 50wt%. Analogical maximum has the curve 2 of the same dependence at proportion of the same fillers 40/60, when the sum of the fillers is 40wt%. The maximums on the curves are corresponded to s. c. synergistic effect - non-additive improving of the material properties at definite proportion of ingredients in the binary filler [4].

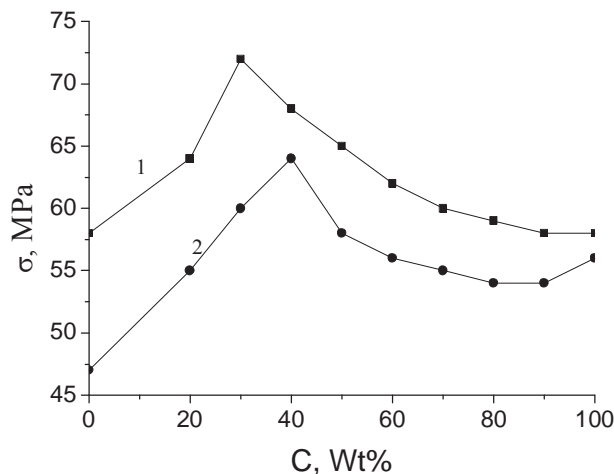


Fig.3. Dependence of the composite ultimate strength (at compression) of the PE composites with binary filler (quartz sand + slam) at the filler sum concentration 50wt % (1) and 40 wt% (2). On the x axis - the concentration of slam in binary filler

Comparison of numerical data of obtained dependences for composites containing binary fillers (Fig.3) and composites with one filler (Fig.1) shows that by combination of the fillers it is possible to enhance the mechanical properties of the composites. It must be noted that the experiments on investigation of hydrophobic properties of the composites show that water absorption by composites is rather low (no more than 1.5%). This fact shows that the microstructure of the composites contains a rather low amount of structural defects (partially empties, cracks, etc).

Conclusions

- 1. On the basis of industrial and domestic wastes there are obtained and studied polymer composites containing fine dispersed andesite, slum and quartz sand.***
- 2. Experimentally is established that the physical-mechanical, thermal and hydrophobic properties are essentially depend on the type and concentration of the fillers.***
- 3. In case of the composites containing binary fillers it is found the optimal proportion of the fillers in the blend, which ensure some physical properties better than for composites containing one filler from binary blend.***
- 4. Water absorption of all investigated by us composites is not more than 1.5%.***

References

- [1] Achilias D.S., Roupakias C., Megalokonomos P., Lappas A.: Journal of Hazardous Materials, 2007, 149, 536.
- [2] Jassim A.K.: Procedia Manufacturing, 2017, 8, 635.
- [3] Asare E., Basir A., Tu W., Porwal H., Zhang H., Liu Y.: Nanocomposites, 2016, 2, 58.
- [4] Pedrazzoli D., Pegoretti A., Kalaitzidou K.: J.Appl.Pol.Sci., 2015, 132, 4168.

FLUORINE CONTAINING SILOXANE BASED POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANES

O. Mukbaniani^{1,2}, ***J. Aneli***², ***T. Tatrishvili***^{1,2}, ***E. Markarashvili***^{1,2}, ***A. Tlashadze***¹

¹*Iv. Javakhishvili Tbilisi State University, I. Chavchavadze Ave., 1, Tbilisi 0179, Georgia*

²*Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Iv. Javakhishvili Tbilisi State University, I. Chavchavadze Ave., 13, Tbilisi 0179, Georgia*

E-mail: omar.mukbaniani@tsu.ge

Since Wright discovered ionic conductivity in a PEO/Na⁺ complex, the research and development effort have become quite active on solid polymer electrolytes (SPE), in particular, on the improvement of the ionic conductivity. The principal requirements for high conductivity of a SPE are the ability to solvate ions and a low glass transition temperature to afford facile ion transport.

The promotion of the anion–cation dissociation is desirable, because it leads to enhancement of ionic conductivity via an increase in the free ion concentration. Recognizing that the ionic conductivity of polymer electrolytes is enhanced in the elastomeric amorphous phase by the segmental motion of the polymer chains, significant research has been undertaken to develop a polymer structure having a highly flexible backbone and amorphous character. Among the polyphosphazenes, polyacrylate and inorganic polymers, polysiloxanes are particularly promising because they can have a wide variety of substituents bound to silicones in the backbone of the alternating silicon and oxygen atoms. Polysiloxanes are superior to polyphosphazenes because of their backbone flexibility, chemical stability, thermal stability, and low toxicity.

The polysiloxanes, with very low glass transition temperatures, $T_g = -123^{\circ}\text{C}$ for poly(dimethylsiloxane), and extremely high free volumes, are expected to be good hosts for Li⁺ transport, when polar units are introduced into the polymer backbone. A variety of organic donor groups can be bound to the silicon that includes fluorine host groups in the side chain of siloxane matrix which give us possibility to change ion-conducting properties of polymer electrolyte membranes.

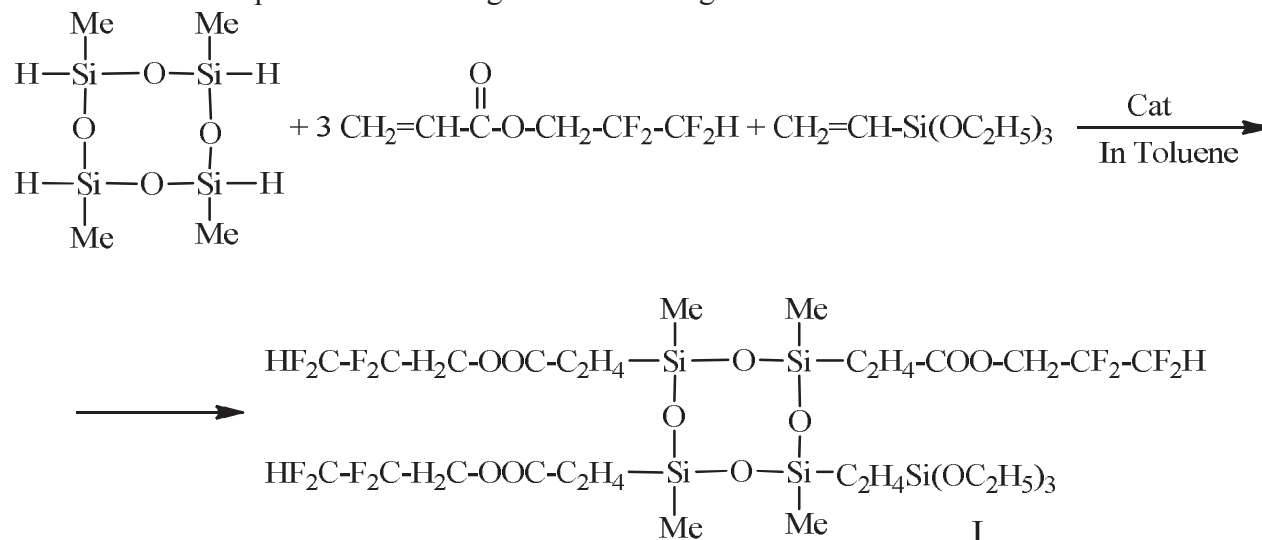
The main aim of our work was the synthesis methylcyclotetrasiloxane (D₄^{R,R'}) with propyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate groups and ethyltriethoxysilyl groups at silicon via hydrosilylation reaction of 2.4.6.8-tetrahydro-2.4.6.8-tetramethylcyclotetrasiloxane (D₄^H) with 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate and vinyltriethoxy in the presence of platinum catalysts (platinum hydrochloric acid, Karstedt's catalysts and Pt/C (10%)) at 50^oC have been carried out in melt condition and in toluene solution. It was established that hydrosilylation reaction of D₄^H with 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate and vinyltriethoxysilane proceeds vigorously at the beginning stages first 3-7 minutes. From literature [15] it's known that hydrosilylation reaction 2.4.6.8-tetrahydro-2.4.6.8-tetramethylcyclotetrasiloxane (D₄^H) with allyl butyrate and vinyltriethoxysilane in melt condition proceeds vigorously, which changes the direction of hydride addition and partially substituted hydroxyl containing methylcyclotetrasiloxanes are obtained.

For decreasing of side reactions and for obtaining fully substituted cyclotetrasiloxane (D₄^{R,R}) we have investigated hydrosilylation reactions of D₄^H with 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate and vinyltriethoxysilane we continue to study reactions in dry diluted toluene solution at various temperatures: 30, 40 and 50^oC. During the hydride addition reactions, the changes of active ≡Si-H bonds' concentrations in time were observed. During hydrosilylation reaction of D₄^H with 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate the decrease of active Si-H bond in hydrosilylation reaction

have been studied. It was shown that the activity of catalysts for hydrosilylation reactions of D_4^H with allyl trifluoroacetate decreases in the next rank: Karstedt's catalyst $\approx H_2PtCl_6 > Pt/C$.

The optimal condition of hydrosilylation reaction of D_4^H to 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate and vinyltriethoxysilane have been determined it is 50°C temperature and dilute solution in dry solvent (toluene) and Karstedt's catalysts.

The reaction proceeds according to the following scheme 1:



Scheme 1. Hydrosilylation reaction of D_4^H with 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate and vinyltriethoxysilane

The obtained organocyclotetrasiloxane I is transparent, viscous product well soluble in ordinary organic solvents. The structure and composition of obtained compound was determined by elemental analysis, molecular mass, molecular refraction, FTIR, ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR spectra data.

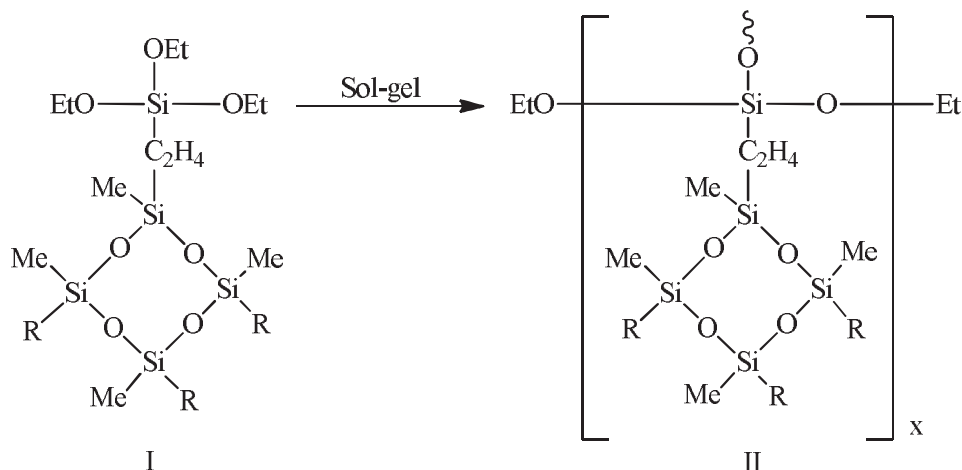
In the FTIR spectra of compounds I (Figure 1 and 2) one can observe absorption bands characteristic for asymmetric valence oscillation of linear $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ bonds at 1080 cm^{-1} . One can observe absorption bands at 786, 1171, 1270, 1762 and $2800\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$, characteristic for valence oscillation of $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$, $\text{CO}-\text{O}$, $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$, $\text{C}=\text{O}$ and $\equiv\text{C}-\text{H}$ bonds accordingly. The absorption bands characteristic of $\text{Si}-\text{H}$ bonds disappears.

In the ^1H NMR spectra of compound I (Figure 2) one can see singlet signals for $\text{Si}-\text{Me}$ protons with chemical shift $\delta=0.12 \text{ ppm}$, signal with center of chemical shift at $\delta=0.56$ and 1.2 ppm for methylene protons in the fragment $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2$ (anti Markovnikov addition to vinyltriethoxy silane and 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate); The triplet signal with center of chemical shift at $\delta=0.9$ and 1.6 ppm corresponds to methyl protons in in the fragment $=\text{CH}-\text{CH}_3$ (in case of Markovnikov addition); The signal with center of chemical shift $\delta=1.64$ and 2.4 ppm corresponds to methine protons during Markovnikov addition to to vinyltriethoxy silane and 2,2,3,3-tetrafluoropropyl acrylate. The multiple signal with center of chemical shifts at $\delta=2.4 \text{ ppm}$ is characterized for the methylene protons in $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ fragment. The multiple signal at 3.8 ppm characterize the methylene protons in the $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$ groups. Multiple signal with center of chemical shifts at $\delta=4.56 \text{ ppm}$ is characterized for methylene protons in $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ fragment. triple signals in the range $5.95\text{--}5.61 \text{ ppm}$ is characteristic for protons in CF_2H fragment.

In ^{13}C NMR spectra of compound I one can observe signal characteristic for $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ groups with chemical shift at $\delta\approx -3.4 \text{ ppm}$ and signals, for carbon atoms with chemical shifts at $\delta\approx -1.9, 1.49, 7.9, 8.8, 18.2, 26.6, 27.1, 58.4, 107, 107.8$ and 173 ppm corresponds to carbon

atoms in the groups =CH-CH₃, OCH₂-CH₃, =CH-CH₃, ≡SiCH₂CH₂-, -CH₂CO-, -CO-CH₂-CF₂-, -OCH₂CH₃, -CF₂-, -CHF₂ and C=O groups accordingly. ¹³C NMR spectra of compound I completely is in conformity with ¹H NMR spectra of compound I.

Via sol-gel reaction of compound I - 2.4.6-tri(propyltrifluoroacetate)-8-ethyl-triethoxysilane-2.4.6.8-tetramethylcyclotetrasiloxane doped with 1-2 drop of hydrogen chloride solution in ethanol at room temperature thin transparent film have been obtained. Sol-gel reaction proceeds according to the following scheme 2:



Scheme 2. Sol-gel processes of ethoxyl group containing organocyclotetrasiloxane I

Where: R=-C₂H₄-C(O)O-CH₂-CF₂-CF₂H.

In the FTIR spectra of compound II one can observe the same signals which are observed in compound I. For insoluble crosslinking system II DSC investigation have been carried out. On the cooling and heating curves the obtained membrane has only one temperature characteristic which belongs to glass transition temperature $T_g \approx 39.1$. °C.

By us firstly have been suggested preparation solid polymer electrolyte membranes from monomer type D₄^{R,R'} cyclosiloxane (I) using sol-gel reaction via, doping with lithium trifluoromethylsulfonate (triflate) salt and hydrogen chloride solution in ethanol, crosslinking processes take place with formation thin films.

Investigations of electric conducting properties of obtained electrolytic membranes were fulfilled with use AC impedance spectroscopy. The measurements were conducted at temperatures in the range 25 – 90°C.

Table 1

Specific volumetric electric conductivity of membranes on the basis of compound I containing 5wt% (1), 10wt% (2), 15wt% (3), and 20wt% (4) the salt CF₃SO₃Li at 25°C and 90°C

Membrane	Salt	Salt concentration. wt%	Ion conductivity, S/cm	
			at 25°C	at 90°C
1	CF ₃ SO ₃ Li	5	4.2x10 ⁻⁷	8.3 x10 ⁻⁴
2	CF ₃ SO ₃ Li	10	8.1x10 ⁻⁴	9,2x10 ⁻³
3	CF ₃ SO ₃ Li	15	7.7x10 ⁻⁵	2.1x10 ⁻³
4	CF ₃ SO ₃ Li	20	6.4x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻³

In accordance with the Table 1 and Figure 1, on which the temperature dependence of electrical conductivity in Arrhenius coordinates are presented, an essential effect on the membranes conductivity creates the level of concentration of the salt CF₃SO₃Li. One can see that the membrane containing 10 wt% of the salt is characterized with maximal conductivity

(8.1×10^{-4} S/cm), when this parameter for analogue membrane containing 5wt% of this salt even on three order is lower (4.2×10^{-7} S/cm). Value of Conductivity of membranes containing more high concentrations of the salt occupied the significances between noted above. Such character of the filler concentration dependence of the conductivity of the polymer membranes are in good agreement with known experimental data and reason of it arising (decreasing of charge transfer phenomenon because of formation of ion pairs with relatively low mobility at high concentrations of the salts [1]. The experiments show that the temperature dependence of electrolyte conductivity more exactly is described by known as Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) formula [2]. In this case the curves obtain a straight line form, which is more available for calculation of the activation energy.

From the Figure 1 one can see that the intervals of change of membranes conductivity in the selected range of temperature differ one from another. One of the possible interpretations of this result may be founded on the difference between current densities corresponding to each electrolyte. Namely, the charges density in the polymer matrix the higher the higher is a salt concentration and correspondingly the ions concentration in it. Consequently, in this case the temperature more effectively influences on the charge mobility in the electrolytes with lower concentration of charges in more wide temperature interval, or, by other words, (number of scattering of them after their interactions is low, then in electrolytes with higher concentrations, although in the same time electrolytes with low concentration of ions has lower conductivity in comparison with electrolytes containing more high concentrations of the same ions.

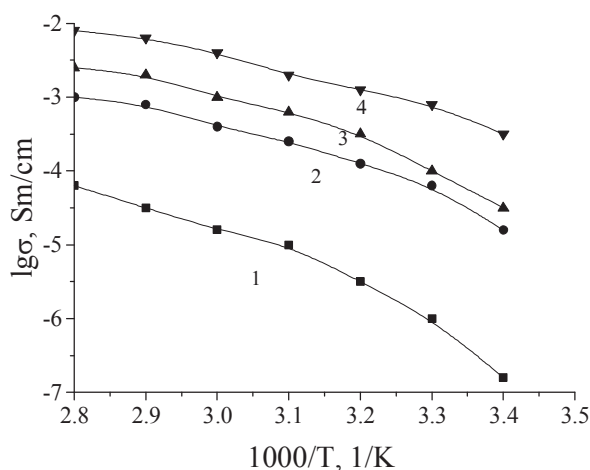


Figure 1. Temperature dependence of the specific volumetric electric conductivity of membranes on the basis of compound II containing 5 wt% (1), 10 wt% (4), 15 wt% (3), and 20 wt%(2) the salt CF_3SO_3Li

There are calculated the significations of the calculated from experimental curves activation energies of obtained electrolyte membranes conductivity. These values are in accordance with known rule the higher is conductivity the lower is activation energy. The conductivity of electrolytes containing this salt with amount 15 and 20wt% is lower than for analogue with 10wt% salt because of formation of the ion-pairs with mobility lower than for mono-ions.

Acknowledgments. The financial support of the Georgian National Science Foundation, Science and Technology Centre in Ukraine, Grant # STCU 6301, is gratefully acknowledged.

References:

- [1] Zhang L., Zhang Z.C., Haring S., Straughan M., Butorac R., Chen Z., Lyons L., Amine K., West R. J. Mater. Chem., 2008, 18, 3713
 [2] Zhang Z. C., Simon A., Jin J. J., Lyons L. J., Amine K., West R. Polym. Mater. Sci & Engin., 2004, 91, 587.

NEW RUBBER PRODUCTS WITH HIGHER FLAME RESISTANCE PRODUCED FROM BUTADIENE ELASTOMER

Anna Olejnik¹, Aleksandra Smejda-Krzewicka¹, Piotr Kobędza¹, Krzysztof Strzelec¹

*¹Institute of Polymer and Dye Technology, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology;
Stefanowskiego 12/16, 90-924 Lodz, Poland*

INTRODUCTION

Butadiene rubber (BR) is obtained by the polymerization of 1,3-butadiene. Depending on the reaction way and catalysts used in polymerization it may be obtained polymers with majority of *cis*-1.4, *trans*-1.4 or vinyl structure. Participation of individual units is important for the chemical structure of BR and thus for his properties [1, 2]. The butadiene rubber produced in a solution can be divided into three main groups:

- BR obtained by using cobalt or nickel catalyst – a significant participation of the *cis*-1.4 structure (93 – 98 %),
- BR obtained by using titanium catalyst – a significant participation the *cis*-1.4 structure ($\geq 95\%$),
- BR obtained by using lithium catalyst – a smaller content of the *cis*-1.4 structure (36 – 44 %) [1, 2].

Stereoregular butadiene rubber with a chain structure of more than 90 % *cis*-units content is characterized by a high degree of regularity. The BR exhibits low glass transition temperature value (-105 °C), which results in good wear resistance and low rolling resistance and for that reason about 70 % of the total BR production is used in the tire industry [3]. Whereas the presence of double bonds in BR macromolecules causes poor thermal properties and oil, ozone, solvent and fire resistance [4]. In order to improve these properties, the butadiene rubber with other elastomers is blended [5]. Blending of different rubbers to combine desirable properties of each component is a very common practice in the rubber industry. Rubber blending enables producing new materials, obtaining the best processability and reducing the cost of manufacturing process.

The aim of our study was to characterize the effect of the blend ratio and the amount of cross-linking agent (zinc - Zn) on the cross-linking degree and mechanical properties of chloroprene and butadiene rubber blends (CR/BR). We expected that such prepared and cross-linked blends would be characterized by increased flame resistance. Therefore, the effect of active and semi-active fillers on the flammability of obtained vulcanizates was also studied.

EXPERIMENTAL PARTS

The following ingredients to prepare the rubber blends were used:

- chloroprene rubber (CR, Baypren®216 MV, Lanxess GmbH, Germany);
- butadiene rubber (SYNTECA®44, Synthos S.A., Poland);
- zinc (Sigma Aldrich Chemical Co, Germany) was used as a cross-linking agent,
- stearic acid (Chemical Worldwide Business Sp. z o. o.) was used as a plasticizer;
- silica – brand Ultrasil 7000 GR, with specific surface area of 175 m²/g and density of 2,7 g/cm³ was used as a filler;
- china clay – brand POCh S.A. (Poland) with the density of 2,6 g/cm³ was used as a filler;
- chalk – brand POCh S.A. (Poland) with the density of 2,93 g/cm³ was used as a filler.

The rubber blends were prepared using a laboratory rolling mill. The vulcanization of rubber blends was carried out with the use of steel vulcanization molds placed between the shelves of electrically heated hydraulic press. Samples were vulcanized at a temperature of 160°C, under pressure of 15 bars for 30 minutes.

The cross-linking degree was determined on the basis of vulcanometric measurements, equilibrium swelling, extraction in boiling acetone and Mooney-Rivlin elasticity constants. Physical properties such as a stress at 100, 200, 300 % of elongation (S_{e100} , S_{e200} , S_{e300}), tensile strength at break (TS_b) and elongation at break (E_b) of vulcanizates were measured according to standard PN-ISO 37:2007 by means of a ZWICK tensile tester, model 1435. In the aging experiment, the vulcanizates were aged for 7 days at 70°C in a dryer with thermo-circulation.

Flammability of studied blends was determined by the oxygen index (OI) method using an apparatus from Fire Testing Technology. Samples sizes were: 50×10×4 mm. Constant nitrogen flow rate was amounted to 400 l/h. The concentration of oxygen was selected so that the sample could be completely burned within 180 ± 10 s. A sample tip was ignited for 5 s by means of a gas burner supplied with propane-butane mixture.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of blend ratio

In the first step of this work, we have investigated the influence of elastomer proportion in CR/BR blends cross-linked with zinc (Zn) on the kinetics and selected properties of this blend. For this purpose we have prepared CR/BR blends, whose composition are shown in Table 1.

Table 1

Selected properties of CR/BR blends cross-linked with zinc (3 phr of Zn), T = 160°C, t = 30 min

CR/BR [blend ratio]	τ_{02} [min]	M_{min} [dNm]	ΔM_{30} [dNm]	Q_v [ml/ml]	TS_b [MPa]	TS'_b [MPa]
100/0	3.10	10.3	26.0	5.39	4.8	1.25
80/20	2.78	10.4	23.3	10.14	7.80	1.67
75/25	1.97	10.2	22.0	11.10	5.83	1.81
60/40	3.13	12.3	15.9	14.14	4.29	1.66
40/60	2.93	14.5	10.7	14.81	1.59	1.06
20/80	5.37	17.2	5.6	23.06	0.38	3.34
0/100	0	24.4	0	R	-	-

τ_{02} - scorch time, M_{min} - minimal torque, ΔM_{30} - increment of torque after 30 min of heating, Q_v - equilibrium swelling in toluene, TS_b , TS'_b - tensile strength at break before and after thermo-oxidative aging, R - dissolved sample

One of the parameters affected by the proportion of elastomers in the blends is the scorch time which determines the processing safety. In case of CR/BR blends (75/25 wt.) we have observed shorter cure time (1.97 min), whereas the sample containing 80 wt. BR and 20 wt. CR was characterized by the longest scorch time ($\tau_{02} = 5.37$ min). The minimum torque of CR/BR blends raises with the increasing amount of BR in the blends. The increment of torque, which is closely related to the cross-linking density, results from the formation of cross-links between the macromolecular chains. The ΔM_{30} for sample with pure CR was 26.0 dNm, whereas a further

increase in the BR content in blends resulted in a drop in the increment of torque after 30 minutes of heating. No M_{30} increment was observed for a sample containing BR only, hence butadiene rubber is not susceptible to cross-linking in the presence of zinc. The results obtained on the basis of vulcanometric measurements were also confirmed by results of equilibrium swelling. The vulcanizate containing only CR has higher solvent resistance than cured CR/BR blends, as evidenced by the lowest value of $Q_v = 5.39$ ml/ml in toluene. The presence of BR in the blends leads to the increase of Q_v value. The samples containing BR only were completely dissolved in the selected solvent what indicates that butadiene rubber is not susceptible to cross-linking in the presence of zinc. In our study, an increase in the tensile strength at break ($TS_b = 7.8$ MPa) for cured CR/BR = 80/20 wt. blend and (5.83 MPa) for cured CR/BR = 75/25 wt. blend compared to pure CR was obtained which might result from the bond formation between CR and BR. It has been observed that the incorporation of higher amount of BR in the blends leads to a decrease in TS_b . For example, the tensile strength at break for cured CR/BR = 40/60 wt. was only 1.59 MPa. The mechanical properties of all vulcanizates after the thermo-oxidative ageing significantly deteriorated. Based on the results obtained in this study, the CR/BR = 80/20 wt. blend was chosen for further testing.

Effect of cross-linking agent

In the next step of our research, we have investigated the influence of zinc amount in CR/BR = 80/20 wt. blends on the kinetics and selected properties of this compounds.

Table 2

**Selected properties of CR/BR = 80/20 wt. blends cross-linked with different zinc amount;
T = 160°C, t = 30 min**

Cross-linking agent content [phr]	M_{min} [dNm]	ΔM_{30} [dNm]	Q_v [ml/ml]	TS_b [MPa]	TS'_b [MPa]
1	9.3	25.7	8.48	5.52	1.19
2.5	9.8	27.3	8.15	8.60	1.39
3.5	10.3	20.2	9.90	7.25	1.77
5	9.4	14.0	9.98	4.99	1.92

The symbols: under Table 1.

On the basis on vulcanometric parameters it has been found that the viscosity insensibly depends on the amount of the cross-linking agent (Zn). For all samples minimal torque reached a similar value (~ 9.7 dNm). Whereas, the curing degree depends on the Zn amount. The highest value of ΔM_{30} was characterized by CR/BR blends containing 2.5 phr Zn, while the lowest sample cross-linked by 5 phr of Zn. Kinetics results were confirmed by equilibrium swelling degree (Table 2.). Mechanical properties test of obtained CR/BR vulcanizates confirms that the Zn amount affects these parameters. In case of vulcanizates containing 2.5 of Zn the highest tensile strength at break (8.60 MPa) was observed. Unfortunately, obtained rubber materials were characterized by low resistance to thermo-oxidative aging. The tensile strength of the CR/BR vulcanizate containing 2.5 phr of Zn decreases from 8.60 to 1.39 MPa after the thermo-oxidative aging.

Flammability

In the last stage of our research we have decided to investigate an effect of active and semi-active fillers on the flammability of CR/BR blends. For this purpose CR/BR blends (80/20 wt.)

cured with 2.5 phr of zinc was selected to further analysis. The silica, china clay or chalk were used as fillers.

In depending on the value of the oxygen index materials are divided into [6]: flammable materials ($OI \leq 21\%$), flame-retardant materials ($OI = 21-28\%$), non-flammable materials ($OI \geq 28\%$).

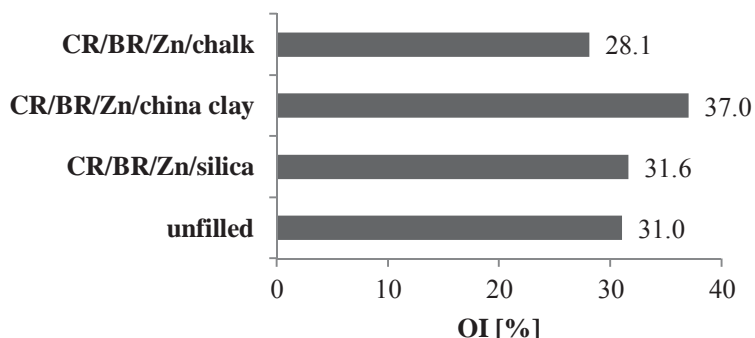


Figure 1. Oxygen index (OI) of unfilled and filled CR/BR/Zn vulcanizates (80/20/2.5 wt.); $T = 160^{\circ}\text{C K}$, $t = 30 \text{ min}$

The value of oxygen index for unfilled and filled with silica CR/BR/Zn vulcanizates has similar values (31 %). The incorporation of china clay leads to the increase of the oxygen index to value 37%. In case of CR/BR/Zn/chalk the decrease in value oxygen index (28.1 %) was observed. When both elastomers are mixed and crosslinked with Zn, the non-flammable product of CR/BR/Zn were obtained.

CONCLUSION

Chloroprene and butadiene rubbers blends may be cross-linked with the zinc. The curing degree of such vulcanizates depends on their composition. The curing degree decreases with increasing butadiene rubber content in CR/BR blends. CR/BR/Zn vulcanizates are characterized by good mechanical properties. The quantity of the cross-linking agent affects the cross-linking degree and mechanical properties to a small extent. The presence of active or semi-active fillers in CR/BR/Zn vulcanizates leads to obtaining rubber products with the high flame resistance. Most important advantages of CR/BR/Zn vulcanizates are simple technology and low cost of the production of non-flammable rubber materials.

References:

- [1] De K., White J. R.: Rubber Technologist's Handbook, Rapra Technology Ltd., Shawbury 2001.
- [2] S. Takuo S.: Nippon Gomu Kyokaishi, 2015, 5, 178-183.
- [3] Witinuntakit, T., Poompradub S.: Macromol. Symp., 2015, 354, 111-117.
- [4] Malas A., Pal P., Das C.: Materials and Design, 2014, 55, 664-673.
- [5] Mingyi L., Hua Z., Jianfeng L.: Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71, 215-220.
- [6] Jurkowski B., Jurkowska B., Rydarowski H.: Some aspects of flammability of polymer composition. Publishing house of Cracow University of Technology, Cracow, 2009.

INFLUENCE OF COMILLING AND VARIOUS CONTENT OF MICA AND FLUXING AGENT IN CERAMIZABLE ELASTOMERIC COMPOSITES

Małgorzata Kuśmierk¹, Mateusz Imiela², Paulina Perek¹, Dariusz M. Bieliński²

¹ *ACS Rubber Division Student Chapter, Institute of Polymer and Dye Technology, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology Stefanowskiego 12/16 Street, 90-924 Łódź, Poland
221197@edu.p.lodz.pl*

² *Institute of Polymer and Dye Technology, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, Stefanowskiego 12/16 Street, 90-924 Łódź, Poland*

Nowadays, polymers and polymer composites are widely used. However, plastics flammability restricts their applications characterized by fire risk and hazard. Thus, most of the research has been focused on the improvement of polymer composites fire retardancy, in order to satisfy the fire regulations according to health and safety law. Ceramizable elastomeric composites are leading materials for the manufacturing processes of cables sustaining electrical circuit integrity in case of fire, and also providing functioning of essential installations during the accidents which include combustion, e. g. fire-proof elevators, fire sprinklers [1].

Mostly known processes including ceramization of the composites, have been obtained by several methods:

- formation of physical connections between particles of thermally stable fillers,
- formation of new mineral phases as an effect of chemical reactions between mineral filler particles,
- formation of silica bridges between dispersed particles of mineral refractory fillers during thermooxidative decomposition of silicone rubber acting as polymer matrix,
- formation of the silicon oxycarbide mineral phase as a result of silicone matrix cross-linking,
- sintering of mineral filler particles through the condensation of hydroxyl groups, which are present on their surface [2, 3].

The purpose of this research is to obtain ceramizable polymer composites based on styrene-butadiene rubber, increasing resistance to high temperature and fire using ceramization process, which is caused by proper filler (mica - Phlogopite) and other additives (fluxing agent - mix of metal oxides).

In this research influence of comilling and using of different ratios of mica/ fluxing agent have been investigated. Comilling mica and fluxing agent might change properties of ceramic phase of composite after thermal degradation of polymer matrix – improved dispersion between mica and fluxing agent may change properties of char, especially size distribution and collocation of pores. Also, different proportions of mica and fluxing agent might have influence on final properties of char.

[1] Imiela M., Anyszka R., Bieliński D. M., Polimerowe kompozyty ceramizujące. Elastomery, 2014, 18, 16-24, 4.

[2] Anyszka R., Bieliński D. M., Pędzich Z., Rybiński P., Siciński M., Zarzecka-Napierała M., Gozdek T., Rutkowski P., Thermal Stability and Flammability of Styrene-Butadiene Rubber-Based (SBR) Ceramifiable Composites, Materials 2016, 9, 604.

[3] Prashant S. Khobragade 1, D.P. Hansora 1, Jitendra B. Naik, Aniruddha Chatterjee, Flame retarding performance of elastomeric nanocomposites: A review. Polymer Degradation and Stability 2016, 130, 194-244.

PROPERTIES OF CERAMIZABLE STYRENE-BUTADIENE RUBBER COMPOSITES CONTAINING GRAPHITE

Mateusz Imiela, Rafał Anyszka, Dariusz M. Bieliński

*Institute of Polymer and Dye Technology, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology,
ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź, mateusz.imiela@edu.p.lodz.pl*

Ceramization of elastomer composites is a process, the influence of high temperature or fire action changing structure of the materials. During this process a ceramic structure, is created on the surface of material which protects rest of it from further degradation [1].

In order to make the ceramization process of elastomer composites happened, it is necessary to add to the mixture a special filler, which has to characterize itself by relatively low softening temperature of about 375-500°C [2]. Such a filler, so called fluxing agent, is intended to connected particles of other fillers before all polymer matrix will be degraded [fig.1]. So, the composites at room temperature behave like rubber materials. Thanks creating on their surface ceramic structure [fig. 2], they are able to protect for example copper wire from melting under fire conditions, even up to 2 hours [3].

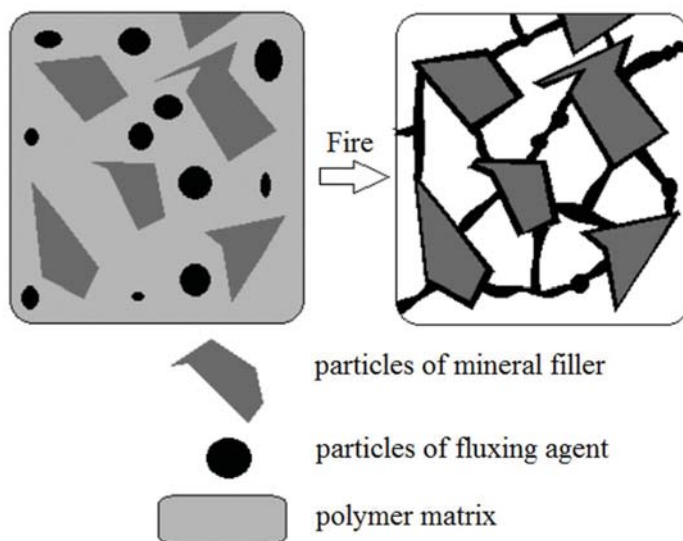


Fig. 1. Mechanism of ceramization process.

Statistical reports indicates that, around the World on average 7 million fires are recorded yearly, in which around 70 thousands people die [4]. According to caution statistics it is estimated that, fires bring monetary losses in amount of circa 1% of GNP of all countries. Ceramizable composites could prevent or at least limit the effects of most fires. With electrical systems capable of preserving the integrity of electrical or water systems, it is much simpler and more effective to conduct rescue operations. Sprinkler systems or installations facilitating the movement of the crowd during the evacuation could be work longer. It would be possible rescue the elderly and the disabled with well-functioning fireproof elevators. In addition, the statistical possibility of fire occurrence would be much lower, which is extremely important in places, where people's live depends on machines reliability, such as planes, boats or drilling platforms.

High amount of filler negatively affects the viscosity and flow during polymer composition processing. It happens because elastic, easily deformable and flowing rubber contributes only in

20-30 wt.% of whole material. Mineral fillers, which are the majority of the composites, generate large friction forces between particles when moving against each other. One way to decrease these forces is to use additional substances, which are working like lubricant - plasticizers.

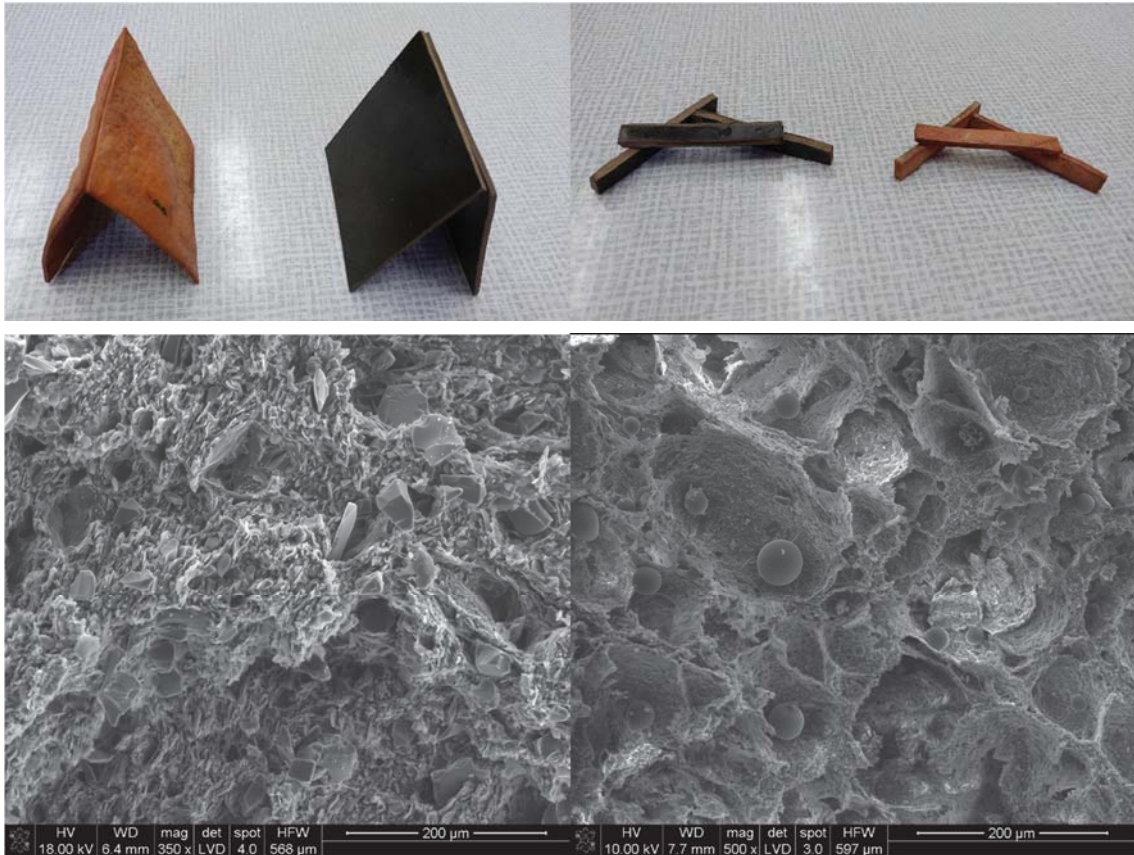


Fig. 2. The higher photographs show how is changing the structure of ceramizable composites macroscopically (darker samples - before ceramization, lighter samples - after ceramization). The lower photos from the scanning electron microscope illustrating how the micro-morphology of the ceramizable composites changes (on the left before ceramization, on the right after ceramization).

In this work as lubricant was used graphite. For the researches were made ceramizable composites containing different amount of graphite to test how are changing rheological and processing properties (fig. 3). Also important was to keep both mechanical and thermal properties (fig. 4) at a satisfactory level.

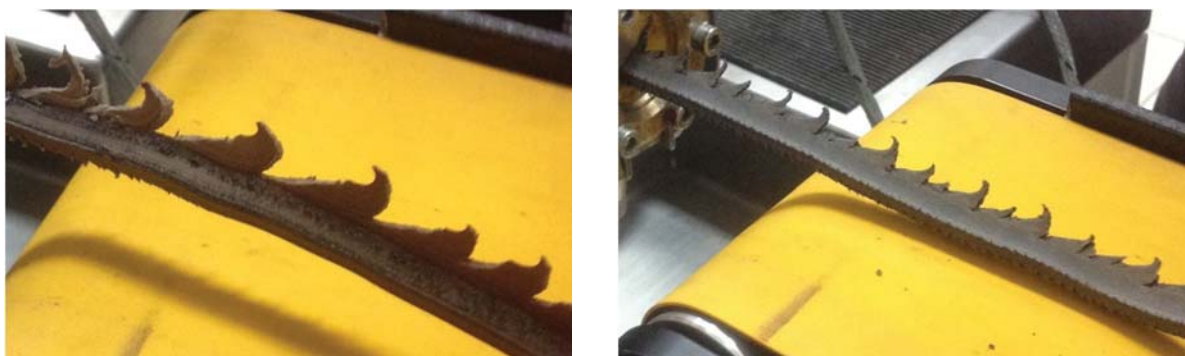


Fig. 3. Ceramizable composites after extrusion (left – reference, right – containing graphite)

Composite containing graphite after extrusion presents itself far from ideal, but a significant improvement to compare to reference sample is visible.

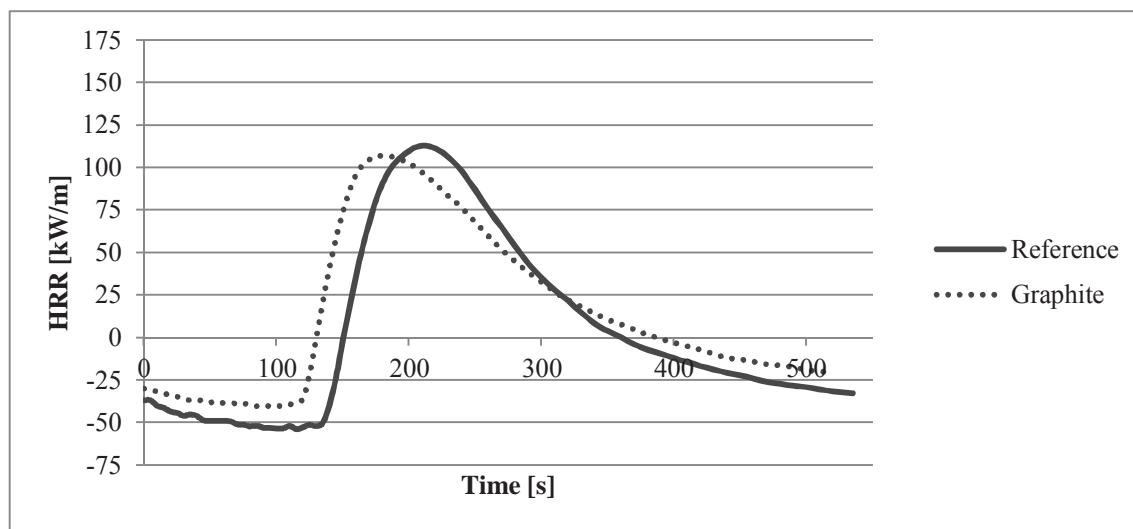


Fig. 4. Heat release rate from cone calorimetry for reference and containing graphite ceramizable composites

Heat releasing is at the same level in both composites. Composites containing graphite is starting burn earlier, because is burning graphite located on the samples surface. After that, the ceramic phase is crated and heat release rate is dropping.

The ceramization process is purely physical (also referred to as passive), which means it has an advantage over classic methods of flame retardation of polymer composites, because as a consequence there are not created or created much less dangerous (corrosive and toxic) products of thermal decomposition of polymer matrix and applied chemicals antipersins that can pose a greater threat to human health and life than fire and high temperature.

References:

[1] Mansouri, J.; Wood, C.A.; Roberts, K.; Cheng, Y.B.; Burford, R.P., J. Mater. Sci. 2007, 42, 6046–6055.
 [2] Wang, J.; Ji, C.; Yan, Y.; Zhao, D.; Shi, L., Polym. Degrad. Stabil. 2015, 121, 149–156.
 [3] Hu, S.; Chen, F.; Li, J.-G.; Shen, Q.; Huang, Z.-X.; Zhang, L.-M., Polym. Degrad. Stabil. 2016, 126, 196–203.
 [4] Guzewski P., Wróblewski D, Małozieć D., „Czerwona księga pożarów”, Wydawnictwo CNBOP-PIB, Józefów 2016.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ ТА НАПОВНЮВАЧА НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ОСТЕОПЛАСТИЧНИХ ПОРИСТИХ КОМПОЗИТІВ

*Володимир Скорохода, Наталія Семенюк, Галина Дудок,
Христина Левицька, Катерина Шаповал
Національний університет «Львівська політехніка»,
м. Львів, вул. С.Бандери, 12, vskorohoda@yahoo.com*

Актуальною проблемою сучасної реконструктивної медицини є розроблення нових остеопластичних композиційних матеріалів, придатних для регенерації кісткової тканини, які не мають негативної побічної дії і не викликають додаткових післяопераційних ускладнень. Переважно такі кісткові імпланти виготовляють з різних неорганічних матеріалів, зокрема, з гідроксіапатиту (ГА) та трикальційфосфату, які містять хімічні елементи в таких же формах, в яких вони знаходяться у живому організмі [1,2]. Недоліком матеріалів з ГА є їхня крихкість та низька міцність, яка значно поступається властивостям кістки. Для усунення цих недоліків неорганічні матеріали поєднують з полімерною матрицею, яка повинна зв'язати такі матеріали у єдину пористу структуру, що сприятиме ефективному проростанню кісткової тканини. Перспективними як полімерні матриці є полілактиди, а також полівінілпіролідон (ПВП) та його кополімери.

Попередніми дослідженнями [3,4], виконаними на кафедрі хімічної технології і переробки пластмас НУ «Львівська політехніка», одержано остеопластичні композити на основі кополімерів метакрилових естерів гліколів з ПВП, які наповнені ГА та гемохоріальним органічним наповнювачем. Однак, окрім ГА, інші мінеральні наповнювачі, їхній вплив на закономірності одержання, структуру та властивості композитів не досліджено, переваги і недоліки їхнього використання не встановлено.

Тому метою роботи було дослідити закономірності одержання, структуру та властивості композитів на основі композицій 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з ПВП та полілактидів, наповнених мінеральними кальційвмісними наповнювачами різної природи. Як мінеральний наповнювач нами були використані ГА, властоніт (ВЛ) та монтморилоніт (ММТ).

Для досліджень використовували очищений перегонкою у вакуумі ГЕМА торгової марки Bisomer (залишковий тиск 130 Н/м^2 , $T_{\text{кип}} = 351 \text{ К}$), ПВП високої очистки торгової марки AppliChem GmbH з молекулярною масою $10 \dots 28 \cdot 10^3$, полілактид PLA 4043D компанії Natural Works LLC; властоніт CaSiO_3 , гідроксіапатит (ГА) $\text{Ca}_{(10-x)}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ з розміром частинок $0,05 \dots 1,25 \text{ мм}$, монтморилоніт $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ торгової марки Fluka. Ініціювання полімеризації здійснювали пероксидом бензоїлу (ПБ). Для формування пористої структури використовували циклопентан у кількості 10 мас.%, як стабілізатор пор – поліетиленгліколь. Кополімери отримували блоковою полімеризацією композицій за попередньо встановленими режимами [5]. Загальну пористість композитів визначали за методом Манеголда, який описаний в [6].

Ультразвукові дослідження здійснювали, використовуючи ультразвуковий технологічний апарат «Волна», модель УЗТА-0,4/22-ОМ, частота механічних коливань – $22 \pm 1,65 \text{ кГц}$, максимальна потужність 400 ВА, діапазон регулювання потужності 30...100%. Співвідношення діаметра магнітостриктора до діаметра реактора – 0,5. Структуру композитів досліджували за допомогою трансмісійного електронного мікроскопу JEOL JEM 200 CX.

Міцність матеріалів під час стискання визначали за допомогою універсальної випробувальної машини “Kimura” типу RT-601U із максимальним зусиллям 10 кН. Для випробувань використовували зразки композитів діаметром 15 мм і висотою 10 мм. Визначали зусилля стискання під час досягнення 10% деформації (P_{10} , Н). Міцність під час стискання розраховували за формулою $\sigma = P_{10}/S$, у якій S – площа перетину зразка, m^2 .

Склад вихідних композицій та температурно-часові режими синтезу значною мірою визначають структуру та властивості композитів. Попередніми дослідженнями кінетики полімеризації композицій ГЕМА-ПВП у присутності ГА авторами встановлено, що за вмісту ГА у кількості до 70 % від маси полімер-мономерної композиції швидкість полімеризації змінюється незначно [7]. І лише за більшого вмісту наповнювача швидкість дещо зменшується.

З метою порівняння впливу природи кальційвмісного наповнювача досліджували полімеризацію мономер-полімерних композицій одного складу у присутності однакової кількості різних наповнювачів. Результати досліджень впливу природи наповнювача на швидкість полімеризації та на “граничну” конверсію мономера подано в табл.1.

Таблиця 1

Вплив природи наповнювача на швидкість полімеризації (V_n) та на “граничну” конверсію мономера ([ПБ] = 1 мас.%, $T = 338$ К)

№ з/п	Склад полімер-мономерної композиції, мас. ч.			$V_n \cdot 10^3$, моль/лс	“Гранична” конверсія мономера через 80 хв, %
	ГЕМА	ПВП	наповнювач		
1	10	0	7 ГА	0,7	75
2	9	1	7 ГА	3,4	86
3	8	2	7 ГА	3,7	94
4	7	3	7 ГА	4,2	88
5	7	3	7 ВЛ	12,5	95
6	7	3	7 ММТ	13,6/9,8*	96

* у присутності 0,5 мас.% гідроксину.

Порівняння результатів досліджень кінетики полімеризації композицій залежно від природи наповнювача засвідчили, що композиції з монтморилонітом та воластонітом полімеризуються з більшою швидкістю, ніж композиції, які як мінеральний наповнювач містять гідроксіапатит. Висока реакційна здатність композицій з монтморилонітом, на нашу думку, спричинена складною структурою його поверхні, в якій наявні негативні і позитивні заряди, внаслідок чого монтморилоніт може бути каталізатором йонної полімеризації. На користь йонного механізму полімеризації композицій ГЕМА з ПВП у присутності монтморилоніту свідчить те, що у присутності інгібітора радикальної полімеризації гідроксину (табл.1) швидкість полімеризації зменшується незначно. Окрім того, полімеризація відбувається з високою швидкістю і мало залежить від температури, що характерно власне для йонних реакцій полімеризації. Для композицій, які як наповнювач містять ВЛ, вплив температури на швидкість полімеризації на початкових стадіях незначний і лише на середніх і пізніх стадіях з підвищенням температури швидкість полімеризації зростає [7].

У випадку композицій з ГА отримали залежність виходу полімеру від температури, характерну для радикальних процесів полімеризації.

Унаслідок перебігу запропонованих реакцій полімеризації можливе утворення прищеплених кополімерів ПВП-пр-поліГЕМА. Участь ПВП у реакції прищеплення підтверджують результати ІЧ спектроскопічних досліджень ПВП, кополімеру ГЕМА з ПВП та кополімеру ГЕМА з ПВП, екстрагованого водою та етанолом до повного видалення непрореагованого ПВП, якими встановлено, що характеристичні смуги ПВП в областях 650 см^{-1} , 1415 см^{-1} , 1480 см^{-1} є в спектрі кополімера.

Результати кінетичних досліджень були використані для обґрунтування ймовірних хімізмів реакції полімеризації за комплексно-радикальним і йонним механізми, а також температурних режимів одержання композитів.

Досліджено вплив природи та кількості наповнювачів на властивості композитів (табл.2).

Таблиця 2

Вплив кількості і природи мінерального наповнювача на властивості композитів (ГЕМА:ПВП = 7:3 мас.ч., [ПБ] = 1 мас.%, 348 К)

№ з/п	Кількість наповнювача, мас. %	Пористість, %	Середній діаметр пор, мм	PDI	Міцність під час стискання, МПа
1	0	пори не утв.	–	–	8,7
2	25	90,1	1,19	1,99	9,9
3	50	80,4	1,19	1,98	10,1
4	70	67,3	0,93	1,27	10,2
5	70	75,3	0,79	1,22	10,5
6	70	69,2	1,03	1,43	9,1
7	100	67,1	1,41	1,76	10,1
8	150	38,8	0,46	1,69	9,4

Наповнювач: 1-4,7,8 – ГА, 5 – ММТ, 6 – ВЛ.

Під час отвердження композиції без наповнювача отримати спінений матеріал не вдалося навіть за оптимальної кількості спінювального агента. У цьому випадку, на наш погляд, спінення відбулось ще до того часу, коли композиція почала інтенсивно тверднути, що було підтверджено кінетичними дослідженнями. Додавання у вихідну композицію наповнювача, незалежно від його природи, підвищує механічні властивості композитів, залежність механічної міцності від кількості ГА має екстремальний характер з максимумом за кількості ГА близько 70 мас.%. У той же час у досліджуваному інтервалі вмісту наповнювача гідроксіапатиту 25...150 мас.% прослідковується чітка залежність – із збільшенням вмісту наповнювача пористість матеріалу зменшується. Очевидно, що існує якесь оптимальне значення вмісту гідроксіапатиту, для якого пористість матеріалу буде найвищою.

Якщо як полімерну матрицю використовувати полілактиди, то формування пористої структури відбувається внаслідок випаровування розчинника і спінювання композиції. Як розчинник і пороутворювач нами був вибраний хлороформ. Встановлено вплив співвідношення полілактид:наповнювач, кількості пороутворювача, температури спінювання на розмір пор, їх полідисперсність та механічні властивості композитів.

Останнім часом в промисловості для інтенсифікації багатьох технологічних процесів використовують енергію ультразвуку (УЗ) – акустичних коливань з частотою понад $2 \cdot 10^4$ Гц. Такі коливання, поширюючись у рідкій фазі, викликають ряд специфічних ефектів, до яких відносять УЗ кавітацію, збудження люмінесценції, ініціювання хімічних реакцій тощо. Однак складність механізму дії УЗ робить проблематичним створення єдиної загальноприйнятої теорії, яка дозволила б однозначно трактувати явища, що

спостерігаються в УЗ полі. Тому для кожного конкретного випадку потрібні дослідження впливу УЗ як на перебіг реакції, так і на структуру і властивості синтезованих продуктів.

Попередніми дослідженнями, виконаними авторами, встановлено, що композиції (мет)акрилових естерів гліколів з ПВП під дією УЗ полімеризуються з високою швидкістю в гетерогенних умовах навіть без використання традиційних ініціаторів полімеризації за невисоких температур [8]. Гомогенні композиції полімеризуються значно повільніше і за умови наявності в реакційній суміші ініціаторів радикальної полімеризації.

З метою дослідження можливості здійснення полімеризації за помірних температур, а також для інтенсифікації процесу було досліджено полімеризацію розроблених композицій під впливом УЗ (частота механічних коливань – $22 \pm 1,65$ кГц, потужність – 120 ВА). Результати досліджень подані в табл.3.

Таблиця 3

Вплив ультразвуку на швидкість полімеризації композицій ([ПВ] = 1 мас. %, [AgNO₃] = 1 мас. %, T = 298 К, частота коливань – $22 \pm 1,65$ кГц, потужність – 120 ВА)

Склад полімер-мономерної композиції, мас. ч.			$V_p \cdot 10^3$, моль/л·с	«Гранична» конверсія мономера, %	Час досягнення «граничної конверсії», с
ГЕМА	ПВП	Наповнювач			
10	0	0	0	-	-
7	3	0	22	90	190
7	3	7 ГА	104	94	40
7	3	7 ВЛ	118	96	35
7	3	7 ММТ	166	95	25

Дослідженнями встановлено, що гомополімеризація ГЕМА в гомогенних умовах не відбувається. У присутності ПВП без ГА композиції полімеризуються з помірною швидкістю. Мінеральні наповнювачі створюють в композиціях гетерогенне середовище, в результаті чого у присутності наповнювача під дією ультразвуку полімеризація відбувається дуже швидко з одночасним спінюванням композиції, що надає додаткові технологічні переваги під час створення технології одержання пористих композитів.

Використання ультразвуку дає змогу здійснювати полімеризацію за кімнатних температур навіть за наявності у реакційному середовищі солей аргентуму, які, як відомо, дещо сповільнюють полімеризацію. При цьому швидкість полімеризації значно вища, якщо її порівнювати з полімеризацією без УЗ навіть за температури 338 К (табл.1). Таким чином, полімеризацією в УЗ полі досягається високий ступінь перетворення мономера в полімер за відносно невеликий час, що дасть змогу суттєво інтенсифікувати процес одержання пористих композитів і збільшити його продуктивність.

Література

- [1] Rezwana K., Chena Q., Blakera J.: *Biomaterials*, 2006, 27, 3413.
- [2] Lee J., Kim K., Kim T.: *J. Porous Mat.*, 2013, 20, 719.
- [3] Skorokhoda V., Semenyuk N., Kostiv U.: *Chem. & Chem. Techn.*, 2013, 7, 95.
- [4] Семенюк Н., Дудок Г., Скорохода Т.: *Східноєвропейський ж. передових техн.*, 2014, 71, 6, 12.
- [5]. Семенюк Н, Костів У., Дудок Г, Скорохода В.: *Вопр. хим. и хим. техн.*, 2013, 5, 77.
- [6] Дубяга В., Перепечкин Л., Каталевский Е. *Полимерные мембраны. Химия*, 1981.
- [7] Skorokhoda V., Semenyuk N., Dzjaman I: *Chem. & Chem. Techn.*, 2016, 10, 187.
- [8] Skorokhoda V., Semenyuk N., Melnyk Yu.: *Chem. & Chem. Techn.*, 2015, 9,55.

ПОЛІЕСТЕР-ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНІ КОМПОЗИТИ З ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ

Діана Катрук, Андрій Масюк, Катерина Ващук, Володимир Левицький
Національний університет "Львівська політехніка"

Кафедра хімічної технології переробки пластмас

м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4

SamoiliukD@gmail.com

Сьогодні розвиток промисловості потребує створення нових полімерних матеріалів з заданим комплексом технологічних та експлуатаційних властивостей, насамперед матеріалів з підвищеною міцністю, жорсткістю, тепло – і термостійкістю тощо. Композиційні матеріали на основі ненасичених поліестерних смол широко використовуються в різноманітних галузях промисловості, оскільки вони відзначаються високими технологічними і експлуатаційними характеристиками.

Серед великої кількості різноманітних методів одержання модифікованих поліестерних матеріалів одним з найбільш перспективних є метод модифікування поліестерних композицій найрізноманітнішими додатками, зокрема полімерними та неорганічними. Введення полівінілхлориду, як полімерного модифікатора, та полімер-силікатних наповнювачів в поліестерну композицію, поряд з впливом на технологічні і експлуатаційні властивості модифікованих матеріалів, дозволить регулювати процес структурування зв'язного завдяки формуванню міжфазних шарів з необхідними характеристиками.

У даній роботі розроблено ефективний метод модифікування ненасичених поліестерних смол полімерним модифікатором – полівінілхлоридом (ПВХ), який базується на частковому розчиненні і набряканні полівінілхлориду в стирольному розчині поліестерної смоли та діестерфталатному пластифікаторі. Завдяки виявленим міжфазним і міжмолекулярним взаємодіям гідрофобного характеру між поліестерною матрицею і макромолекулами полівінілхлориду та фізико-хімічним чинникам (проникнення молекул стиролу і пластифікатора в полівінілхлоридні частинки, набрякання та часткове розчинення полівінілхлориду в стирольному розчині поліестеру і пластифікатора, дифузія компонентів системи, осадження та агрегація полімерних макромолекул) розроблено поліестер-полівінілхлоридні зв'язні, які відзначаються підвищеною технологічною сумісністю компонентів, що забезпечило можливість одержання високотехнологічних полімерних матриць для композитів з дрібнодисперсними неорганічними наповнювачами.

Виявлено, що на морфологічні особливості матеріалу значний вплив має технологічність приготування композиції, зокрема попереднє набрякання і часткове розчинення полівінілхлориду у стиролі, який є розчинником і для ненасичених поліестерних смол, що сприяє формуванню модифікованих поліестерних матеріалів з менш вираженою гетерофазністю.

Введення 2 – 5 мас.ч. ПВХ в композиції на основі ненасичених поліестерних смол пришвидшує процес структурування олігомерів, що, обумовлено впливом полімерного модифікатора на характер міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи.

Встановлено, що введення макромолекул полівінілхлориду спричиняє зменшення технологічної усадки та підвищення ударної в'язкості розроблених композитів завдяки

формуванню структури з напіввзаємопроникними сітками, що обумовлено характером міжмолекулярних взаємодій в системі. На підставі реологічних властивостей поліестерних зв'язних встановлено, що формування просторової сітки відбувається через стадію утворення областей локальної впорядкованості, зокрема через стадію мікрогелеутворення.

Введення ПВХ в поліестерну смолу в кількості 5 – 20 мас.ч. на 100 мас.ч. олігомеру підвищує фізико-механічні (зростання значень поверхневої твердості на 10 – 20 %), теплофізичні (збільшення теплостійкості за Віка на 10 – 15 К) та адгезійні (збільшення міцності адгезійних з'єднань на $\approx 5\%$) властивості розроблених композитів.

За результатами віскозиметричних та термометричних досліджень встановлено вплив металовмісних полімер-силікатних наповнювачів на кінетичні закономірності структурування ненасичених поліестерних олігомерів. Виявлено, що введення Zn-вмісних полімер-силікатних наповнювачів у кількості 2 мас. ч. в склад модифікованої полівінілхлоридом поліестерної композиції призводить до збільшення величини індукційного періоду, тобто до сповільнення швидкості тверднення. У цей же час, введення Ni-вмісних полімер-силікатних наповнювачів в склад композиції пришвидшує процес тверднення поліестерних олігомерів. Така специфічність впливу наповнювачів на процес тверднення смоли обумовлена, як наявністю полімерного модифікатора полівінілхлориду, так і кислотно – основними властивостями і характером поверхні силікатних частинок.

При цьому, збільшення вмісту активних дрібнодисперсних наповнювачів призводить до відчутнішого прояву цих ефектів, оскільки підвищення ступеня наповнення композиції спричиняє агрегування частинок наповнювача аж до утворення неперервної сітки внаслідок безпосередньої взаємодії частинок наповнювача або злиття шарів полімеру, що оточують ці частинки.

Виявлені закономірності підтверджуються ІЧ спектроскопічними дослідженнями, зокрема, виявлено, що незалежно від природи металовмісного силікатного наповнювача в модифікованих поліестерних матеріалах спостерігаються смуги поглинання, зумовлені коливаннями зв'язків O-Si-O в діапазоні $700-600\text{ см}^{-1}$. Присутність Ni-вмісного наповнювача, на відміну від Zn-вмісного наповнювача, в композиції призводить до підвищення реакційної активності щодо функційних груп поліестерних олігомерів. Про це свідчать зміни в ділянках ІЧ-спектрів, зокрема, роздвоєння піку поглинання при 1700 см^{-1} і 1735 см^{-1} , що відповідають поглинанню зв'язку C=O. На підставі аналізу цих змін є можливість направлено регулювати процес структурування поліестерних олігомерів, а також впливати на щільність і міжвузлову молекулярну масу структурованих олігомерів.

Введення Ni-, Co-, та Ba-вмісних силікатних наповнювачів призводить до збільшення значення поверхневої твердості. Але, у випадку введення Zn-вмісних силікатних наповнювачів спостерігається протилежний ефект – значення поверхневої твердості дещо зменшується. Такі встановлені особливості, очевидно, обумовлені різним характером впливу залежно від природи катіону металу силікатного наповнювача на процеси структурування полімерної матриці, що призводить до формування поліестерної сітки з різним ступенем структурування та різною міжвузловою молекулярною масою.

За результатами електро-хімічних досліджень корозійної стійкості модифікованих поліестерних матеріалів виявлено, що введення Ni - вмісного силікатного наповнювача призводить до підвищення захисних властивостей поліестер-полівінілхлоридного покриття.

СИНТЕЗ АКРИЛОЇЛАМІНОЕТИЛОЛИВАТУ З ТРИГЛЦЕРИДІВ ОЛИВКОВОЇ ОЛІЇ ТА ЙОГО ВІЛЬНОРАДИКАЛЬНОЇ ГОМО – ТА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

*Василина Кір'янчук¹, Зоряна Демчук², Ігор Тарнавчик², Кайл Кінгслі²,
Ананій Козут¹, Олег Шевчук¹, Андрій Воронов², Станіслав Воронов¹*

¹Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна
²Державний університет Північної Дакоти, Фарго, Північна Дакота, США
E-mail: vasuluna411@ukr.net

В останні роки гідрофобні мономери широко використовуються для одержання фарб, адгезивів, пластифікаторів, покриттів тощо [1]. Сучасні вимоги до якості покриттів зумовлюють створення дисперсій, що забезпечують високоефективні захисні властивості покриттів на їх основі, зокрема високу стійкість до впливу атмосферних факторів (водостійкість, стійкість до дії розчинів, солей). Дослідження в області дизайну полімерів направлені на забезпечення більш ефективних бар'єрних властивостей покриттів через збільшення гідрофобної природи полімерів. Це, в свою чергу, вимагає синтез нових гідрофобних мономерів та їх ефективну та продуктивну полімеризацію. Такі мономери були синтезовані через взаємодію жирних спиртів з акрилоїлхлоридом [2]. Особливу увагу привертають гідрофобні мономери на основі відновлюваної сировини, зокрема з рослинних олій. Так, взаємодію тригліцеридів рослинних олій з аміноспиртами були одержані N-гідроксиалкіламіди та метакрилатні гідрофобні мономери на їх основі [3]. Через приєднання ліноленової кислоти до гліцидилметакрилату синтезовано гідрофобний метакрилатний мономер [4]. Оригінальний одностадійний метод синтезу акрилового мономеру – акрилоїламіноетилсоюту («соєвий» мономер, СМ) через реакцію перестерифікації соєвої олії N-гідроксиетилакриламідом запропоновано в роботі [5]. Особливістю структури СМ є наявність у молекулі акрилової групи та двох подвійних зв'язків і, відповідно, алільних (рухомих) атомів водню в ацильному фрагменті жирної кислоти. Тому, при радикальній полімеризації СМ одночасно протікають реакції росту макроланцюга та передачі ланцюга, за участю рухливих алільних атомів водню з утворенням малоактивних радикалів. Відомо, що константа передачі ланцюга на мономер (С_М) для СМ складає 0,026 і приводить до утворення малоактивних радикалів, що істотно впливає на швидкість та ступінь полімеризації. У зв'язку з цим, суттєве наукове і практичне значення має синтез нового мономеру на основі оливкової олії - акрилоїламіноетилоливаату (ОМ), який на відміну від СМ містить в ацильному залишку лише один подвійний зв'язок (рис. 1). Очевидно, що зменшення кількості алільних воднів в молекулі мономеру приведе до збільшення, як швидкості полімеризації, так і молекулярної маси полімеру.

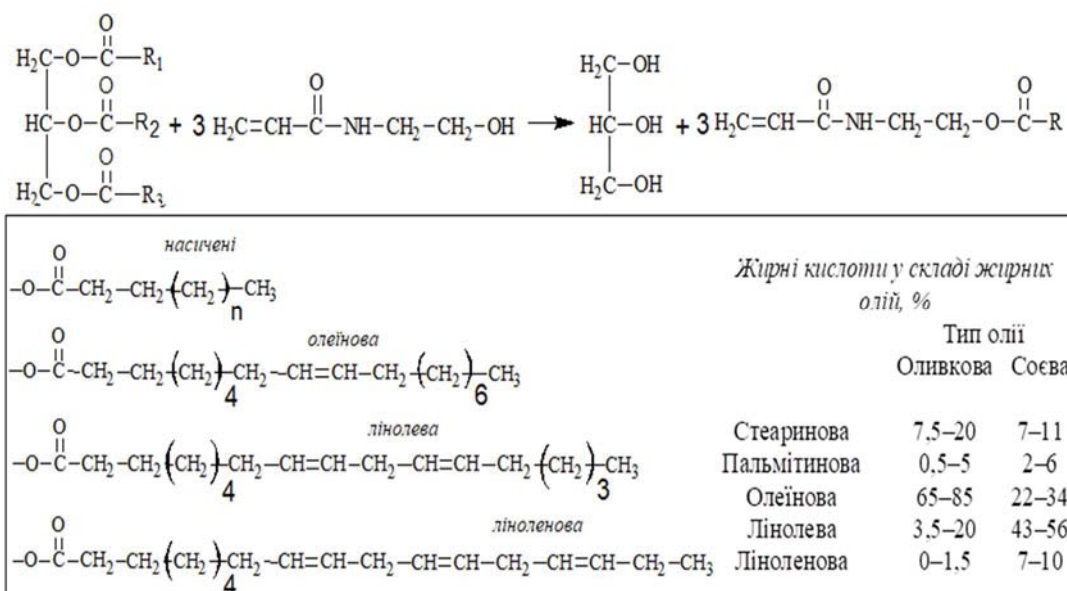


Рис. 1. Схема синтезу мономеру на основі оливкової олії через реакцію перестерифікації, де R – фрагменти жирних кислот (олеїнової, стеаринової, ліноленової, пальмітинової та ліноленової).

Метою даної роботи є синтез акрилоїламіноетилолеату з тригліцеридів оливкової олії та його вільнорадикальної гомо – та кополімеризації, дослідження особливостей їх кінетики та механізму реакцій, в порівнянні з мономером на основі тригліцеридів соєвої олії.

З метою дослідження особливостей кінетики та механізму реакцій вільнорадикальної полімеризації акрилоїламіноетилолівату була встановлена його структура методами ^1H ЯМР- та ІЧ-спектроскопії. Наявність в ^1H ЯМР-спектрі мономеру ОМ (рис.2,а) характерних піків протонів при 6-6,6 м.ч., вказує на присутність акрилоїламідного фрагменту (протони акрилового подвійного зв'язку), а піки при 3,6 і 4,20 м.ч. відповідають протонам двох метиленових груп, розташованих між амідною та естерною групами. Піки від 0,8 до 2,8 м.ч. відповідають сигналам фрагментів жирних кислот. Наявність піків – 5,3-5,44 м.ч. вказує на присутність воднів біля подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку в ацильному залишку жирної кислоти. Піки 1,98-2,14 м.ч. вказують на присутність воднів в α -положенні до подвійного зв'язку (алільних воднів), здатних до участі в реакції передачі ланцюга. Поява в ІЧ-спектрі (рис. 2, б) сильних смуг поглинання NH при 3400-3200 cm^{-1} , карбонілу (амід I) при 1670 cm^{-1} і NH (амід II) при 1540 cm^{-1} свідчить про приєднання ацильного залишку жирної кислоти до фрагментів акриламідну. Смуги поглинання при 1740, 1245 та 1180 cm^{-1} підтверджують наявність естерної групи в молекулі ОМ. Смуги поглинання при 1665-1635 cm^{-1} підтверджують наявність подвійного вуглець-вуглецевого зв'язку в ацильному залишку жирної кислоти.

Акрилоїламідний фрагмент даного мономеру забезпечує ланцюгову радикальну полімеризацію та формування лінійних макромолекул. Таким чином, акрилоїламіноетилоліват можна віднести до класичних винільних мономерів. Разом з тим, присутність алільних воднів в ацильних залишках жирних кислот спричиняє протікання реакцій передачі ланцюга та автоінгібування процесу. Тобто, в реакціях вільнорадикальної полімеризації акрилоїламіноетилолівату, очевидно одночасно протікають два процеси – росту макроланцюга та передачі ланцюга (алільного обриву).

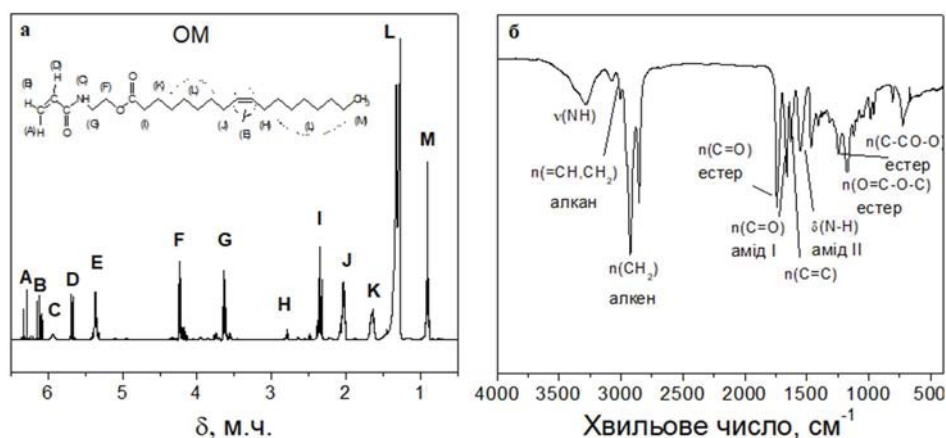


Рис. 2. ¹H ЯМР-спектр (а) та ІЧ-спектр (б) мономеру ОМ

Для встановлення кінетичних особливостей та механізму реакцій вільнорадикальної гомополімеризації ОМ в порівнянні з гомополімеризацією СМ [6], було досліджено залежності швидкості його вільнорадикальної полімеризації V_p від концентрації мономеру [М] та ініціатора [І] і визначено порядки реакції полімеризації за мономером та ініціатором.

З залежності швидкості полімеризації від концентрації ОМ та СМ визначено, що швидкості полімеризації прямо пропорційні концентрації ОМ та СМ, тобто порядок реакції по мономерах близький до 1. Для визначення швидкості реакції полімеризації ОМ та порядку по ініціатору, полімеризацію проводили при постійній концентрації мономеру ОМ ([М] = 1 моль/л) та змінній концентрації ініціатора процесу ДАК.

Встановлено, що для ОМ порядок реакції за ініціатором складає 1,20. Відомо, що для СМ порядок реакції за ініціатором дорівнює 1,53. Тобто порядки реакції за ініціатором для ОМ та СМ суттєво відхиляються від найбільш характерного для реакції полімеризації вінільних мономерів значення (0,5), яке обумовлене бімолекулярним обривом ланцюгів. Таке відхилення порядків очевидно зумовлене специфічним механізмом реакції гомополімеризації ОМ та СМ - одночасним протіканням реакцій росту макроланцюга та передачі ланцюга, чого не передбачає основне рівняння швидкості радикальної полімеризації. У реакції гомополімеризації реагуючі речовини – це взаємодіюча частина первинних радикалів з подвійним (вінільним) зв'язком частини мономеру (реакція росту, $E_a \approx 25$ кДж/моль [7], бімолекулярний обрив, порядок по ініціатору 0,5) та інша частина первинних радикалів з іншою частиною мономеру, яка зумовлює деградаційну передачу ланцюга та алільний обрив (реакція передачі ланцюга, $E_a \approx 25$ кДж/моль [7], мономолекулярний обрив, автоінгібування, порядок по ініціатору біля 1). Можна зробити висновок, що для обох досліджених мономерів порядок реакції по ініціатору визначається їх будовою і зростає зі збільшенням ступеня ненасиченості мономеру. Це свідчить про вплив кількості алільних атомів водню в складі молекули мономеру на загальний порядок реакції по ініціатору. З використанням ¹H ЯМР-спектроскопії було встановлено, що в молекулі СМ міститься в середньому 5 алільних атомів водню, а у молекулі ОМ - в середньому 4 таких атоми.

Встановлено, що швидкість процесу гомополімеризації ОМ та СМ визначається хімічною структурою мономера. Для менш ненасиченого ОМ гомополімеризація за температури 70-80°C протікає з більшою швидкістю $12,2-45,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), ніж для

більш ненасиченого СМ $4,3-11,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). При цьому, середньочисельна молекулярна маса для гомополімеру на основі ОМ становить 16800-23200, а для полімеру із СМ – 13600-14300. Це пояснюється тим, що константа передачі ланцюга на мономер, яка визначена нами за допомогою залежності швидкості полімеризації від оберненого ступеня полімеризації за методикою [8], становить для ОМ 0,015, тоді як для СМ вона дорівнює 0,026 [Помилка! Закладку не визначено.]. Це пояснюється наявністю меншої кількості алільних воднів у структурі ОМ у порівнянні із СМ і, відповідно, менш істотним впливом реакцій алільного обриву на полімеризацію ОМ.

Відносні активності мономерів r_1 та r_2 для кополімеризації ОМ із стиролом, були визначені з миттєвого складу кополімеру (при низькій конверсії мономеру 5-10%, за допомогою ^1H ЯМР-спектроскопії) за методом Файнмана-Росса [9, 10]. З використанням параметрів Q-е для стиролу ($Q = 1$ і $e = -0,8$) [11] та експериментальних значень констант кополімеризації $r_1 = 0,39 \pm 0,05$ і $r_2 = 1,19 \pm 0,28$ для пари мономерів ОМ-стирол, було обчислено Q-е параметри для ОМ. Отримані результати показують, що значення Q і e для ОМ та СМ подібні та становлять, відповідно, $Q = 0,42 \pm 0,05$; $e = 0,09 \pm 0,08$ та $Q = -0,41 \pm 0,01$; $e = 0,18 \pm 0,06$. Визначені значення Q-е параметрів для ОМ та СМ можуть бути використані для оцінки реакційної здатності комономерів під час синтезу нових кополімерів. Такі кополімери можуть бути використані як поверхнево-активні речовини, емульгатори, адгезиви, модифікатори міжфазних поверхонь тощо.

Література

- [1] Havelka K. O., McCormick C. L.: Specialty Monomers and Polymers: Synthesis, Properties, and Applications. 1st ed. American Chemical Society, Washington, D.C., 2000.
- [2] Chen F. B., Bufkin G.: J. Appl. Polym. Sci. 1985, 30, 4571–4582.
- [3] Yuan L., Wang Z., Trenor N. M., Tang C.: Macromolecules. 2015, 48, 1320–1328.
- [4] Moreno M., Miranda J. I., Goikoetxea M., Barandiaran M.: Prog. Org. Coat. 2014, 77, 1709–1714.
- [5] Tarnavchuk I., Popadyuk A., Popadyuk N., Voronov A.: ACS Sustainable Chem. Eng. 2015, 3, 1618–1622.
- [6] Demchuk Z., Shevchuk O., Tarnavchuk I., Kirianchuk V., Kohut A., Voronov S., Voronov A.: ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 6974-6980.
- [7] Бреслер, С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. Наука, Москва- Ленинград, 1965.
- [8] Kukulj D., Davis T. P., Gilbert R. G.: Macromolecules. 1998, 31, 994–999.
- [9] Odian G. Principles of Polymerization, 4th ed. Wiley, New York, 2004.
- [10] Vilela C., Rua R., Silvestre A. J. D., Gandini A.: Ind. Crops Prod. 2010, 32, 97–104.
- [11] Carraher C. E. Introduction to Polymer Chemistry, 2nd ed. Taylor & Francis, Boca Raton, FL., 2010.

DEGRADABLE POLY (ESTER ETHER) URETHANES (PEEURS) AS A NOVEL MATERIALS FOR BONE TISSUE ENGINEERING

Lewandowska A., Gubanska I., Kucińska-Lipka J.

*Gdansk University of Technology (GUT), Faculty of Chemistry, Department of Polymers
Technology, Narutowicza Street 11/12, 80233 Gdansk, Poland
juskucin@pg.gda.pl*

Abstract

The bones possess unique ability to self-healing, but this process is prolonged and troublesome for patient. Therefore, it is important to develop bone substitutes, which will provide effective bone regeneration. Tissue engineering (TE) it is the field, which makes it possible. Among many materials used for TE polyurethanes (PURs) seem to be one of the most substitutes for this purpose, because they are biocompatible, hemocompatible, undergo calcification and biodegradation. In this study we report poly(ester ether urethane)s (PEEURs) containing 28% of hard segments (HS), which undergo slow degradation and calcification – necessary for bone regeneration, and their mechanical properties are comparable to native bone tissue.

Key words: bone tissue engineering, degradation, poly (ester ether) urethanes

Introduction

Bones are the important part of human body. Their good condition allows for safety movement and proper protection of human organs. Annually 2 million of bone procedures are being undertaken in the world (1). Currently two main methods of bone regeneration are being used: autografts and allografts. However, this procedures possess some limitations related to the age of patient and possible implant rejection (2). Thus, scientists develop the tissue engineering protocols to overcome present limitations (3–6). Bone tissue engineering is focused on the development of porous natural, synthetic or composite scaffolds, which will be biocompatible and form a suitable template for bone cells adhesion, migration and proliferation. Not less important is degradation rate of these scaffolds. Potential materials which could be used in this application are polyurethanes (PUR). According to the studies of Gogolewski and Gorna et al. (7) the degradation rate of PUR is correlated with the content of hard and soft segments. Furthermore, the Guatam et al. (9) proved that the PURs obtained by using the aliphatic diisocyanate were more susceptible to hydrolysis than PURs made from cycloaliphatic or aromatic diisocyanates. In this work we described the synthesis of PEEURs, containing 28% of HS, carried out in a presence of microwave radiation. Mechanical properties, water contact angle and behavior in oxidative environment of obtained PEEURs was evaluated.

Materials

The synthesis of PEEUR were carried out by using poly(ethylene glycol) (PEG) and aliphatic 1,6 – hexamethylene diisocyanate (HDI) purchased from Sigma Aldrich (Poland) and 1,4 – butanediol (BDO) supplied by POCH (Poland). The synthesis of PEEUR was performed by using two-step polymerization method.

Characterization of PEEURs

Mechanical properties such as: tensile strength, Young modulus and hardness were studied by using Zwick&Roell Z020 testing machine. According to PN-EN-ISO 1799:2009, the studies was performed on six samples at room temperature. The crosshead speed was 50 ± 50 mm/min.

The investigation of water contact angle was carried out by using Kruss Goniometer G10 which was equipped with software to the analysis of drop shape. To the measurements was used 10 samples. The behavior in oxidative medium was checked by using the solution of 0,1 M CoCl_2 in 20% H_2O_2 . Before the studies all samples were: weighted by using Thermobalance RADWAG MAX50/SX set at 60°C , dimensioned used digital caliper and photographed by stereoscopic

microscope (Bresser). The samples of PEEUR were placed in the 24-well plate and immersed in oxidative medium. The changes of mass and dimensions were checked after 15 and 30 days.

Results

In Table 1 were presented the results of tensile strength (T_{Sb}), Young modulus (E), hardness (H) and water contact angle of PEEUR materials. In case of mechanical properties the PEEUR indicated the T_{Sb} , E, H equal to $5,5 \pm 0,16$ MPa, 50 ± 1 MPa, $39,1 \pm 2,0$ °ShD, respectively. While the water contact angle was equal 36 ± 8 °.

Table 1

Mechanical properties and water contact angle of PEEUR

Symbol	T_{Sb} (MPa)	E (MPa)	H (°ShD)	Water contact angle [°]
PEEUR	$5,5 \pm 0,16$	50 ± 1	$39,1 \pm 2,0$	36 ± 8

Table 2 shows the mass loss and swelling results of PEEUR after 15 and 30 days in oxidative medium. The mass loss of PEEUR was falling down from $4,79 \pm 0,21$ % after 15 days to $6,45 \pm 0,71$ % after 30 days. Whereas the swelling of PEEURs was equal $15,03 \pm 1,85$ % after 15 days and increased to $17,91 \pm 1,60$ % after 30 days of incubation in $CoCl_2/H_2O_2$ medium.

Table 2

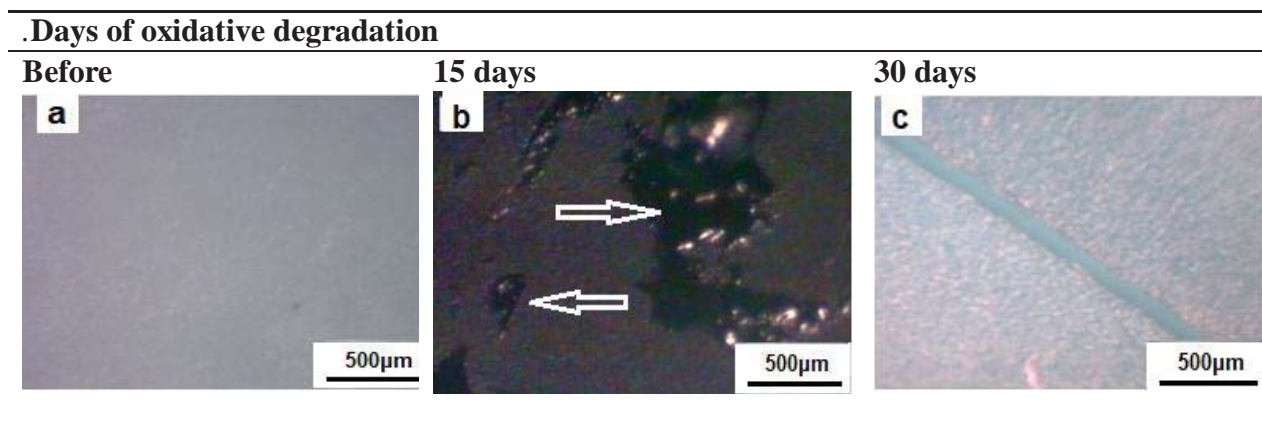
Average mass loss and dimension change of the PEEUR samples after 15 and 30 days of oxidative degradation study

	After 15 days	After 30 days
Mass loss (%)	$4,79 \pm 0,21$	$6,45 \pm 0,71$
Swelling (%)	$15,03 \pm 1,85$	$17,91 \pm 1,60$

Table 3 displays the surface images of PEEUR before and after the oxidative degradation process. Performed oxidative degradation study showed that at the PEEUR surface were observed visible changes in comparison to the surface of sample before the experiment. Oxidative medium caused significant changes in form of pits and cracks on the PEEUR surface.

Table 3

Optical images of PEEUR surface before (a) and after (b, c) oxidative degradation (the visible damages were marked with white arrows)



Discussion

Currently, bone tissue engineering is one of the fastest developing fields, which main goal is an improvement of human life. Especially in case of people with long-term bone problem such as: osteoporosis, congenital lack of bone, fractures etc. Therefore, it is important to synthesize the material, which could be used as a substitute of bone, for instance as described in this paper PEEUs. PEEURs revealed mechanical properties (tensile strength equal to $5,5 \pm 0,16$ MPa, Young's Modulus 50 ± 1 MPa and hardness $39,1 \pm 2,0$ ° ShD) comparable with native human bone; Cortical bone represent tensile strength and Young's Modulus equal to 50-150 MPa and 6-20 GPa respectively for cortical bone, and 10-20 MPa and about 20 GPa respectively for cancellous bone (4). Water contact angle (36°) was suitable for bone cells growth (35° to 50°) (10). Furthermore, obtained PEEUR was undergoing slow degradation in oxidative environment. Thus, obtained PEEURs were characterized by the suitable parameters to be suggested for future development in the bone tissue engineering (7).

Conclusions

The aim of this study was to synthesize PEEUR samples, which may be suitable proposition for future development in bone tissue engineering. This work showed that PEEURs materials represent mechanical properties close to the native bone. The PEEUR behavior in oxidative medium revealed their slow degradation rate and the water contact angle show up to be suitable for bone cells growth and proliferation. Thus, it can be concluded that obtained PEEURs may find an application in bone tissue engineering.

References

- [1] Russo A, Bianchi M, Sartori M, Boi M, Giavaresi G, Salter DM, et al. Bone regeneration in a rabbit critical femoral defect by means of magnetic hydroxyapatite macroporous scaffolds. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater*. 2017;546–54.
- [2] Chen T, Li J, Córdova LA, Liu B, Mouraret S, Sun Q, et al. A WNT protein therapeutic improves the bone-forming capacity of autografts from aged animals. *Sci Rep* [Internet]. 2018;8(1):119. Available from: <http://www.nature.com/articles/s41598-017-18375-x>
- [3] Kucińska-Lipka, J.; Marzec, M.; Gubańska, I.; Janik H. Porosity and swelling properties of novel polyurethane–ascorbic acid scaffolds prepared by different procedures for potential use in bone tissue engineering. *J Elastomers Plast*. 2017;49(5):440–56.
- [4] Marzec M, Kucińska-Lipka J, Kalaszczyńska I, Janik H. Development of polyurethanes for bone repair. *Mater Sci Eng C*. 2017;80(June 2016):736–47.
- [5] Kucińska-Lipka J, Gubanska I, Korchynskyi O, Malysheva K, Kostrzewa M. The influence of calcium glycerophosphate (GPCa) modifier on physicochemical , mechanical and biological performance of polyurethanes applicable as biomaterials for bone tissue scaffolds fabrication. 2017;1–23.
- [6] Renata NG, Custódio R, Rennó Márcio MAC. Natural marine sponges for bone tissue engineering: The state of art and future perspectives. *J Biomed Mater Res Part B*. 2017;1717–27.
- [7] Gorna K, Gogolewski S. Biodegradable polyurethanes for implants. II. In vitro degradation and calcification of materials from poly(ε-caprolactone)-poly(ethylene oxide) diols and various chain extenders. *J Biomed Mater Res*. 2002;60(4):592–606.
- [8] Stefan Oprea. Degradation of Crosslinked Poly(ester-urethanes)Elastomers in Distilled Water: Influence of Hard Segment. *J Appl Polym Sci*. 2012;124:1059–66.
- [9] Gautam R, Bassi AS, Yanful EK. Candida rugosa lipase-catalyzed polyurethane degradation in aqueous medium. *Biotechnol Lett*. 2007;29(7):1081–6.
- [10] Kommareddy KP, Lange C, Rumpler M, Dunlop JWC, Manjubala I, Cui J, et al. Two stages in three-dimensional *in vitro* growth of tissue generated by osteoblastlike cells. *Biointerphases* [Internet]. 2010;5(2):45–52. Available from: <http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.3431524>

DEGRADATION STUDY AND IMPACT ASSESSMENT OF THE TPS/PLA/PVA COMPOSITIONS ON THE MARINE FLORA POPULATION

Agnieszka Przybytek, Justyna Kucińska-Lipka

*Gdansk University of Technology, Chemical Faculty, Polymer Technology Department,
Narutowicza Street 11/12, Gdansk 80-232
juskucin@pg.gda.pl*

Abstract

*Seas and oceans covered up to 70% of our planet's surfaces. While, even 10 million tons of waste is landed there every year. It makes this area one of the largest landfills in the world, containing up to 90% of plastic waste. Herein we present results of the study on degradation and impact assessment of novel starch-based compositions on the marine flora environment. For these purpose biopolymers such as, thermoplastic starch (TPS), polylactide (PLA) and poly(vinyl alcohol) (PVA) were extruded and formed into films by high-pressure compressing. Compositions were tested in seawater collected from the Gulf of Gdansk Baltic Sea, in which they were completely disintegrated after 3 weeks of incubation. Performed biochemical oxygen demand (BDO) test confirmed biodegradation of prepared compositions in the presence of *Pseudomonas aeruginosa* bacteria. The impact assessment of received materials on the marine environment was also evaluated by degradation tests in the presence of *Phaeodactylum tricornutum* diatom.*

Introduction

The increased use of synthetic polymer packaging films leads to serious ecological problems due to their total non-biodegradability. Those conventional packing polymer materials such as; polyethylene terephthalate (PET), polyethylene (PE), polypropylene (PP) or polystyrene (PS) are difficult to dispose after using them. These wastes form the so-called "marine litter" - islands on the surface of the oceans made from rubbish, in which up to 90% are found to be plastics [1, 2]. Those disposed plastics are a trap for animals. Each year about 100,000 marine mammals die because of plastic rubbish carried by ocean currents [3]. Unfortunately, the life cycle of those plastics does not end after marine animals die. Disintegration process causes re-release of waste back to the marine ecosystem.

Biodegradation of the polymer occurs under specified conditions. It requires the presence of micro-organisms and mineral nutrients, oxygen access and moisture, a predetermined temperature depending on the type of bacteria and pH (for the 5-8). In the marine environment presents of appropriate composting condition (high content of bacterial medium, proper temperature, pH etc.) is practically impossible. Therefore, biodegradable waste present in the ocean will be exposed to the completely different conditions. This can lead to slowing or stop of the degradation process of compostable bio-plastics. Thus, the problem of emerging marine litter may continue to deepen.

Both starch, polylactide (PLA) and poly(vinyl alcohol) (PVA) belong to the group of bioplastics. The first two, are already widely described in the literature as biodegradable and compostable packaging materials [4]. In turn, PVA has been successfully used as a modifier to increase the degree of biodegradation [5, 6].

In these paper we investigated the degradation process and impact assessment on marine flora of novel potato starch-based compositions modified by PLA and PVA ingredients.

Materials and forming

TPS/PLA/PVA compositions were obtained via melt extruding process (Brabender Plastti-Corder) in the following order. Firstly, TPS was prepared using native potato starch (Castello, Poland) and glycerol (POCH S.A.) in the ratio 66,6:33,4 w/w and extruded at 80rpm and

160 °C. Next, TPS was mixed in the same extruder (50 rpm, 160°C) with PLA (ZHEJIANH ESUN CHEMICAL C, China) and PVA (Sigma-Aldrich). The following systems were obtained: TPS/PLA/PVA (1/1/1, 2/3/1, w/w), and formed via compression moulding process (ZUP Nysa) into films (0,5mm thickness) under a mould pressure form 5-20MPa at 170-180°C.

Characterization of TPS/PLA/PVA compositions

Degradation in seawater

Five rectangular samples (150x20x0.5 mm) of each film were placed in Erlenmeyer vessel filled with Baltic seawater. After the required incubation time, the samples were taken out and dried at 30°C to the constant weight. The weight loss ($\Delta m\%$) of films were calculated based on the formula (1) m_p – the weight of film before degradation [g], m_k – the weight of film after degradation and drying [g].

$$\Delta m = \frac{(m_p - m_k)}{m_p} \times 100 \quad (1)$$

Biochemical oxygen demand (BOD) test

Prepared samples were sealed in containers equipped with snap-ons for monitoring pressure changes (OxiTop system, LNEG, Portugal), caused by bacterial activity. Incubation was conducted on agar culture medium with *Pseudomonas aeruginosa*, for 21 days at 37°C. Respirometric and weight loss measurements were carried out in accordance with ATCC13388 standard.

Impact assessment of the obtained composition on the marine flora population.

Phaeodactylum tricornutum (Bohlin SAG 1090-la) was cultured in Falcons with Baltic seawater in the presence of the selected polymer composition. The incubation period was equal to 14 weeks at 37°C. Measurements of cell number were determined using coulter counter instrument (Z series, Beckman, IO PAN). The cells number were presented as percentage value relative to the control sample.

Results and discussions

Results of degradation test in seawater are shown in Figure 1.

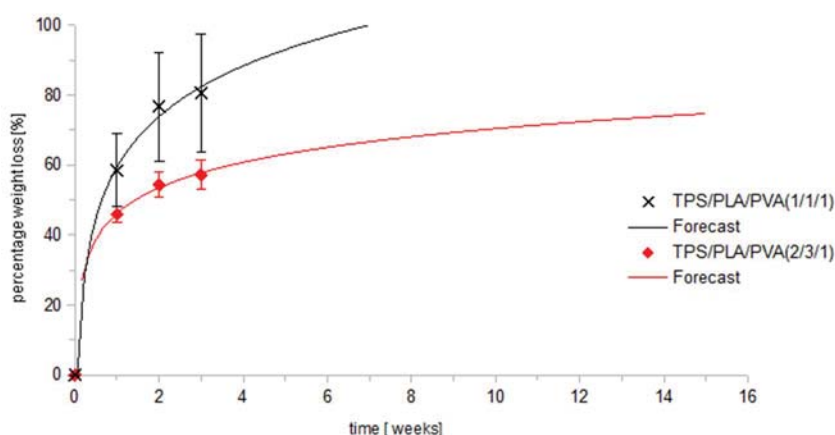


Figure 1. Weight loss behavior of TPS/PLA/PVA compositions with 3 monthly forecast results.

Until one week of incubation in seawater of TPS/PLA/PVA(1/1/1) and TPS/PLA/PVA(2/3/1) films, the weight loss of both samples was similar (about 50%). After 3 weeks of study the weight loss of the TPS/PLA/PVA(1/1/1) composition increased by 81% while for TPS/PLA/PVA(2/3/1) it was almost 60%. After a period of 3 months the samples were significantly swollen and disintegrated and were not suitable for further weight measurements.

According to [7] which conducted the incubation of different packaging materials in the Baltic Sea (in situ and laboratory studies), samples of PE, PE/starch, and PET were completely insensitive to marine environment even up to 12 months. The changes in weight lost and properties were not observed at all. From the analysis of the data it can be concluded that for a quick dissipation process of samples in seawater it is better to prepare the composition with a lower content of PLA. It is known that the presence of thermoplastic starch (TPS) in polymer composites promote the wettability, mineralization and consequently increases the decomposed rate [8, 9].

The biochemical oxygen demand (BOD) test included measurement of pressure change during incubation process. It was observed that, with the duration of test the pressure drops. After 21 days of incubation, the lowest value was recorded for the TPS/PLA/PVA(1/1/1) sample (-77 hPa). The control test for this sample reached -56 hPa. Increase in the PLA content in compositions (TPS/PLA/PVA 2/3/1) led to an increase of pressure, up to -42 hPa. For the test carried out without the presence of the polymer composition the pressure value was -14 hPa. The pressure drop in the system is related to the higher consumption of O₂, which in turn is closely associated to the activity of microorganisms. For the TPS/PLA/PVA(1/1/1) sample, pressure drop to value -77 hPa which correspond to BOD equal 6110 mg/l. This result is more than 1/3 higher than for TPS/PLA/PVA(2/3/1) sample (Tab.1).

Table 1

Biochemical oxygen demand of TPS/PLA/PVA(1/1/1) and TPS/PLA/PVA(2/3/1) in the presence of *Pseudomonas aeruginosa* bacteria.

Microorganism type	Sample	BOD [mg/l]
-	Control	-
<i>P.a.</i>	TPS/PLA/PVA(1/1/1)	6110
<i>P.a.</i>	TPS/PLA/PVA(2/3/1)	4029

P.a. - *Pseudomonas aeruginosa*

As expected, the susceptibility to biodegradation of the polymeric compositions decrease with the increase of the PLA content. Among the factors facilitating penetration of microorganisms into the polymer composition are amorphous structure and hydrophilic nature of TPS [10].

Impact assessment of the obtained composition on the marine flora population are presented in Fig. 2.

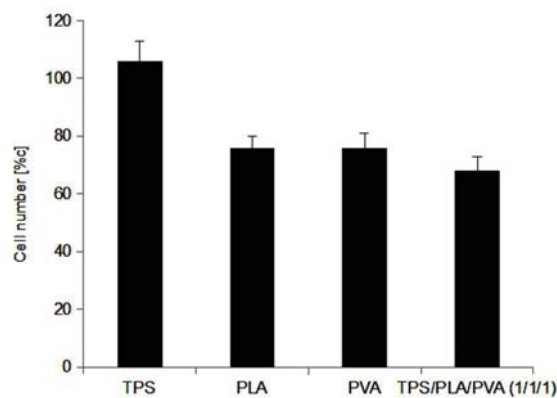


Figure 2. The influence of the TPS/PLA/PVA(1/1/1) composition and their components on the *Phaeodactylum tricornerum* cell number during 14 days of incubation in seawater.

Insertion to the system the polymer composition led to decrease of diatom cell number up to a value 68% of the control sample (100% refer to value 11,40 x 10⁶ cell per 1 cm³ - control test). Thus, the presence of degradation products affected cell division of algae, limiting to some extent their growth. An ingredient that could cause inhibition of *Phaeodactylum tricornerutum* cell growth are PLA and PVA. In both cases the cell number decreased by 24%, relative to control test. From the other hand, pure TPS acted as a culture medium for diatom growth. At week 14, the pure TPS sample reached cell numbers in the diatom population equal 105% of the control sample. The influence of the TPS-based polymer on *Phaeodactylum tricornerutum* marine diatom growth was previously reported [4]. It was proved that high content of TPS in polymer sample favours the growth of diatoms, acting as an energy source for *Phaeodactylum tricornerutum* microorganisms.

Conclusions

Our results indicated that the prepared TPS/PLA/PVA biocompositions may be a safer alternative to conventional packaging materials, especially if there is a probability of getting these waste into marine environment. Chosen biocompositions exposed to seawater in laboratory test are completely disintegrated at much higher rates than the conventional petrochemical polymers (PE, PET). Furthermore, performed BOD test confirmed the complete biodegradation of the material in the presence of marine flora microorganisms. Furthermore, our studies showed how different components of biocompositions may affect cellular metabolism of marine microflora (*Phaeodactylum tricornerutum*).

Literature

- [1] Langmaier F, Mokrejs P, Kolomaznik K, Mladek M (2008) Biodegradable packing materials from hydrolysates of collagen waste proteins. *Waste Manag* 28:549–556. doi: 10.1016/j.wasman.2007.02.003
- [2] Rios LM, Jones PR, Moore C, Narayan U V (2010) Quantitation of persistent organic pollutants adsorbed on plastic debris from the Northern Pacific Gyre's "eastern garbage patch". *J Environ Monit* 12:2226–36. doi: 10.1039/c0em00239a
- [3] Gregory MR (2009) Environmental implications of plastic debris in marine settings--entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions. *Philos Trans R Soc B Biol Sci* 364:2013–2025. doi: 10.1098/rstb.2008.0265
- [4] Guzman AM, Janik HZ, Mastalerz M, Kosakowska AM (2011) Pilot study of the influence of thermoplastic starch based polymer packaging material on the growth of diatom population in sea water environment. *Polish J Chem Technol* 13:57–61. doi: 10.2478/v10026-011-0025-6
- [5] Cinelli P, Chiellini E, Lawton JW, Imam SH (2006) Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol). *Polym Degrad Stab* 91:1147–1155. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.001
- [6] Tripathi S, Mehrotra GK, Dutta PK (2010) Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly(vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications. *Carbohydr Polym* 79:711–716. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.09.029
- [7] Heimowska A, Krasowska K, Rutkowska M (2012) Degradability of Different Packaging Polymeric Materials in Seawater. In: 12th Annu. Gen. Assem. IAMU. pp 153–163
- [8] Artham T, Sudhakar M, Venkatesan R, et al (2009) Biofouling and stability of synthetic polymers in sea water. *Int Biodeterior Biodegrad* 63:884–890. doi: 10.1016/j.ibiod.2009.03.003
- [9] Moore CJ (2008) Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environ Res* 108:131–139. doi: 10.1016/j.envres.2008.07.025
- [10] Akrami M, Ghasemi I, Azizi H, et al (2016) A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends. *Carbohydr Polym* 144:254–262. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.02.035

CARBOCHAIN POLYMERS WITH AZOFRAGMENTS AS SIDE MOIETIES

Syromyatnikov V.G., Savchenko I.O., Tarasenko V.V., Davidenko N.O., Studzinsky S.L.
Kyiv National Taras Shevchenko University, 60 Volodymyrska Str., 01033, Kyiv, Ukraine
E-mail: svg@univ.kiev.ua

Rapid development of the modern information technologies and telecommunication systems during two last decades is caused by the significant progress in making polymeric materials with the adjusted properties. In this connection heightened interest is caused with the polymeric compounds consisting of manifold molecular fragments which carry out different functions. Among such systems the main role plays the polymeric compounds containing as side chains photochromic groups which are fragments of many photochromic substances and, in particular, azodyes covalently associated to main polymeric chain. The combination of a polymeric structure with photochromism uncloses ample opportunities for applications of such materials [1-2]. Therefore photochromic azopolymers appear are unique materials for a photonics, an optoelectronics, recording and storages of the information, for development of polarization sensitive holographic media etc. [3-11]. Synthesis of such multifunctional polymers allows joining manifold monomer units in one macromolecule at ample opportunities for changes of its composition and a structure.

One of new directions of applications of photochromic materials is use of their sensitivity in a direction of polarization of labilizing light – the phenomenon of the photoinduced optical anisotropy (POA), or Weigert effect. In this case initially isotropic medium under activity of linearly polarized light gets the anisotropic properties shown in the induced birefringence and dichroism of absorption spectrums in photosensitive molecules.

There are some ways of introducing azofragments into the polymeric chain. Firstly, of course, it is azomonomers synthesis and their homopolymerization. Then it is copolymerization with another monomers. And at last they are polymer-analogues transformations.

In this paper by polymer-analogues transformations of the polymeric matrixes containing active functional groups, new methacrylic copolymers with side chain photochromic azofragments, are obtained. As polymeric matrixes copolymers (3:1) of methacrylic acid with alkylmethacrylates – methyl- (MMA), butyl- (BMA), hexyl- (HMA), octyl- (OMA) and decylmethacrylate (DMA), obtained by free radical copolymerization at presence AIBN as an initiator, have been used. The composition of the obtained copolymers has been proved by NMR¹H spectroscopy.

Introduction of azofragments in polymeric matrixes was carried out by condensation of functional carboxygroups attached to matrixes, with corresponding 4-hydroxyazocompounds using as catalysts of N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) and 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP) in dry DMF at ambient temperature.

For the synthesized copolymers the possibility of their application for development of polarization sensitive holographic media is investigated.

EXPERIMENTAL

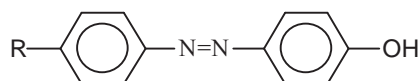
Materials

The general structures of poly-AzoMA are shown in Fig. 1.

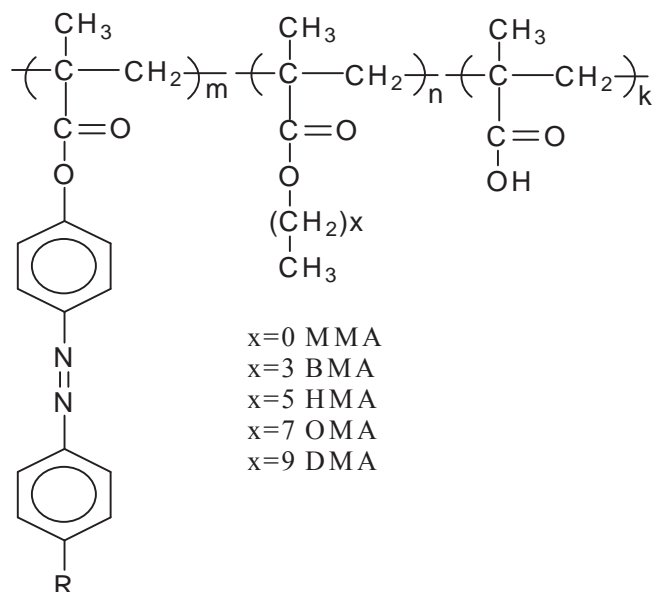
¹H NMR spectra were recorded with a Varian “Mercury-400” NMR spectrometer with tetramethylsilane as the internal standard in DMSO-d₆ as a solvent.

UV-VIS measurements were performed at room temperature in ethanol solution in a quartz cell with a Varian "Cary-50" spectrophotometer.

Synthesis and characterization of polymers. Synthesis of methacrylic polymers containing azobenzene fragments in side chains consisted of **3 stages**. In the **first stage**, 4-hydroxyazobenzenes of the general formula:



where R= 4-CH₃, 4-OCH₃, 4-Br were synthesized. As starting substances at synthesis of azodyes 4-substituted derivatives of aniline: 4-methyl-, 4-methoxy- and 4-bromo- anilines were used.



where R= 4-CH₃, 4-OCH₃, 4-Br

Fig. 1. Structures of azopolymers

4-methyl-4'-4-hydroxyazobenzene (Azo1). 4-methylaniline hydrochloride (6.80 g, 0.047 mol) was dissolved in a mix hydrochloric acid (6.50 mL) and water (100 mL). This mixture was cooled to 0°C in an ice-bath with vigorous stirring. The sodium nitrite (3.30 g, 0.047 mol) was dissolved in water (20.00 mL) and was added during 30 minutes in the reaction mixture was kept at 0-5°C. A solution of phenol (4.40 g, 0.047 mol) and sodium hydroxide (8.10 g, 0.20 mol) in water (100 mL) was added into the cold diazonium salt solution with vigorous stirring. This mixture was kept at 0-5°C. A yellow color developed and yellow crystals of 4-methyl-4'-hydroxyazobenzene was separated in the reaction solution. The resulting azo compound was filtered, washed well with water, dried and recrystallized from ethyl alcohol to give the azo compound Azo1.

Yield 87%; mp 155°C. ¹H NMR (DMSO-d₆), δ (ppm): 9.92 (s, 1H, OH), 7.71 (m, 4H, Ar), 7.27 (d, 2H, Ar), 6.86 (d, 2H, Ar), 2.42 (s, 3H, CH₃). UV-VIS (ethanol) λ_{max}: 350, 485 nm. Elem. Anal. Calcd for C₁₃H₁₂ON₂: C, 73.58%; H, 5.66%; N, 13.21%. Found: C, 77.98%; H, 6.14%; N, 14.28%.

4-methoxy-4'-hydroxyazobenzene (Azo2) and **4-bromo-4'-hydroxyazobenzene (Azo3)** were synthesized by analogues methods from 4-methoxyaniline hydrochloride or 4-bromoaniline hydrochloride, respectively and phenol.

4-methoxy-4'-hydroxyazobenzene (Azo2) Orange crystals; yield 83%; mp 142°C. ¹H NMR (DMSO-d₆), δ (ppm): 9.90 (s, 1H, OH), 7.79 (d, 2H, Ar), 7.69 (d, 2H, Ar), 7.03 (d, 2H, Ar), 6.85 (d, 2H, Ar), 3.86 (s, 3H, OCH₃). UV-VIS (ethanol) λ_{max}: 355, 485 nm. Elem. Anal. Calcd for C₁₃H₁₂O₂N₂: C, 68.42%; H, 5.26%; N, 12.28%. Found: C, 71.04%; H, 5.80%; N, 12.85%.

4-bromo-4'-hydroxyazobenzene (Azo3) Brown crystals; yield 85%; mp 158°C. ¹H NMR (DMSO-d₆), δ (ppm): 10.07 (s, 1H, OH), 7.74 (m, 4H, Ar), 7.65 (d, 2H, Ar), 6.87 (d, 2H, Ar). UV-VIS (ethanol) λ_{max}: 360, 485 nm. Elem. Anal. Calcd for C₁₂H₉ON₂Br: C, 51.98%; H, 3.25%; N, 10.11%. Found: C, 54.87%; H, 3.34%; N, 10.82%.

In the **second stage**, polymeric matrixes that are copolymers (3:1) methacrylic acid with alkylmethacrylates – MMA, BMA, HMA, OMA and DMA have been used. Copolymers were obtained by free-radical copolymerization in dry toluene. The copolymerization was carried out in a 10-wt.% toluene solution of the monomers with AIBN as a free radical initiator (1.0 wt.% of the monomers) at 80°C during 8 h. Polymers in a reaction mixture produce precipitates. Precipitated copolymers of methacrylic acid with alkylmethacrylates were filtered off, washed with toluene, and dried at 20°C. Their structures were firstly evaluated using of titration analysis. The structures of these azocontaining polymers were also evaluated using of ¹H NMR spectroscopy.

In the **third stage**, by polymer-analogues transformations of the polymeric matrixes containing active functional groups of MAA, methacrylic copolymers with side chain photochromic azofragments were synthesized.

Preparation of polymers. As polymeric matrixes copolymers of MAA with corresponding alkylmethacrylates have been chosen, which also contained 0.0034 mol methacrylic acid in starting mixture. These polymeric matrixes were dissolved in 8 mL of dry DMF (Aldrich) during 24 h. To the obtained solution equimolar quantities of corresponding 4-hydroxyazocompounds, 0.72 g (0.0034 mol) DCC (Aldrich) and 0.144 g (20 wt.% from DCC) of DMAP (Aldrich) were added. The reaction mixture was stirred at 20°C during 5 days, filtered off, and precipitated into isopropyl alcohol. The obtained polymers were dried in vacuum. The relative molar ratios of copolymers were evaluated using ¹H NMR spectroscopy which are given in Table.

Structure of copolymers and content of azofragment in copolymers

Polymer, P	Azofragment (M ₁)	Comonomer, M ₂	Structure of copolymer M ₁ :M ₂ :M ₃ , mol	Content of azofragment, % mol
	Radical, R			
Matrix of MAA-co-MMA 3:1				
P1	-CH ₃	MMA	1.08:1:1.92	27.00
P2	-OCH ₃	MMA	1.46:1:1.54	36.50
P3	-Br	MMA	0.51:1:2.49	12.75
Matrix of MAA-co-BMA 3:1				
P4	-CH ₃	BMA	1.06:1:1.94	26.50
P5	-OCH ₃	BMA	0.73:1:2.27	18.25
P6	-Br	BMA	1.48:1:1.52	37.00
Matrix of MAA-co-HMA 3:1				
P7	-CH ₃	HMA	0,83:1:2,17	16,40
P8	-OCH ₃	HMA	0,79:1:2,21	15,70
P9	-Br	HMA	0,75:1: 2,25	16,16
Matrix of MAA-co-OMA 3:1				
P10	-CH ₃	OMA	0,63:1:2,37	9,66
P11	-OCH ₃	OMA	0,66:1:2,34	10,55
P12	-Br	OMA	0,49:1:2,51	7,55

Azofragment (M_1)		Comonomer, M_2	Structure of copolymer $M_1:M_2:M_3$, mol	Content of azofragment, % mol
Polymer, P	Radical, R			
Matrix of MAA-co-DMA 3:1				
P13	-CH ₃	DMA	0,63:1:2,37	8,40
P14	-OCH ₃	DMA	0,72:1:2,28	10,02
P15	-Br	DMA	0,53:1:2,47	7,19

Earlier, we presented studies on the development of recording media for polarization holography based on the similar copolymers [12]. At present, the copolymers of described in this paper are studied for the same area of applications.

References:

- [1] Natansohn A., Rochon P.: Chem. Rev., 2002, 102, 4139.
- [2] Kumar G.S., Neckers D.C.: Chem. Rev., 1989, 89, 1915.
- [3] Bian S., Williams J.M., Kim D.Yu., Li L. Balasubramanian S., Kumar J., Tripathy S.: J. Appl. Phys., 1999, 86, 4498.
- [4] Davidenko. N.A., Savchenko I.A., Davidenko I.I., Popenaka A.N., Shumeluk A.N., Bedarev V.A.: Techn. Phys., 2007, 52, 451.
- [5] Davidenko N.A., Davidenko I.I., Savchenko I.A., Popenaka A.N., Baath L.B.: J. Appl. Phys., 2008, 103, 094223.
- [6] Kakichashvili Sh.D.: Polyarizatsionnaya golografiya. Nauka, Leningrad 1989.
- [7] Nikolova L. and Ramanujam P.S.: Polarization Holography. Cambridge, UK: Cambridge University Press 2009.
- [8] Yoshimura T.: Thin-film organic photonics: molecular layer deposition and applications. Boca Raton – London – New York: CRC Press 2011.
- [9] Naydenova I. (Ed.): Holograms – Recording materials and applications. Intech: Rijeka, Croatia 2011.
- [10] Priimagi A., Shevchenko A.: J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 2014, 52, 163.
- [11] Davidenko I.I.: Appl. Opt., 2016, 55, B133.
- [12] Tarasenko V.V., Syromyatnikov V.G., Davidenko N.A., Davidenko I.I., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Chuprina N.G.: Polimernye materialy i tekhnologii [in Belarus], 2017, 3, 60.

IRRADIATION DOSE USED FOR ELECTRON BEAM IRRADIATION VS POGMA HYDROGELS PROPERTIES

Krzysztof Piechocki, Marcin Kozanecki

Lodz University of Technology, Department of Molecular Physics,

Zeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland

krzysztof.piechocki@p.lodz.pl

Hydrogels are amphiphilic network able to absorb huge amount of water or water solutions (in most cases water weight is much bigger than polymer weight). Many of them are responsive for external stimulus. Same stimulus can caused abrupt changes in hydrogel properties. There are known three groups of stimuli usable for hydrogels: physical (temperature changes, light radiation, electrical or magnetic field), chemical (pH changes, ionic strength changes) or biological (antibody, inflammation). Thanks to that this systems can be used as a receptors and effectors. Many of stimuli-responsive polymers based on phenomena observed in natural environment [1]. Such phenomena is for example muscles work, which change chemical energy for mechanical energy by electric stimulation.

Thermo-responsive polymer hydrogels are one of the most developed group of smart materials. Their attractiveness is caused by simple temperature regulation and many of phenomena based on temperature changes observed in natural environment. In practice thermo-responsive polymer materials work can be based on two phenomena: sol-gel transition and volume phase transition (VPT). In case of crosslinked poly(olygoethers methacrylate) (POEGMA), which are base of this project VPT phenomena is observed.

In application point of view irradiation dose is very important property because it determine density of cross-linking. It have impact on mechanical properties of hydrogel, and on water diffusion and morphology.

In this project impact of irradiation dose used in polymerization process on basic properties (VPT temperature, equilibrium swelling degree) and materials topology were studied.

References:

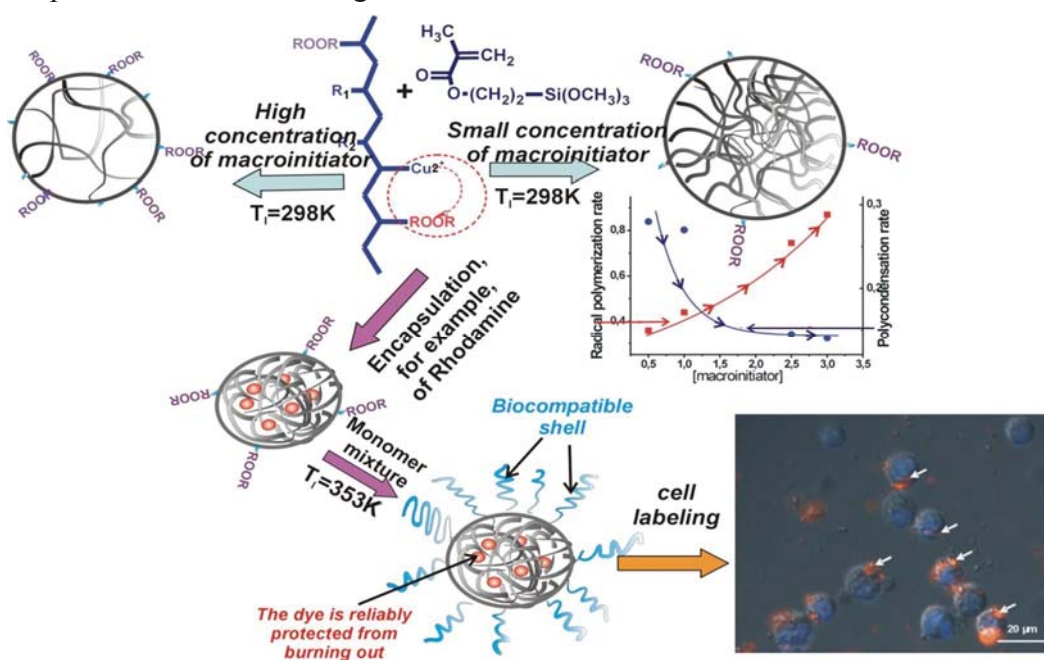
- [1] S. Chaterji, K. Kwon, K. Park: Prog. Polym. Sci., 2007, 32, 1083.

LUMINESCENT POLYMER-SiO₂ NANOCOMPOSITES FOR CELL LABELING

Nataliya Mitina¹, Olga Klyuchivska², Khrystyna Harhay¹, Rostyslav Stoika², Zoryana Nadashkevich¹, Orest Hevus¹, Yaroslav Z. Khimyak³, Alexander Zaichenko¹

¹Lviv National Polytechnic University, Institute of Chemistry, Department of Organic Chemistry, Lviv 79013, Ukraine, ²Institute of Cell Biology of NAS of Ukraine, Department of Regulation of Cell Proliferation and Apoptosis, 79005, Lviv, Ukraine, ³School of Pharmacy, University of East Anglia, Norwich Research Park, Norwich, 7TJ United Kingdom.
nmitina10@gmail.com

Hybrid polymer coated silica nanoparticles (NPs) were synthesized using low temperature graft (co)polymerization of trimethoxysilane propyl methacrylate (MPTS) initiated by surface-active oligoperoxide metal complex (OMC) in aqueous media. These NPs were characterized by means of kinetic, solid-state NMR, TEM and FTIR techniques. Two processes, namely the radical graft-copolymerization due to presence of double bonds and 3D polycondensation provided by the intra- or/and intermolecular interaction of organosilicic fragments, occurred simultaneously. This mechanism was confirmed by a combination of the kinetic and structural (including solid-state NMR) approaches. The relative contribution of the reactions depending on initiator concentration and pH (it was also a convenient tool for controlling the size, density of core compaction and surface functionality of the synthesized NPs) value leading to the formation of low cured polydisperse microparticles or OMC coated SiO₂ NPs of controlled curing degree was studied. The availability of free-radical forming peroxide fragments on the surface of SiO₂ NPs provides an opportunity for seeded polymerization leading to the formation of the functional polymer coated NPs with controlled particle structure, size, and functionality. Encapsulation of the luminescent dye (Rhodamine 6G) in SiO₂ core of functionalized NPs provided a noticeable increase in their resistance to photo-bleaching and improved biocompatibility. These luminescent NPs were not only attached to murine leukemia L1210 cells but also tolerated by the mammalian cells. Their potential use for labeling of the mammalian cells is considered.



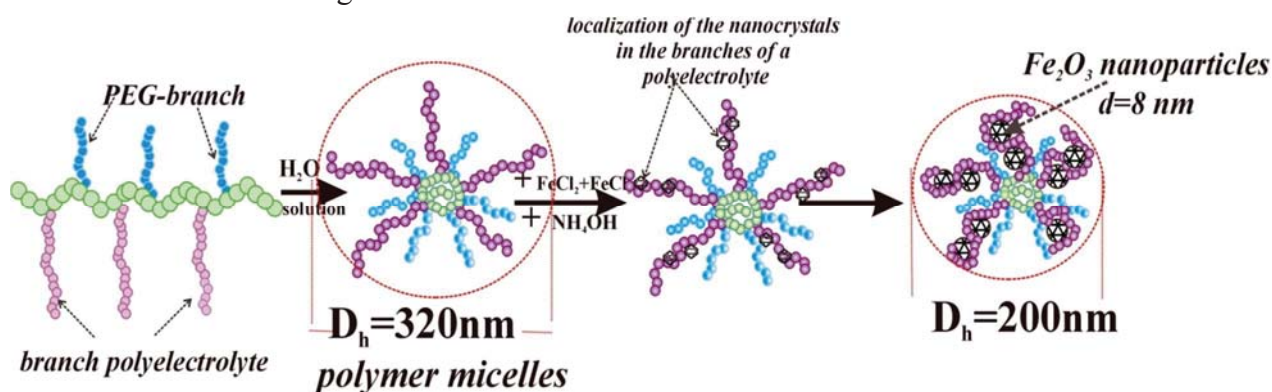
Scheme for the formation of nanocomposite particles with SiO₂ core and functional polymeric shell.

COMB-LIKE SURFACTANTS COMBINING SIDE POLYETHYLENE GLYCOL AND POLYELECTROLYTE BRANCHES: SYNTHESIS, CHARACTERISTICS, AND APPLICATION AS NANOREACTORS AND CARRIERS

Nataliya Mitina¹, Anna Riabtseva¹, Iryna Grytsyna², Nataliya Boiko², Vasil M. Garamus³, Hryhoriy Stryhanyuk⁴, Rostyslav Stoika², Alexander Zaichenko¹

¹Lviv National Polytechnic University, Institute of Chemistry, Department of Organic Chemistry, Lviv 79013, Ukraine, ²Institute of Cell Biology of NAS of Ukraine, Department of Regulation of Cell Proliferation and Apoptosis, 79005, Lviv, Ukraine, ³Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG): Centre for Materials and Coastal Research, Max-Planck-Str, 21502 Geesthacht, Germany, ⁴Helmholtz Centre for Environmental Research - UFZ, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, Germany, nmitina10@gmail.com

Branched polymeric surfactants composed of grafted non-ionic polyethylene glycol (PEG) and anionic polyelectrolyte chains were synthesized via radical polymerization initiated by the comb-like PEG-containing polyperoxide. Above definite concentration in solution, these surfactants form micelle-like structures (MLS). The MLS formed by branched polymeric molecules are of larger size in comparison with size of MLS formed by the initial PEG-containing polyperoxide that is caused mainly by different mechanism of their self-organization and morphology of formed MLS. The availability of grafted polyelectrolyte chains in the MLS provides a possibility of their use as the containers for immobilization of bio-active substances and nucleation of the inorganic nanoparticles, as well as formation of their stable colloidal systems in water in a wide pH range. Noticeable compaction and narrowed size distribution of the MLS were revealed after immobilization of doxorubicin (Dox) molecules or Fe₂O₃ nanocrystals. MLS-based systems were used for delivery of Dox and maghemite particles at treatment of tumor cells. Both MLS-based formulations of Dox and Fe₂O₃ were efficiently engulfed by rat glioma C6 cells. A significant (10 times) decrease in the effective therapeutic dose of Dox was found when this drug was delivered by a MLS-based formulation of Dox. That effect might be explained by a specific structure and functionality of the novel carrier used for immobilization of drug that should be delivered to target cells.



The scheme of the maghemite nanoparticle nucleation and functionalization

IMPLANTATION OF HE AND KR IONS IN METALS AND POLYMERS

**Witold Brostow^a, Osman Gencel^b, Zachary Hughes^{a, c, d}, Sven Lohse^{a, d}
Allison T. Osmanson^{a, d}, Daniel Tobola^e and Duncan L. Weathers^d**

^a *Laboratory of Advanced Polymers & Optimized Materials (LAPOM), Department of Materials Science and Engineering, University of North Texas, 3940 North Elm Street, Denton, TX 76207, USA; <https://lapom.unt.edu>; wkbrostow@gmail.com; sven.lohse7@gmail.com;*

allison.osmanson@gmail.com

^b *Civil Engineering Department, Faculty of Engineering, Bartin University, 74100 Bartin, Turkey; osmangencel@gmail.com*

^c *Department of Mechanical and Energy Engineering, University of North Texas, 3940 North Elm Street, Denton, TX 76207, USA; zacharyhughes@my.unt.edu*

^d *Ion Beam Modification and Analysis Laboratory (IBMAL), Department of Physics, University of North Texas, 210 Ave. A, Denton, TX 76203, USA; Duncan.Weathers@unt.edu*

^e *Institute of Advanced Manufacturing Technology (IAMT), Wroclawska 37a, 30-011 Cracow, Poland; daniel.tobola@gmail.com*

Metallurgy has been in existence for thousands of years [1], hence a new approach to the improvement of metal alloys seems nearly impossible. On Sverker 21 (traditional) and Vanadis 6 (advanced powder) steel surfaces we performed: grinding, turning, and turning + slide burnishing. Then we applied in turn focused ion beams of He or Kr up to fluences of 10^{15} ions/cm² and finally to scratch resistance testing. Ion implantations have not been applied to metals before. Acoustic signals show that Kr implantation reduces microcracks while He ions almost completely eliminate them. He ions fitting between the iron atoms increase the resistance against scratching, larger Kr ions produce the opposite effect [2]. Self-organization has been explained by Desai and Kapral [3] while the driving force for surface transformations is energy minimization [4].

We are now applying turning and turning plus slide burnishing to Teflon and also to composites such as 60 wt.% Teflon + 40% bronze. These techniques have not been applied to polymers or polymer-containing composites before. Then these materials will be subjected to He & Kr ion implantation similarly as steels and further studied by scratch resistance testing including the acoustic signal and microscopy.

References:

- [1] W. Brostow & H.E. Hagg Lobland, *Materials: Introduction and Applications*, John Wiley & Sons, New York 2017.
- [2] W. Brostow, S. Lohse, A.T. Osmanson, D. Tobola & D.L. Weathers, Mechanical finishing and ion beams application to cold working tool steels: Consequences for scratch resistance, *MRS Commun.* 2018, **8**, 178.
- [3] R.C. Desai & R. Kapral, *Dynamics of Self-organized and Self-assembled Structures*, Cambridge University Press, Cambridge – New York (2009).
- [4] T. Flückiger, Y. Weisskopf, M. Erbudak, R. Lüscher & A.R. Kortan, Nanocrystals grown on a quasicrystal surface, *Nano Letters* 2003, **3**, 1717.

HYBRID POLYMER COMPOSITES WITH WOOD AND GRAPHITE FILLERS

*Jolanta Tomaszewska, Kazimierz Piszczek, Stanisław Zajchowski,
Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski*

*Department of Polymer Technology and Protective Coatings, Faculty of Chemical Technology
and Engineering UTP University of Science and Technology, Bydgoszcz, Poland*

Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz

(Jolanta.Tomaszewska@utp.edu.pl)

The purpose of the research was to produce hybrid composite materials based on non-immiscible polymers recyclates and determine the simultaneous effect of wood flour and graphite on the obtained materials.

The matrix of polymer composites was a mixture of recyclates of two commonly used polymers: polyethylene (PE) and poly(vinyl chloride) with a variable concentration of PVC: 0, 5, 10, 90, 95, and 100 wt%. 30 wt% of previously dried wood flour (WF) and 10 wt% graphite (G) were incorporated into each mixture of recyclates. Composites were obtained by extrusion with a laboratory single-screw extruder at a head temperature of 190 °C. After extrusion, the ground composites material were pressed into form of plates (4 x 100 x 100 mm and 2 x 100 x100 mm) from which the test specimens were cut out using milling plotter.

The processing properties of composites were tested by determination of mass flow index. Additionally, mechanical properties at static tension and Vicat's softening temperature was examined. The thermal stability by TGA method and the flammability of the composites with a test flame of 50 W with horizontal and vertical alignment of the sample was also determined.

Wood polymer composites (WPC) containing 10 wt% of graphite were characterized by better flammability resistance compared to composites without graphite, regardless of the composition of the PVC/PE matrix.

Composites of PVC/PE/WF/G are different from unfilled materials due to reduced mechanical and thermal properties. However, the achieved results of the research do not exclude the possibility of using such type of composites and indicate that their production may be an alternative way of reusing of mixture of completely immiscible polymers.

The developed hybrid composite of immiscible recyclates can be used as biodegradable elements in multilayer materials with damping and non-flammable properties.

FUNCTIONALIZED POLYOLEFINS; SYNTHESIS AND PERFORMANCE OF OH- AND COOH- FUNCTIONALIZED POLYPROPYLENE

Fanny Pirot¹, Miloud Bouyahyi¹, Lidia Jasinska-Walc^{1,2}, Dagmara Trojanowska^{1,2}, Magdalena Gora^{1,2}, Ostap Ivashkiv^{1,2}, Rob Duchateau¹

¹SABIC Technology & Innovation, STC Geleen, Urmonderbaan 22, Geleen, The Netherlands

²Gdansk University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Polymers Technology, Narutowicza Str. 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

Polyolefins are holding a prominent position in the world polymers market. They play a crucial role in different fields such as packaging, automobile and construction materials, due to their cost-effective and good performing potential.¹ Nevertheless their apolar character limits their applications. The incorporation of polar functionalities into the polyolefin, such as OH or COOH, provides a new generation of polymers with improved mechanical and surface properties.²

Different pathways for the synthesis of functionalized polyolefins have been reported *viz.* reactive extrusion and catalytic route.^{3,4} Thus chain-end and randomly functionalized polyolefins, polyolefin-based block and graft copolymers can be produced. The polymer composition and microstructure can be well tuned by adjusting polymerization parameters that can subsequently lead to desired material properties for specialty applications.

The current contribution deals with the evaluation of thermal and mechanical properties of randomly functionalized polyolefins obtained by catalytic route. The functionality level was elucidated by NMR spectroscopy. GPC was performed to determine the molecular weight of the macromolecules. Microstructure of the synthesized materials was revealed by SEM. Thermal and mechanical tests were carried out using DSC and tensile tests.

References

- [1] (a) C. Vasile, *Handbook of polyolefins*, **2000**, CRC Press. (b) L. Baugh, J. Canich, *Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts*, **2008**, CRC Press. (c) J. B. P. Soares, T. F. L. McKenna, *Polyolefin Reaction Engineering*, **2012**, WILEY-VCH. (d) W. Kaminsky, *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I: Polyethylene and Polypropylene*, **2013**, Springer-Verlag.
- [2] T. C. Chung, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Functionnalisation of polyolefins*, **2002**, Academic Press.
- [3] N. M. G. Franssen, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 5809.
- [4] T. C. M. Chung, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 6671.

COMPATIBILIZIATION OF POLYOLEFIN-BASED BLENDS; PREPARATION AND THEIR PERFORMANCE ANALYSIS

*Dagmara Trojanowska,^{1,2} Lidia Jasinska-Walc,^{1,2} Miloud Bouyahyi,¹ Fanny Pirot,¹
Magdalena Góra,^{1,2} Ostap Ivashkiv,^{1,2} Jozef T. Haponiuk,² Rob Duchateau¹*

¹*SABIC Technology & Innovation, STC Geleen, Urmonderbaan 22, Geleen, The Netherlands*

²*Gdansk University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Polymers Technology,
Narutowicza Str. 11/12, 80-233 Gdansk, Poland,*

dagmara.trojanowska@sabic.com

Nowadays polyolefins play a crucial role in the polymer market. The outstanding economic success of polyolefin-based products is reflected in research and innovative production methods. However, their apolar character significantly restricts the compatibility and adhesion properties of the polymers thus, their versatility is limited. To match the desired properties polymer blends are more and more often utilized for many applications. Producing blends of low-cost polymers with expensive polymers is an attractive and inexpensive method to prepare profitable and innovative compositions. Blending of polyolefins with more polar polymers provides an entry to new materials revealing desirable or improved properties that cannot be achieved with the individual homopolymers. Blending of polyolefins with engineering plastics like polycarbonate can provide a blend design useful for advanced applications. Nevertheless, most polymer pairs are thermodynamically immiscible and reveal poor morphologies and mechanical properties, generally inferior to those predicted by a simple additivity relation.¹⁻⁴

The morphology stabilization and interface adhesion between two immiscible polymers can be improved by decreasing the interfacial tension. For this purpose, the addition of suitable compatibilizer is required. Appropriate block copolymers, consisting of blocks that are identical to or miscible with the matrix or dispersed phase of the blend, can play a successful role as a compatibilizer. A new class of block copolymers with the potential to address these challenges for polyolefin-based blends are amphiphilic copolymers consisting of polyolefin and polyester blocks.

Polypropylene-polyester block copolymers have been studied and described as a valuable compatibilizer for polypropylene/polycarbonate blends. The tailor-made PP-*graft*-polyester copolymers were synthesised by immortal ring-opening polymerization of lactones. To characterise the copolymer blocks the NMR and GPC analysis were carried out. The polypropylene-polycarbonate blends compatibilized by PP-*graft*-polyester were prepared via reactive extrusion. As discovered, the nature of blend components, the crystallinity of the polyolefin phase, the thermal history, and the processing conditions greatly influenced the resulting blend properties. To examine the compositions performance, morphology, mechanical and thermal properties various techniques were employed *viz.* DSC, DMTA, SEM and tensile test.

References

- [1] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-149; b) G. Coates, R. M. Waymouth, *Science* **1995**, *267*, 217-219; c) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355-6364.
- [2] R. Salehyan, Y. Yoo, W. J. Choi, K. Hyun, *Macromolecules* **2014**, *47*, 4066-4076.
- [3] W. Dong, H. Wang, M. He, F. Ren, T. Wu, Q. Zheng, Y. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 2081-2089.
- [4] A. Colbeaux, F. Fenouillot, J. Gerard, M. Taha, H. Wautier, *J. of Applied Polymer Science* **2005**, *95*, 312-320.
- [5] M. Sturzel, S. Mihan, R. Mulhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *116*, 1398-1433.
- [6] M. A. Poothanari, J. Abraham, N. Kalarikkal, S. Thomas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 4287-4297.

ELASTOMERIC BLENDS CONTAINING CHLOROSULFONATED POLYETHYLENE AND STYRENE-BUTADIENE RUBBER

Piotr Kobedza, Aleksandra Smejda-Krzewicka, Anna Olejnik, Krzysztof Strzelec
Lodz University of Technology, Institute of Polymer and Dye Technology, Stefanowskiego 12/16,
90-924 Lodz, Poland

In summary, the obtained elastomeric blends of chlorosulfonated polyethylene and styrene-butadiene rubber can be crosslinked by zinc oxide. The forming interelastomeric spatial network influences on properties improvement in reference to the CSM vulcanizates. The amount of CSM and SBR affects the properties of vulcanizates. The use of up to 60 weight parts of SBR in the elastomeric blend results in obtaining vulcanizates with similar properties. Whereas, the best properties are characterized by a cured CSM/SBR blend (60/40 by wt). The introduction of fillers influences the change in the properties of vulcanizates. The use of 30 weight parts of carbon black or china clay increases the crosslinking degree and mechanical properties of cured CSM/SBR blends. In addition, carbon black and china clay improve the flame resistance of vulcanizates.

Polymers are materials that we can find everywhere in daily life. Many products are created from polymers, i.a. packaging and household products, construction materials, tyres and automotive parts or specialized materials. This is related to good strength with simultaneously low density of polymers. Among the wide range of polymers, elastomers have interesting properties. They are characterized by the ability to yield significant reversible deformation (> 1000) with a small modulus of elasticity (up to several MPa). Due to this attributes, elastomers are widely used to production of tires, gaskets or transmission belts. However, there is increasing demand for materials with unique properties, fulfilling special requirements. It is possible by modifying already known solutions or searching for new materials. Elastomeric compositions are materials that can be both new and previously unknown materials, as well as modification of already known solutions. These materials are already used industrially, but it is still possible to obtain new, previously unused materials with specific properties. One of the examples of such materials are elastomeric blends, which can form an interelastomeric network. Such network is created by crosslinking the chains of both elastomers used.

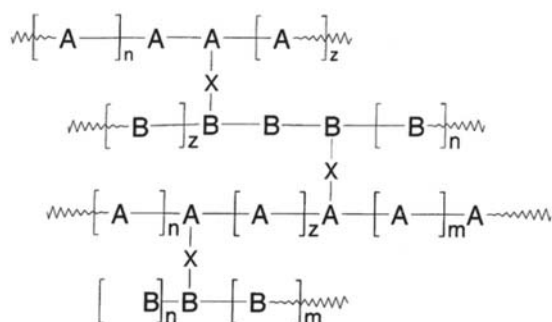


Fig. 1. Interelastomeric spatial network consisting of elastomer chains A and B connected by X bridges [3]

The aim of this work was to obtain new elastomeric blends containing chlorosulfonated polyethylene (CSM) and styrene-butadiene rubber (SBR) cross-linked with zinc oxide (ZnO).

Methods of testing included:

- *Vulcanometric measurements with MonTech D-RPA 3000 rheometer, according to PN-ISO 6502:2007 standard.*

- *Determination of crosslinking degree by vulcanometric measurements and equilibrium swelling in toluene and heptane. In addition, an extraction in boiling acetone was conducted.*
- *Mechanical properties – tensile strength and elongation at break, were measured using universal testing machine Zwick model 1435, according to PN-ISO 37:2007 standard.*
- *Inflammability was determined using oxygen index method, according to PN-ISO 4589-2 standard.*

The elastomers chlorosulfonated polyethylene (CSM) Hypalon 40 branded by DuPont, and styrene-butadiene rubber (SBR) KER 1502 branded by Synthos Group were used. As a crosslinking agent zinc oxide (ZnO) branded by Pharma Cosmetics was used.

The work was done in two stages. In the first stage, the influence of the chlorosulfonated polyethylene and styrene-butadiene rubber proportion on the crosslinking and vulcanizates properties was examined. In the second stage, the fillers effect on the crosslinking and properties of CSM/SBR/ZnO vulcanizates was investigated. In addition, the flame resistance of filled vulcanizates was examined.

Table 1

Composition of CSM/SBR blends, vulcanometric parameters and properties of vulcanizates

BLENDS COMPOSITION [by wt]					
CSM	100	80	75	60	40
SBR	0	20	25	40	60
ZnO	3	3	3	3	3
stearic acid	1	1	1	1	1
Vulcanometric parameters; T = 433 K					
t ₀₂ [min]	8,0	6,7	6,7	7,9	8,1
L _{min} [dNm]	0,3	0,5	0,5	0,6	0,7
ΔL ₃₀ [dNm]	14,6	20,9	23,1	27,2	29,6
Mechanical properties of crosslinked samples; T = 433 K, t = 30 min					
TS _b [MPa]	4,26 ± 0,42	16,1 ± 1,3	17,5 ± 1,8	20,1 ± 0,5	8,72 ± 1,15
E _b [%]	115 ± 22	95 ± 13	68 ± 27	57 ± 9	117 ± 11
Equilibrium volume swelling [cm ³ /cm ³]					
Q _v ^T	2,11 ± 0,06	1,68 ± 0,01	1,85 ± 0,03	1,82 ± 0,01	1,60 ± 0,09
Q _v ^H	0,44 ± 0,01	0,41 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,48 ± 0,01	0,52 ± 0,03
Real extract [mg/mg]					
E _{rz}	0,118	0,109	0,111	0,108	0,106

t₀₂ – scorch time, L_{min} – minimum torque, ΔL₃₀ – torque increase after 30 minutes of heating, TS_b – tensile strength at break, E_b – elongation at break, Q_v^T, Q_v^H – equilibrium volume swelling in toluene and heptane, respectively

The vulcanometric measurements from the first stage (Table 1.) indicates, that the proportion of used rubbers has an effect on the elastomeric blends crosslinking. For all blends, scorch time was comparable, equal about 6-8 minutes. Similar results was observed for the value of the minimum torque, within the range of 0,3-0,7 dNm. The analysis of the torque increase allows to determine, that with the increase of SBR content, the torque increase after 30 minutes of heating also increases. This value increases from 14,6 dNm for a mixture containing chlorosulfonated polyethylene, to 29,6 dNm for a CSM/SBR blend (40/60 by weight).

These observations were confirmed by the determination of equilibrium volume swelling in toluene. The highest value of the equilibrium swelling reached the vulcanizate containing CSM,

equal $2,11 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, while the lowest value ($1,60 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) obtained cured CSM/SBR blend (40/60 by wt).

To confirm the crosslinking degree analysis of tested mixtures, crosslinked samples were extracted in boiling acetone. The solvent causes elution of the non-rubber components of the elastomers. The values of the real extract are comparable for all tested samples. The smallest value, equal $0,106 \text{ mg/mg}$, reached the cured CSM/SBR blend (40/60 by wt), whereas, the highest value was achieved by a CSM vulcanizate for which the real extract was $0,118 \text{ mg/mg}$.

The analysis of mechanical properties indicates, that with the increase of styrene-butadiene rubber amount in the blends, the tensile strength at break also increases and at the same time the relative elongation at break decreases, reaching extreme values for the cured CSM/SBR blend (60/40 by wt). In this case, the tensile strength is equal $20,1 \text{ MPa}$ and the relative elongation is equal 57% . This shows the high stiffness of vulcanizates.

Overall, mixing of chlorosulfonated polyethylene and styrene-butadiene rubber results in the production of vulcanizates with a high crosslinking degree and good mechanical properties. This shows, that crosslinks are formed between the chlorosulfonated polyethylene and styrene-butadiene rubber chains. Vulcanizates containing from 20 to 60 parts by weight of SBR are characterized by comparable properties. The best mechanical properties are characterized by cured CSM/SBR blend (60/40 by wt).

Table 2

Composition of filled CSM/SBR blends, vulcanometric parameters and properties of vulcanizates

BLENDS COMPOSITION [by wt]					
CSM	60	60	60	60	60
SBR	40	40	40	40	40
silica	-	30	-	-	-
carbon black	-	-	30	-	-
china clay	-	-	-	30	-
chalk	-	-	-	-	30
ZnO	3	3	3	3	3
stearic acid	1	1	1	1	1
Vulcanometric parameters; T = 433 K					
t_{02} [min]	7,9	24,6	6,8	10,9	12,6
L_{\min} [dNm]	0,6	2,1	1,3	0,8	0,9
ΔL_{30} [dNm]	27,2	1,1	20,5	15,7	3,6
Mechanical properties of crosslinked samples; T = 433 K, t = 30 min					
TS_b [MPa]	$20,1 \pm 0,5$	$5,33 \pm 0,16$	$27,3 \pm 1,6$	$20,4 \pm 1,4$	$4,08 \pm 0,44$
E_b [%]	57 ± 9	915 ± 17	68 ± 13	112 ± 16	563 ± 12
Equilibrium volume swelling [cm^3/cm^3]					
Q_v^T	$1,82 \pm 0,01$	$10,77 \pm 0,25$	$0,97 \pm 0,04$	$1,75 \pm 0,08$	$8,81 \pm 0,45$
Q_v^H	$0,48 \pm 0,01$	$1,33 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,04$	$0,42 \pm 0,02$	$1,74 \pm 0,11$
Real extract [mg/mg]					
E_{rz}	0,108	0,080	0,083	0,082	0,164

Symbols such as in Table 1.

In the second stage, to CSM/SBR/ZnO blends (60/40 by wt of rubbers; 3 g ZnO/100 g of rubbers) different fillers were introduced to check their effect on mixtures crosslinking and vulcanizates properties. Fillers like: silica, carbon black, china clay and chalk, were introduced in the amount of 30 g/100 g of rubbers (Table 2).

The fillers introduction into the blends causes elongation of scorch time and increase of the minimum torque, comparing to unfilled blends. The exception is a mixture containing silica, for which the scorch time has been shortened from 7,9 to 6,8 min. For blends with other fillers, this time ranged from 10,9 to 24,6 min. Values of the minimum torque increased from 0,6 dNm to the range 0,8-2,1 dNm. In turn, the torque increase after 30 minutes of heating was lower for all filled vulcanizates.

Introduction of carbon black or china clay leads to a higher crosslinking degree of vulcanizates than for unfilled vulcanizate. This is evidenced by the lower value of equilibrium volume swelling in toluene, which for vulcanizates containing carbon black and china clay was 0,97 and 1,75 cm³/cm³, respectively, whereas, for vulcanizates containing silica or chalk, the equilibrium swelling value deteriorated significantly, to 10,77 and 8,11 cm³/cm³.

The introduction of fillers into vulcanizates results in a change of the real extract value from 0,108 mg/mg for unfilled vulcanizate, to about 0,080 mg/mg for filled vulcanizates. Only for the vulcanizate filled with chalk, value of the real extract increased to 0,164 mg/mg.

Using of carbon black or china clay also improves the mechanical properties of vulcanizates. Both the tensile strength at break and the elongation at break were increased in reference to the unfilled vulcanizate. For vulcanizate containing carbon black, the tensile strength and relative elongation were 27,3 MPa and 68%, respectively. Whereas, for china clay-filled vulcanizate, tensile strength and relative elongation were 20,4 MPa and 112%, respectively. This demonstrates the strong interactions between emerging rubbers and fillers, which increases the mechanical strength and flexibility of vulcanizates.

Determination of the inflammability showed, that the obtained filled vulcanizates are materials, that do not sustain combustion in the air. After removing the fire source, the samples go off immediately. The exception is the vulcanizate containing chalk, which after removing the source of fire burned for 3 minutes. The use of the oxygen index method allowed to ascertain, that the introduction of carbon black or china clay as a filler results in non-flammable vulcanizates. This is evidenced by the oxygen index value equal in both cases 37,5%.

Overall, the introduction of carbon black or china clay as a fillers has the biggest impact on improving the properties of cured CSM/SBR blends. Filled vulcanizates were characterized by a higher crosslinking degree and better mechanical properties. In addition, the obtained vulcanizates are flame resistant materials. This means, that a strong internal filler structure is formed inside the elastomeric matrix, which also interacts extensively with rubbers.

References:

- [1] Corish P. J.: Science and Technology of Rubber, chapter 12, San Diego, New York, Boston, 1994.
- [2] White J. R., De S. K.: Rubber Technologist's Handbook, chapter 9, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2001.
- [3] Rzymiski W. M., Kmiolek M.: Polimery, 2007, 52, 511-516.
- [4] Tonatto M., Forte M., Amico S.: Polymer Testing, 2017, 61, 185-190.
- [5] Jong L.: Materials Chemistry and Physics, 2018, 203, 156-165.

THE DEVELOPMENT OF PROTON CONDUCTIVE HYBRID ORGANIC-INORGANIC MEMBRANES

Mariia Zhyhailo, Oksana Demchyna, Khrystyna Rymsha, Iryna Yevchuk

Department of Physico-chemistry of Fossil Fuels L.M. Lytvynenko Institute of Physico-organic Chemistry and Coal Chemistry, NAS of Ukraine demchynaoksana@ukr.net

Abstract. Hybrid organic-inorganic nanocomposites were synthesized *via* photoinitiated polymerization of the mixture of acrylic monomers – acrylic acid, acrylonitrile and 3-sulphopropylacrylate potassium salt and *in situ* sol-gel process of organic-inorganic precursors – tetraethoxysilane (TEOS) and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MAPTMS). Kinetics of the polymerization process depending on nanocomposite composition was investigated by means of laser interferometry. Kinetic parameters of polymerization (maximal rate of polymerization, conversion of the system at maximal rate, time of achievement of maximal polymerization rate) were determined from kinetic curves. Free surface energy of obtained membranes and its components (disperse and polar) were evaluated from the contact angle measurements. Synthesized organic-inorganic membranes have high proton conductivity – 10^{-3} Sm/cm.

Keywords: sol-gel process, tetraethoxysilane, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane, photoinitiated polymerization, acrylic monomer

Nowadays hybrid organic-inorganic materials are attracting much attention because of their unique properties [1]. Hybrid materials differ from the conventionally known composites by the level of mixing of different components, which is nanometer or sometimes molecular one. So these materials have important characteristics that are not found in organic polymer or inorganic material independently. For example, they can have features such as being flexible like a plastic but have excellent mechanical strength and thermal stability [2]. A lot of types of organic-inorganic nanocomposites have been developed for the purpose of the creation of high-performance or high-functional materials. They are used in optics, microelectronics, medicine, catalysis, gas separation technologies *etc.*

One of the important directions of organic-inorganic nanocomposites application is to use them as proton conductive membranes in fuel cells, which has lately received much attention because of its potential applicability as a good alternative power source for the future [3, 4]. Over the past decades, the commercial Nafion membrane (DuPont) was used as a proton-conductive membrane in fuel cells due to its chemical stability and high proton conductivity, as well as high mechanical strength. However, Nafion membranes also have several weaknesses such as high methanol permeability and an operational temperature limited to 100°C or lower. Nafion is also a very expensive material. Besides Nafion, there have been several engineering thermoplastic polymers such as poly(etheretherketone) (PEEK), polysulfone (PSF) and polybenzimidazole (PBI) used as alternative membranes due to their lower cost and very high mechanical and thermal stability in high temperature operation. At present there has been continuous extensive research on developing a membrane which can fulfill all of the essential characteristics to yield the desired performance in fuel cells, in particular, hybrid membranes have been developed to produce new materials with variously enhanced properties.

Sol-gel technique seems to be a beneficial way of hybrid organic-inorganic materials synthesis. This approach is attractive as it combines the properties of different polymers and sol-gel system synergistically, it is a less time-consuming and more cost-effective method compared to synthesis of new polymers. It is supposed that both organic and inorganic phases are three-dimension cross-linked and they are interpenetrated each other. The high homogeneity of hybrid composites obtained by sol-gel process proves that organic and inorganic counterparts interact at nanoscale level [5].

The objective of our study was to prepare hybrid organic-inorganic materials with proton conductive properties using sol-gel technique. For preparing polymer matrix acrylic monomers – acrylonitrile, acrylic acid and 3-sulphopropylacrylate potassium salt were chosen. Tetraethoxysilane (TEOS) and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MAPTMS) were used as sol-gel precursors. MAPTMS is the promising starting material for the syntheses because it contains methacrylic fragments capable to form C–C bonds in polymerization processes as well as alkoxy silane groups near the silicon atom which can form siloxane chains during sol-gel process.

The synthetic route used included preparing mixture of monomers (acrylonitrile AN, acrylic acid AA, potassium salt 3-sulphopropylacrylate SPAK) and solution of sol-gel precursors (TEOS : MAPTMS : C₂H₅OH : H₂O : H₃PO₄ = 0.75 : 0.25 : 4 : 4 : 1.2 mol) in the appropriate ratios followed by photoinitiated polymerization of feed compositions under UV irradiation. To initiate polymerization 2.0 wt. % of photoinitiator (2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone) was used. Apart from monomers, all feed compositions contained also MBA (*N,N'*-methylenebisacrylamide) or EGDA (ethyleneglycole diacrylate) as a cross-linker. The contents of feed composition for preparing organic-inorganic composites are presented in Table 1.

Table 1

Feed compositions for hybrid organic-inorganic composites preparation

Sample	AN, wt. p.	AA, wt. p.	SPAK, wt. p.	EGDA, wt. p.	MBA, wt. p.	SGS, wt. p.	MAPTMS, wt. p.
S1	40	20	25	15	-	-	5
S2	40	20	25	15	-	-	7
S3	45	15	25	15	-	-	10
S4	45	15	25	15	-	10	-
S5	40	30	25	-	3	-	-
S6	30	40	25	-	3	-	-
S7	30	40	25	-	3	10	-

By means of laser interferometry kinetic dependencies of photoinitiated polymerization of the different polymerizing systems were obtained. Integral and differential curves of photoinitiated polymerization of different polymerizing systems are given in Fig. 2.

Kinetic parameters, presented in Table 2, indicates the increase in the maximal reaction rate at the adding of 7 wt. p. of MAPTMS (S2) compared to w_{\max} of the composition with 5 wt. p. MAPTMS (S1); conversion in the second case is 2 times larger. The maximal rate of polymerization reaction in the presence of sol-gel system based on TEOS+MAPTMS (S3) is higher than in the presence of MAPTMS only (composition S4). The composition S5 including larger AN content (40 wt. p.) polymerized slower than composition S6 with 30 wt. p. AN. Time of w_{\max} reaching and conversion at w_{\max} change respectively.

Table 2

Kinetic parameters of the process of photoinitiated polymerization

<i>N</i> ₀	Sample	Time of w_{\max} reaching, τ_{\max} , S	Conversion P at w_{\max}	Max. rate, w_{\max} , S ⁻¹
1	S1	40,6	0,311	0,024
2	S2	48,4	0,783	0,039
3	S3	61,9	0,625	0,031
4	S4	23,5	0,369	0,048
5	S5	70,9	0,597	0,023
6	S6	31,8	0,672	0,057
7	S7	78,7	0,651	0,018

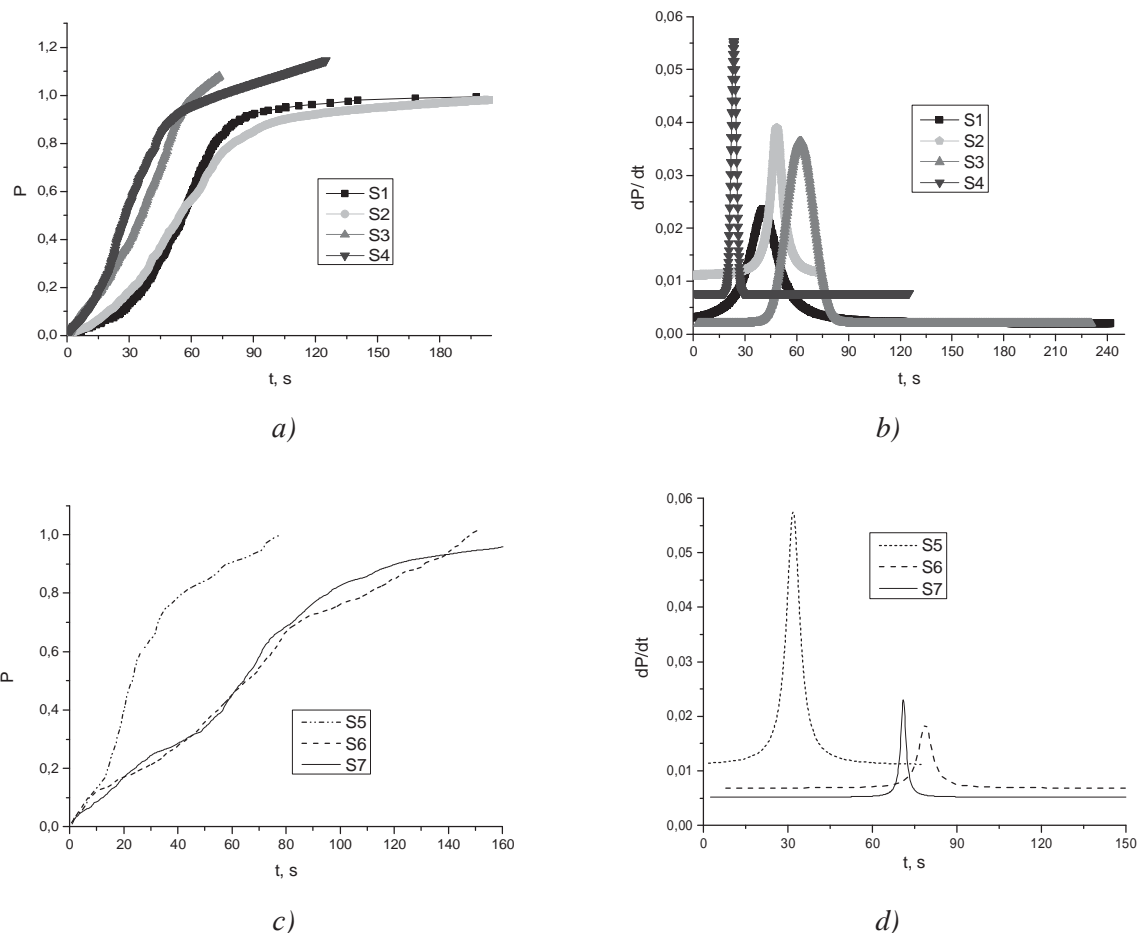


Fig. 1. Integral (a) and differential (b) kinetic curves of photoinitiated polymerization

Gel-fraction yield (determined by the change of mass of membranes after methanol extraction of low-molecular products) confirms the complete passing of photoinitiated polymerization and formation of cross-linked composite structure in all cases (Table 3).

Table 3

Gel-fraction of membranes

Sample	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Gel-fraction, wt. %	99,68	98,61	99,64	99,74	98,63	99,69	99,67

Compositions were photopolymerized in thin films, the obtained membranes were 150 – 200 μm thick. Free surface energy of the obtained membranes was evaluated by contact angle measurements.

Table 4

Values of contact angles and free surface energy for hybrid membranes

No	Sample	θ , degree $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	θ , degree CH_2I_2	λ_s^d , mN/m	λ_s^h , mN/m	λ_s , mN/m
1	S1	53,1	25,2	35,79	14,59	50,38
2	S2	51,6	28,0	36,03	13,23	49,33
3	S3	37,6	33,2	37,59	11,15	48,74
4	S4	34,3	35,8	31,27	19,83	51,10
5	S5	47,1	33,6	33,93	13,25	47,18
6	S6	48,6	31,6	36,65	10,34	46,99
7	S7	44,7	33,6	30,94	17,38	48,32

The components of free surface energy (disperse and hydrogen ones) of obtained films were estimated using Owens-Wendt equation. As one can see from the data, presented in Table 4, introducing of MAPMTS into the compositions S1, S2, S3 leads to hydrophobization of membrane surface and decreasing of the surface energy. The samples S5 and S6 include large amounts of acrylic acid. Molecules of AA interconnect with each other causing the depression its effect on the hydrogen component of free surface energy at this concentration level. In the sample S7 we observe, that introducing of sol-gel system into the feed composition leads to decreasing of the disperse component and increasing of the disperse one and free surface energy.

Proton conductivity of synthesized organic-inorganic nanocomposites was measured by means of impedance spectrometry from Nyquist plots (e.g. Fig. 2).

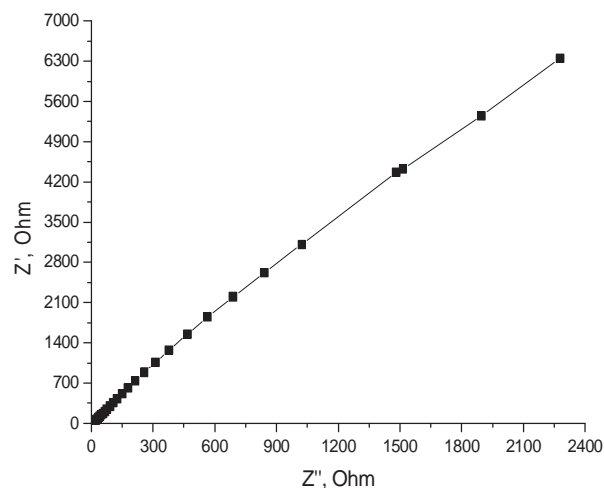


Fig. 2. Nyquist plot for the sample S2

The synthesized materials have sufficiently high proton conductivity – 10^{-3} Sm/cm.

The obtained results are useful for further investigation with the aim to develop novel proton conducting membranes for fuel cells.

References

- [1] Помогайло А.Д.: Успехи химии, 2000, 69, 60.
- [2] Curtis M., Shiu K., Butler W., Huffman J.: J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 3335.
- [3] Chujo Yo.: The Micrometrics, 2006/2007, 50, 11.
- [4] Ahmad H., Kamarudin S.K., Hasran U.A., Daud W.R.W.: Intern. J. Hydrogen Energy, 2010, 35, 2160.
- [5] Laberty-Robert C., Valle K., Pereira F., Sanchez C.: Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 961.
- [6] Tamaki R., Naka K., Chujo Yo.: Polym. J., 1998, 30, 60.

ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ПЕРЕРОБКИ ПОБУТОВИХ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ

Андрій Григоров

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
61002, м. Харків, вул. Курпичова, 2, grigorovandrey@ukr.net*

Однією з найголовніших проблем сучасності, яка пов'язана із стрімким розвитком техносфери, є накопичення та утилізація різних видів відходів, лідируюче місце серед яких займають побутові полімерні відходи. Побутові відходи, приблизно третина яких представлена виробами з поліетилену низького та великого тиску (ПНТ та ПВТ), поліпропілену (ПП), поліетилентерефталату (ПЕТ), щорічно в Україні утворюються у кількості біля 5 млн. тон.

Існуючі методи в галузі переробки побутових відходів в Україні не спроможні переробити цей обсяг відходів, отже, їх значна кількість, біля 95%, відвозиться на сміттєзвалища та полігони, де вони зберігаються в очікуванні утилізації. Такий стан цього питання є неприйнятним та потребує негайного рішення, інакше збереження такого темпу накопичення відходів призведе до екологічної катастрофи, яка буде мати дуже негативні наслідки для населення нашої країни. Тому не може виникати ніяких сумнівів щодо актуальності питання технологічної переробки побутових відходів, які крім негативного впливу на навколишнє середовище також мають властивості, що роблять їх цінним джерелом сировини для багатьох процесів сучасної промисловості України. Отже, технологічна переробка побутових відходів повністю відповідає Енергетичній стратегії України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність», основним напрямком якої є мінімізація імпорту енергоресурсів до України.

Отже, при переробці полімерних побутових відходів, які можуть бути реалізовані в Україні у промислових масштабах, можна виділити 4 основні напрямки отримання товарних продуктів, що наведені на рис. 1.



Рис. 1. Напрямки переробки побутових полімерних відходів

Отримання теплової енергії. Тільки при реалізації цього напрямку переробки полімерних відходів не передбачається їх попереднє сортування. Теплова енергія, яка спрямовується на отримання пари або електричної енергії, може бути отримана при спалюванні відходів у пічках спеціальної конструкції. Як технологічне паливо можна використовувати теплові енергетичні брикети¹, які тримані з твердих побутових відходів та мають теплотворну здатність 15 МДж/кг при вологості 10%².

Але слід враховувати те, що при спалюванні такого палива утворюються газоподібні токсичні продукти (діоксин, аміак, оксиди азоту тощо), які негативно впливають на повітряний басейн, сприяють утворенню парникового і радіаційного ефекту та порушенню озонового шару. Для нейтралізації цих шкідливих продуктів у відповідності до вимог, прийнятих у країнах ЄС, необхідно встановлювати систему адсорбційної очистки або додаткового спалювання, яка потребує додаткових затрат.

Отримання вторинних полімерних виробів. Ця технологія заснована на попередній підготовці та грануляції відходів³, яка у загальному вигляді представлена у якості структурної схеми на рис. 2.

Дана технологія заснована на використанні складного обладнання та характеризується значними енергетичними затратами, а у кінцевій стадії дозволяє лише отримати сировину для виробництва нових полімерних виробів, але з більш низькими показниками якості та довговічності.

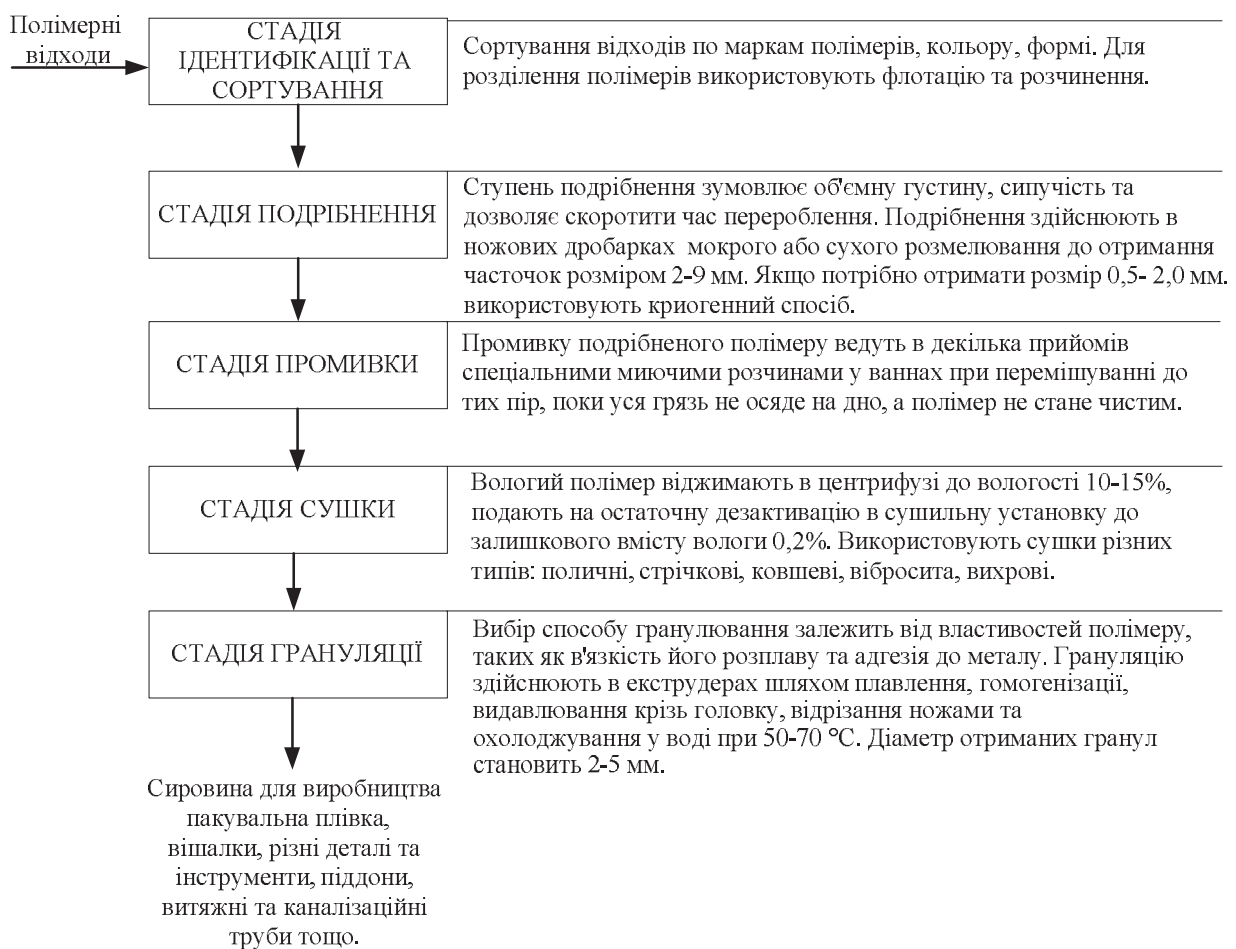


Рис. 2. Структурна схема грануляції полімерних побутових відходів

Отримання будівельних матеріалів. Полімерні побутові відходи можуть бути використані як один з основних компонентів у виробництві різноманітних будівельних матеріалів: будівельних композицій, гідроізоляційних матеріалів, дорожніх покриттів, тощо. Так, з відпрацьованої ПСТ тари, у яку додавали 40% помеленого відвального шлаку теплових електростанцій, було отримано композитний матеріал з високими експлуатаційними властивостями: межа міцності при згинанні – 67,4 МПа, межа міцності при стисканні – 71,2 МПа⁴. На базі глиняної сировини та 10-20% (мас.) поліетиленів,

10-20% (мас.) ПЕТ-тари, 5-15% (мас.) гуми при термообробці (180°C) протягом 480 хв., отримані состави будівельних матеріалів, які за своїми властивостями міцності близькі до керамічної цеглини. але за показником теплопровідності перевищують у 1,5-2 рази. Така властивість дає можливість використовувати ці матеріали у якості стінових при будівництві жилих та промислових будівель⁵. Існує технологія утилізації відходів ПЕТ і відпрацьованих рослинних олив шляхом утворення хімічних композицій на основі азотовмісних сполук, які можна використовувати для поліпшення міцності, бетонів та будівельних розчинів⁶. Встановлено, що при додаванні до бітуму марки БНД-80/120 2,5-3,0%(мас.) побічних продуктів виробництва ПП значно поліпшуються такі показники, як penetрація при 25 °С, температура розм'якшення за К і Ш та адгезійні властивості⁷. Також, встановлено, що добавка 1%(мас.) поліетилену поліпшує зчеплення дорожнього бітуму марки БН 90/130 з мінеральним матеріалом, а сам бітум має високу міцність і еластичність⁸.

Отримання паливно-мастильних матеріалів. Шляхом розчинення брикетів твердого поліетилену вуглеводневим паливом при 110-130°C можна отримати синтетичне паливо – замітник пічного палива⁹. На базі брикетування суміші 5-10% (мас.) поліетилену, 3-5% (мас.) відпрацьованої оливи та до 90% (мас.) вугільного або коксового пилу отримують композитне тверде паливо¹⁰. Існує технологія карбонізації при 450 °С твердих побутових відходів у полі надвисокочастотного мікрохвильового випромінювання, що направлена на отримання 12,9 % (мас.) газоподібних продуктів, 48,5 % (мас.) мазуту та 38,6 % (мас.) твердого залишку¹¹. Досить широко для отримання суміші вуглеводнів – добавка до моторних палив – застосовується каталітична деструкція поліетилену, що протікає при температурі 350-400°C і атмосферному тиску¹². Також, завдяки деструкції поліетилену у присутності синтетичного алюмосилікатного каталізатору можна отримати фракцію, що подібна бензиновій¹³.

Сьогодні у технічній літературі багато уваги приділяється процесам переробки різної полімерної сировини в компоненти моторних та пічних палив, але напрямок отримання змащувальних матеріалів, на нашу думку, до сих пір є вивчений недостатньо.

Отже, у рамках цього напрямку досить цікавим є некаталітичний процес піролізу відходів полімерів (поліетилену (ПЕ), 96% поліетилентерефталату (ПЕТФ)) та воску Fischer-Tropsch (FT) при атмосферному тиску та температурі 385°C, який перетворює молекули з високою молекулярною масою в молекули з більш низькою молекулярною масою в діапазоні мастильної оливи. Потім використовується гідрізомеризація для перетворення цього продукту в базову оливу (УСВО) з низькою температурою застигання від -13 до -37°C, в'язкістю 3,4-5,4 мм²/с та індексом в'язкості в діапазоні 150-160 од. Основним побічним продуктом є дизельне паливо з невеликою кількістю С₄-газа. Вихід продуктів піролізу при температурі 385°C знаходився у діапазоні 37-57%(мас.), а вихід оливи складав 60-70%(мас.)¹⁴.

Стосовно використання полімерів у виробництві пластичних мастил відмітимо, що були проведені дослідження у напрямку виготовлення пластичного мастила, шляхом додавання до суміші базових парафінових мінеральних олив групи I і групи II (кінематична в'язкість при 40 °С дорівнює 160 мм²/с), які виробляються компанією Indian Oil Corporation Ltd. (Фарідабад, Індія), суміші поліпропілену і поліетилену високої густини (PP+HDPE). Результатом роботи стало отримання пластичного мастила з високими реологічними властивостями¹⁵.

На базі змішування двох компонентів розплавлених поліпропілену або поліетилену низької густини в базовій оливи та базової оливи, що загущена стеаратом натрію, було

отримано пластичне мастило, яке на 80-85% проявляє більшу стійкість до води, ніж звичайне натрієве мастило¹⁶.

Отже, спираючись на світовий практичний досвід у застосуванні полімерів при виробництві змащувальних матеріалів, запропонуємо пластичне мастило, яке за своїми властивостями є аналогами «Солідол-Ж» та складається з відпрацьованої моторної оливи – дисперсійного середовища і термічно розчинених у ній 5,0-8,0%(мас.) подрібнених відпрацьованих поліетиленових виробів. Таке мастило має наступні характеристики: penetрація – $235 \text{ мм} \cdot 10^{-1}$, температура краплепадіння – $110 \text{ }^\circ\text{C}$, випаровуваність – 0,43%(мас.), колоїдна стабільність – 3,67%(мас.)

Також дуже перспективною є технологія отримання високо киплячих вуглеводневих фракцій, які можуть виступати базовим компонентом у виробництві пластичних мастил, шляхом термічної деструкції при відносно невисоких температурах та атмосферному тиску вторинної поліетиленової сировини. У результаті дослідження однієї з таких фракцій після її охолодження були отримані такі результати: penetрація – $156 \text{ мм} \cdot 10^{-1}$, температура краплепадіння – $64 \text{ }^\circ\text{C}$, відсутній корозійний вплив на мідь і сталь, нерозчинна у воді та має високі адгезійні властивості.

Аналіз наведеної інформації дає можливість усвідомити, що переробка полімерних побутових відходів є дуже перспективним напрямком, який дозволяє знизити екологічне навантаження на довкілля, отримати нові якісні продукти досить широкого спектру застосування. Сучасні лінії по переробці полімерних відходів можуть буди змонтовані на виробничих майданчиках промислових підприємств та стати ключовим елементом у формуванні енергозберігаючої поведінки, тим самим підвищити енергетичну незалежність України. Основною проблемою у реалізації наведених технологій є стадія ідентифікації та сортування полімерної сировини, але ця проблема розв'язана на державному рівні, шляхом внесення змін до Закону України "Про відходи", що з рештою, призведе до збільшення обсягів переробки побутових відходів до рівня країн ЄС.

Література

- [1] Бушихин В.В.: «Экологический вестник России».-2013.-№5.
- [2] Jinglan Hong, Xiangzhi Li, Cui Zhaojie: Waste Management 30, 2010.–№ 11.
- [3] Абрамов В.В., Чалая Н.М.: Пластические массы, 2001. - №12.
- [4] Бачурин А.Н. Нефедов А.Н.: Вестник Донбасская национальная академия строительства и архитектуры. Современные строительные материалы. - 2015. - №1(111).
- [5] Даваасенге С.С., Буженина О.Н.: Известия Самарского научного центра Российской академии наук. -2009. - т.11, №5(2).
- [6] Флейшер А.Ю., Сокольников В.Ю., Токарчук В.В., Сви́дєрський В.А.: Строительные материалы и изделия. - 2015. - № 1.
- [7] Абдуллин А.И., Емельяничева Е.А., Марков В.Ю., Усманов Т.К.: Вестник Казанского технологического университета. - 2012.- С.199-201.
- [8] Коваленко П.В. Вестник Полоцкого гос. ун-та. Сер. В, Прикладные науки – 2008. – № 2.
- [9] Гаврилюк Ю.М., Хасанов А.Т.: Вісник КНУ імені Михайла Остроградського. -2010. - Випуск 6 (65). Частина I.
- [10] Рамазанов К.Р., Куцайнова Б.М.: Новый университет. - 2016.- №1 (47).
- [11] Гунич С.В., Янчуковская Е.В., Днепровская Н.И.: Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. – 2011. – № 1.
- [12] Галиахметов Р.Н., Судакова О.М. Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения: материалы всерос. научн. конф., Самар. гос. универ. – Самара, 2016. – Ч.2.
- [13] Фурда, Л.В., Рыльцова И.Г., Лебедева О.Е.: Журнал прикладной химии. – 2008. – Т.81 – Вып.9.
- [14] Stephen J. Miller, Naresh Shah, Gerald P. Huffman: Energy Fuels. – 2005. - 19 (4).
- [15] Martin-Alfonso, J.E.; Valencia, C.; Sanchez, M.C.; Franco, J.M.; Gallegos, C.: Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48.
- [16] Ravi Dixena, Eltepu Sayanna, Rajendra Badoni.: Lubricants. - 2014. - №2.

CHARACTERIZATION OF POLYMERIC MATERIALS BASE ON THE OLYGOMERS WITH TERMINAL FUNCTIONAL GROUPS

*Antonina Barantsova, Vladimir Grishchenko, Nataliya Busko,
Nataliya Gudzenko, Zoya Falchenko*

Institute Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine

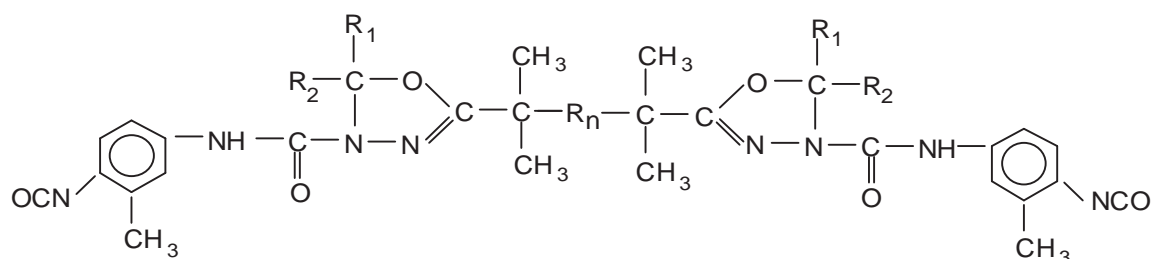
Kharkivske chausse, 48, Kyiv, 02160, Ukraine

E-mail: oligomer8@bigmir.net

Grishchenko, Bus'ko

Liquid oligomer systems are characterized by a certain type of the intermolecular organization which influences laws of formation and polymer properties. One of the important factors defining supramolecular structure of polymer is the presence of polar functional groups able to form molecular associates of different types. The influences of functional end groups oligomers of different chemical nature on laws of synthesis and properties of the new obtained polymeric materials have been studied.

Macrodiisocyanates on the base of oligodienediacylhydrazones of aliphatic ketones and diisocyanates obtained at the molar ratio of 1:2,1, accordingly, in the solution of a ester, at 393-403 K, during 0,25-1 hours. It was established that during reagents interaction there is the reaction of cyclization of acylhydrazone groups with the formation of oligoisoprenoksadiazolinilcarbamate diisocyanates (OIODCI), containing 1,3,4-oxadiazoline cycles, with the following structure :



where: R: -C₄H₆-, -C₅H₈-; R_{1,2}: -Alk; n = 50-60.

Interaction of oligodienediacylhydrazones with diisocyanate has been finished at reduction on 50 % of the intensity of absorption band in the IR-spectrum, characteristic for N=C=O groups, in the range of 2240–2270 cm⁻¹ (Figure 1).

The possibility of incorporation of various functional end groups into oligomers, which may interact with a broad range of reagents, permits to develop oligomeric compositions with controlled conditions of curing and cured polymers with tailored properties.

The isocyanate-containing forepolymers were cured with di- and polyfunctional agents with active hydrogen atoms. The compositions were prepared directly before using. The gel time was determined by the nature of a curing agent and changed from 15-60 min. to 8-30 h. The study of the forepolymer curing showed that the best technological and mechanical characteristics of polymeric materials are achieved using aromatic diamines as chain extenders. So, by curing an isocyanate-containing forepolymer prepared from liquid rubber and 3,3-dichloro-4,4-diaminediphenylmethane in organic solvent, which does not have in its structure active hydrogen atoms, e. g. methylethylketone, a series of polymeric materials were obtained and they are characterized by high physico-chemical properties, depending on the ratio of soft (forming on the base of diene chain) and hard (forming on the base of diisocyanate and a chain extender) blocks.

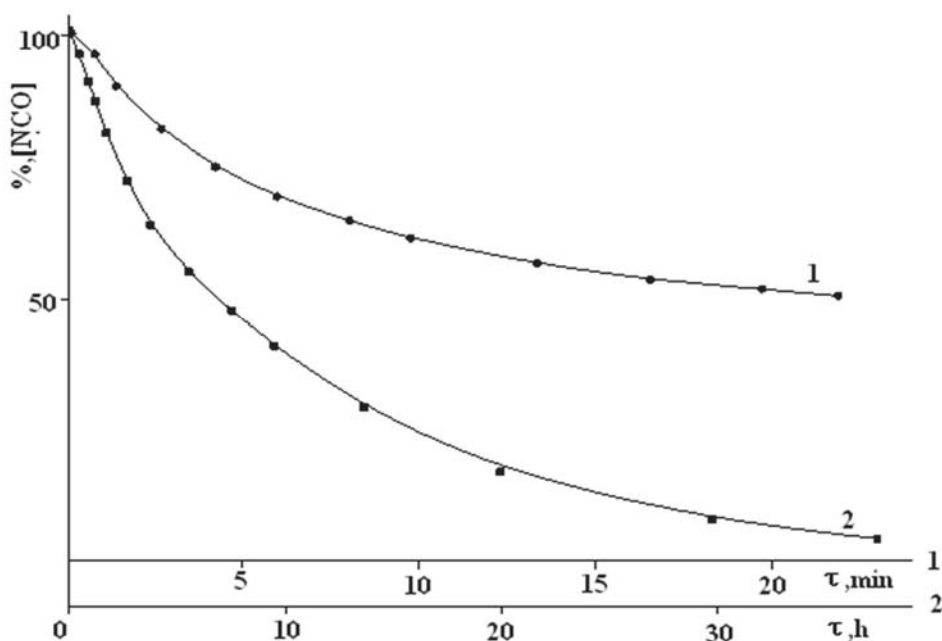


Figure 1. Kinetic laws of formation of OIODCI (1) and polyisoprenoksadiazolinil-carbamate (PIODC) (2)

Decreasing an elastic block length of these polymers leads to increasing their hardness and strength. In Table 1 the properties of linear polymers on the base of oligodienedihydrazones of various molecular weights and 50% solution of 3,3-dichloro-4,4-diaminediphenylmethane in methylethylketone are presented.

Table 1

The properties of polymers on the base of oligodienedihydrazides of various molecular weight

Molecular weight	Shore A hardness	Tensile strength, MPa	Tensile elongation, %	Residual elongation, %
1350-2000	85-95	20-25	200-400	0-4
2350-3000	69-85	12-20	300-400	0-8
3350-4480	52-69	6-12	350-500	2-10

The hydrophobicity of diene blocks in a polymer chain explains the fact that elastomers obtained have swelling as low as 10-100 times compared with urethane elastomers based on polyethers.

The resistance of elastomers to the influence of acid and alkali solutions of different concentrations was determined by the comparison of physico-mechanical properties (tensile strength and tensile elongation) of the obtained polymers before and after their submission to the corrosive environment. The investigation was carried out at the temperature $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ for 1000 h.

The specimens were considered to be stable if they saved up to 80% of mentioned properties. The results of the polydieneoxadiazolinylcarbamates resistance to the influence of corrosive media are shown in Table 2.

The changes of the stability coefficient are connected with changing of the oxadiazolinylcarbamate group (formed by the interaction of acylhydrazones with isocyanates) to acylsemicarbazide under the influence of liquid corrosive media.

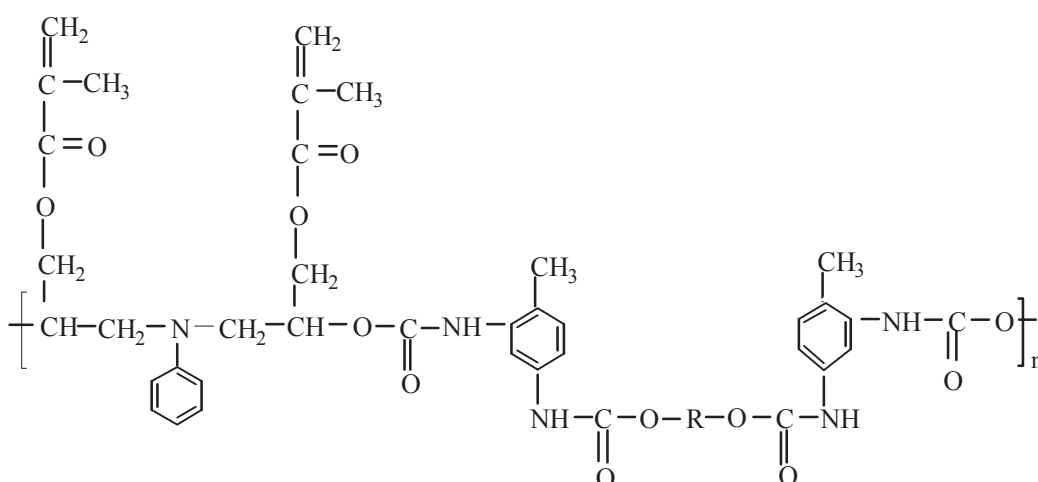
Resistance of the polymers based on oligodienedihydrazone, 2,4-TDI and 3,3-dichloro-4,4-diaminodiphenylmethane (reagent ratio 1:2:1) to the influence of corrosive mediums

Test medium	Concentration, %	Swelling degree, %
H ₂ O	-	0,07
HNO ₃	30	2,99
H ₂ SO ₄	50	-0,39
H ₃ PO ₄	50	-1,40
HCl	10	-0,32
HF	30	2,22

It is of interest to examine block copolymers in which unsaturated bonds occur in hard blocks (containing urethane, urea, phenyl, semicarbazide, and other polar groups) alternating with soft blocks (containing polyester, polydiene groups). The incompatibility of soft and hard blocks with different chemical compositions gives rise to a stable microphase separation; as a result, domains consisting of hard blocks are formed in the soft matrix. These domains serve as junctions of the three-dimensional physical network of the copoly(urethane) block largely via hydrogen bonds that are tens of times less strong than chemical bonds. Therefore, a certain mobility is preserved in stiff blocks. This situation makes it possible to form additional chemical bonds under certain conditions upon heating or irradiation of block copoly(urethanes).

Synthesis of photocured elastomeric materials was carried out in two stages: by interaction of functional end groups of the initial oligomers with spacers containing nonsaturated groups, and then photopolymerization of these groups. In this way, the soft elastic material is formed in the first stage, it can be molded in certain forms and sizes, and then increase of durability properties during the photocuring stage.

On the basis of oligodieneurethane diisocyanates or oligoetherurethane diisocyanates and dimethacrylate (DMA) yields in poly(ester urethane diacrylate)s (PEUA) or poly(diene urethane diacrylate)s (PDUA) and poly(dieneoksadiazolinil-carbamate urethane diacrylate)s (PDODCA) with the following structure:



R: -CH₂CH₂O-, -C₄H₆-, -C₅H₈; n = 45-60.

The Table 3 shows the properties of the initial PEUA film, the film exposed to UV light (with benzoin isobutyl ester as initiator) and the film that was initially uniaxially stretched and

then irradiated. The irradiated films exhibit a higher onset temperature of degradation, better strength, and, accordingly, lower elongation. This effect is associated with the formation of chemical bonds that appear in the hard block of the polymer upon UV irradiation. The properties of uniaxially stretched and not stretched irradiated films are also different.

Table 3

Properties poly(ester urethane diacrylate) before and after

Film	Solubility in DMF	Onset temperature of degradation, °C	Tensile strength, MPa	Elongation at break, %
Starting	Soluble	200	2-5	500-700
Irradiated	Insoluble	230	8-12	200-250
Stretched by 100% and then irradiated	Insoluble	260	15-20	80-100

This situation may be explained by the orientation of functional groups in the hard block. As a result, additional physical bonds develop in the polymer and its supramolecular structure changes under mechanical stress (stretching) and irradiation.

The glass temperatures of flexible oligodiene blocks ($T_{g1} = 231$ K for PDODCA and $T_{g1} = 235$ K for PDUA) are rather distinctive from glass temperatures of oligoisoprenes ($T_{g1} = 212-215$ K) (Table 4).

Table 4

Thermodynamic characteristics of the PDUA and PDODC

Samples	$T_{g,1}$ K	$\Delta C_{p,1}$ J/(g·K)	$T_{g,2}$ K	$\Delta C_{p,2}$ J/(g·K)
PDUA	235	0,22	340	0,50
UV-irradiated PDUA	235	0,20	327	0,41
PDODCA	231	0,25	338	0,39
UV-irradiated PDODCA	231	0,23	328	0,59

Magnitude of $T_{g,2}$ for PDUA slightly decrease against $T_{g,2}$ PDODCA but magnitude of $T_{g,2}$ for UV-irradiated PDUA increase against $T_{g,2}$ UV-irradiated PDODCA which could be explained by the presence of different network of hydrogen bonds with participation of urethane metacrylates groups and oxadiazoline carbamate urethane metacrylates groups. As level of hydrogen bondings in PDODCA is higher than in PDUA, restricted mobility in the hard blocks in the first case is more considerable that proves to be true lower degree of transformation metacrylates tied in the hard block. Accordingly, it leads to difference in properties of these polymers before and after photostructuring.

Thus, a series of polymer materials was developed on the base of the reactive oligomers by a progressive method without solvents through a stage of isocyanate forepolymer synthesis. The physico-mechanical properties and abrasive-corrosive resistance of these polymeric materials may be improved, if necessary, during the process of exploitation in corrosive media.

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОЛІГОМЕРНИХ ТЕРМО-ФОТОІНІЦІАТОРІВ ТА БЛОККОПОЛІМЕРІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

Наталія Бусько, Володимир Грищенко, Антоніна Баранцова,

Наталія Гудзенко, Ярослава Кочетова

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,

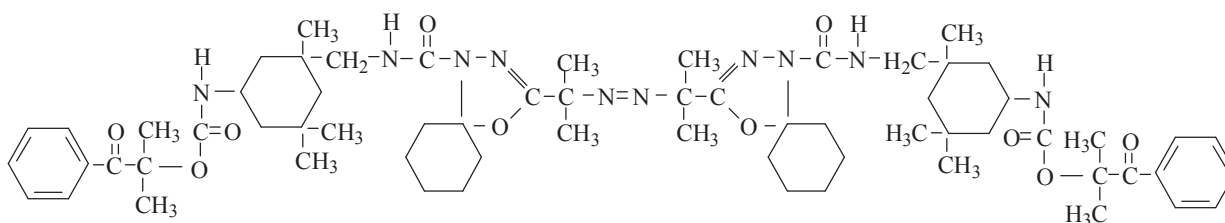
Київ, Харківське шосе, 48, oligomer8@bigmir.net

Розроблено метод синтезу блоккополімерів термо- та фотоініційованою радикальною полімеризацією на основі термо-фотоініціатору та мономерів різної хімічної природи. При синтезі блоккополімерів спочатку методом термоініційованої радикальної полімеризації було отримано олігомерні фотоініціатори з використанням мономерів стиролу або 2-етилгексилакрилату, а потім на їхній основі методом фотоініційованої радикальної полімеризації було отримано блоккополімери з мономерами метилметакрилатом, стиролом та 2-етилгексилакрилатом. Дослідження релаксаційних переходів в отриманих блоккополімерах проведені методом ДСК показало, що всі одержані блоккополімери є системами в яких високомолекулярна фаза збагачена іншою низькомолекулярною.

Ключові слова: блоккополімери, олігомерні ініціатори, термо-фотоініціатори, фотополімеризація, термополімеризація.

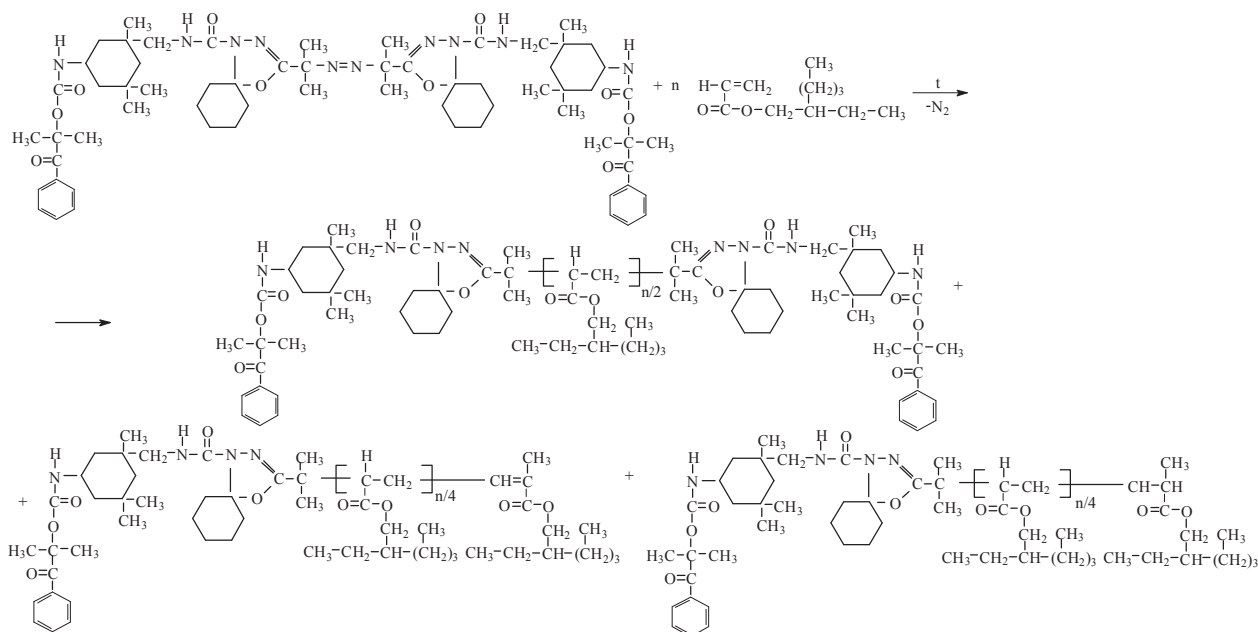
Розроблено метод синтезу блоккополімерів (БКП) термо- та фотоініційованою радикальною полімеризацією на основі термо-фотоініціатору та мономерів різної хімічної природи.

Для синтезу блоккополімерів (БКП) використаний термо-фото-ініціатор ДРІФ-ГЦГ, синтезований на основі модифікованого ізофорондіізоціанатом (ІФДІ) 2-гідрокси-2-метилфеніл-пропан-1-ону (Даракур, ДР) та азо-біс-ізобутирогідразону циклогексанону (АГН-ЦГ), який має формулу:

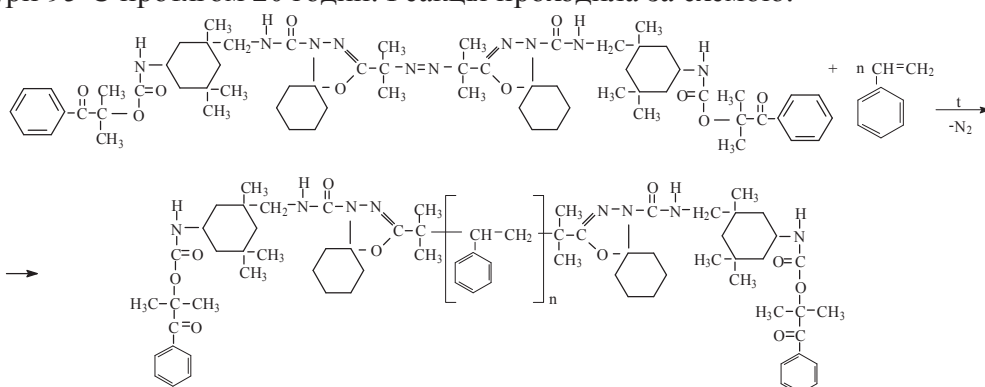


Оскільки АГН-ЦГ, що входить до ДРІФ-ГЦГ, може бути як термо- так і фотоініціатором, доцільно спочатку використати його як термоініціатор, щоб при фотополімеризації полімеризацію ініціював тільки один ініціатор. Тому на першій стадії методом термоініційованої радикальної полімеризації було отримано олігомерні фотоініціатори на основі ДРІФ-ГЦГ та мономеру стиролу у співвідношенні ДРІФ-ГЦГ:стирол=1:70 і ДРІФ-ГЦГ та мономеру 2-етилгексилакрилату (2-ЕГА) у співвідношенні ДРІФ-ГЦГ:ЕГА=1:1000.

Синтез олігомерного фотоініціатора (ОФІ) на основі ДРІФ-ГЦГ та 2-ЕГА (ДРІФ-ГЦГ-ЕГА) проводили методом термоініційованої радикальної полімеризації в сталевих реакторах за температури 95 °С протягом 20 годин за схемою:



Синтез олігомерного фотоініціатора (ДРІФ-ГЦГ-Ост) на основі ДРІФ-ГЦГ та стиролу проводили методом термоініційованої радикальної полімеризації в сталевих реакторах за температури 95⁰С протягом 20 годин. Реакція проходила за схемою:



Методом ІЧ-спектроскопії досліджено процеси реакцій утворення олігомерних фотоініціаторів ДРІФ-ГЦГ-ЕГА і ДРІФ-ГЦГ-Ост та їх будову (рис. 1, 2).

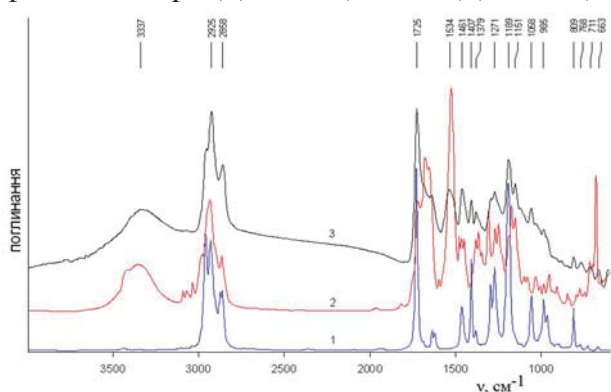


Рис. 1 – ІЧ-спектри: 1 - ЕГА; 2 - ДРІФ-ГЦГ; 3 - олігомерний фотоініціатор ДРІФ-ГЦГ-ЕГА

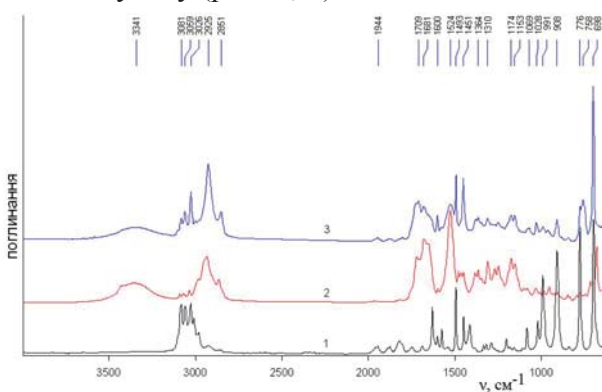


Рис. 2 – ІЧ-спектри: 1 - стирол; 2 - ДРІФ-ГЦГ; 3 - олігомерний фотоініціатор ДРІФ-ГЦГ-Ост

В ІЧ-спектрі олігомерного фото ініціатора ДРІФ-ГЦГ-ЕГА (рис. 1, кр.3) в області 3100-3017 см⁻¹ присутні: смуги поглинання валентних коливань -СН груп фенільного кільця з максимумами при 3083 см⁻¹, 3051 см⁻¹, 3035 см⁻¹; смуги поглинання валентних коливань -СН груп з максимумами при 2956 см⁻¹, 2925 см⁻¹. В області (3650-3100) см⁻¹ спостерігається смуга поглинання валентних коливань -NH груп з максимумом 3356 см⁻¹.

Відповідна їм смуга поглинання деформаційних коливань - NH груп прописується з максимумом 1534 cm^{-1} . Смуга поглинання валентних коливань C=O зв'язків уретанової та акрилатної груп при 1728 cm^{-1} зробилася ширшою та змістилась. Зникла смуга поглинання деформаційних коливань C=C зв'язків при 1620 cm^{-1} через їх розкриття при полімеризації. Залишилась, хоча і зменшилась, смуга поглинання деформаційних коливань C=C зв'язків при 1636 cm^{-1} , бо обрив ланцюга при полімеризації 2-ЕГА відбувається як рекомбінацією, так і диспропорціонуванням. В області $(1100-1200)\text{ cm}^{-1}$ присутні смуги поглинання валентних коливань - C-O- груп з максимумами при 1189 cm^{-1} та 1151 cm^{-1} .

В ІЧ-спектрі олігомерного фото ініціатора ДРІФ-ГЦГ-Ост (рис. 2, кр. 3) в області $(3120-3000)\text{ cm}^{-1}$ присутні: смуги поглинання валентних коливань -CH груп фенільного кільця з максимумами при 3081 cm^{-1} , 3059 cm^{-1} , 3026 cm^{-1} ; смуги поглинання валентних коливань -CH груп ланцюга з максимумами при 2925 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} . В спектрі спостерігаються смуга поглинання валентних коливань -NH груп з максимумом 3341 cm^{-1} та смуга поглинання деформаційних коливань - NH груп з максимумом 1524 cm^{-1} . Смуги поглинання валентних коливань C=O зв'язків уретанових груп, оксадіазолінілкарбаматних груп та C=O груп в даракурі спостерігаються в області $(1600 - 1750)\text{ cm}^{-1}$ з максимумами 1681 cm^{-1} , 1709 cm^{-1} та 1720 cm^{-1} . В області $(1050-1200)\text{ cm}^{-1}$ присутні смуги поглинання валентних коливань - C-O- груп з максимумами при 1069 cm^{-1} , 1174 cm^{-1} та 1153 cm^{-1} . Зникла смуга поглинання деформаційних коливань C=C зв'язків при 1629 cm^{-1} , що свідчить про полімеризацію стиролу та утворення блоку олігомеру стиролу. Це підтверджує і наявність смуг поглинання валентних коливань CH зв'язків ланцюгу при 2926 cm^{-1} і 2853 cm^{-1} та смуг коливань 1603 cm^{-1} і 1585 cm^{-1} площинних коливань C_6H_6 характерних для олігостиролу.

На другій стадії методом фотоініційованої радикальної полімеризації було отримано блоккополімери (БКП) на основі олігомерних фотоініціаторів ДРІФ-ГЦГ-Ост, ДРІФ-ГЦГ-ЕГА та мономерів метилметакрилату, стиролу та 2-етилгексилакрилату. Реакції проводили в скляних пробірках з притертими корками за постійної температури 25°C . Пробірки були розташовані на відстані 20 см від джерела опромінення. Джерелом випромінювання служила ртутна лампа високого тиску ДРТ-1000. Потужність випромінювання 8 Вт/м^2 . Опромінювання відбувалося протягом 6 годин.

Проведено дослідження теплофізичних характеристик синтезованих блоккополімерів методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Теплоємність зразків вимірювали на калориметрі Q2000 („TA Instruments”, США) у температурному інтервалі (мінус $90 - 200$) $^{\circ}\text{C}$, в атмосфері повітря, маса зразків становила близько $(7-9)$ мг, швидкість нагріву 10°C/хв . Температуру склування T_g , зразків визначали на напіввисоті відповідних стрибків теплоємності (табл. 1). На кривій залежності теплоємності від температури для БСП-1 спостерігається стрибок теплоємності $\Delta C_p = 0,212\text{ Дж/г}\cdot^{\circ}\text{C}$ при температурі склування $T_g = 63^{\circ}\text{C}$. Це співпадає з літературними даними та даними наших попередніх досліджень (T_g для Ост 59°C) [1, 2]. Для БСП-2 температура склування $T_g = -31^{\circ}\text{C}$. Ці дані дещо занижені ніж для полімеру ЕГА (T_g ПЕГА = мінус 70°C) [3]. Це можна віднести на рахунок надлишкового розпушення молекулярної упаковки (інакше кажучи, появи надмірного вільного об'єму) громіздкими функціональними групами які введені з ініціатором. Оскільки швидкість полімеризації акрилатів більша ніж у стиролу, то можливо довжина блоку ОЕГА в БСП-2 значно перевищує довжину блоку Ост. В наслідок цього блоки Ост розподілені в матриці ОЕГА і не виділяються в окрему фазу та не мають окремої температури склування. Та ж тенденція спостерігається для БСП-3 в якому присутні блоки Ост та ММА. Блок стиролу не виділяється в окрему фазу, а блок ММА має температуру склування нижчу ($T_g = 79^{\circ}\text{C}$) ніж за літературними даними (T_g ПММА = $(110 - 120)^{\circ}\text{C}$) [4, 5], що може бути пов'язане як з меншою молекулярною масою ОММА ніж у полімері, так і з утворенням надмірного вільного об'єму за рахунок функціональних груп.

Характеристики переходів у блоккополімерах синтезованих на основі термо-фотоініціатору за даними ДСК

Назва та склад зразка	$T_g, ^\circ\text{C}$	інтервали температурних переходів, $^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж/г}\cdot^\circ\text{C}$
БСП-1 (ДРІФ-ГЦГ-Ост)-Ост [(2ІФДР+1ГЦГ)+70Ст] +70Ст	63	53-69	0,212
БСП-2 (ДРІФ-ГЦГ-Ост)-ОЕГА [(2ІФДР+1ГЦГ)+70Ст] +100 ЕГА	мінус 31	мінус 13 - мінус 46	0,333
БСП-3 (ДРІФ-ГЦГ-Ост)-ОММА [(2ІФДР+1ГЦГ)+70Ст] + 100 ММА	89	60 - 104	0,399
БСП-4 (ДРІФ-ГЦГ-ОЕГА)-ОММА [(2ІФДР+1ГЦГ)+1000ЕГА]+100 ММА	48	35 - 55	0,209
БСП-5 (ДРІФ-ГЦГ-ОЕГА)-ОСт [(2ІФДР+1ГЦГ)+1000ЕГА] + 100 Ст	мінус 16	мінус 33,6 - 6	0,96

Для БКП-4 та БКП-5 в яких спочатку був заполімеризований термополімеризацією ЕГА, а потім фотополімеризацією метилметакрилат (БСП-4) та стирол (БСП-5) температури склування змінюються від плюса до мінуса. В разі БСП-4 $T_g = 48^\circ\text{C}$, що менше ніж для ОММА, а блок ОЕГА не має окремо виділеної температури склування, тобто він не виділився в окрему фазу. Можливо блоки ОЕГА розподілені в матриці ОММА і за рахунок цього та присутності великих функціональних груп знижена температура склування ОММА. БКП-5 має $T_g =$ мінус $16,43^\circ\text{C}$, що в порівнянні з БКП-2, в якому спочатку полімеризували стирол методом термоініційованої полімеризації, а потім фотоініційованою полімеризацією одержували блок ОЕГА, вище. Можливо це пов'язане з тим, що в разі БКП-5 блок ОЕГА більше і він більш розпушує упаковку жорсткої матриці Ост. Таким чином, всі одержані блоккополімери є системами в яких одна фаза збагачена іншою низькомолекулярною.

Таким чином, в результаті проведеної роботи розроблено метод синтезу блоккополімерів термо- та фотоініційованою радикальною полімеризацією на основі термо-фотоініціатору та мономерів різної хімічної природи. Термо-фото-ініціатор синтезовано на основі модифікованого ізофорондізоціанатом 2-гідрокси-2-метил-фенил-пропан-1-ону та азо-біс-ізобутирогідразону циклогексанону. При синтезі блоккополімерів спочатку методом термоініційованої радикальної полімеризації було отримано олігомерні фотоініціатори з використанням мономерів стиролу 2-етилгексилакрилату, а потім на їхній основі методом фотоініційованої радикальної полімеризації було отримано блоккополімери з мономерами метилметакрилатом, стиролом та 2-етилгексилакрилатом. Дослідження релаксаційних переходів в отриманих блоккополімерах проведено методом ДСК. Показано, що всі одержані блоккополімери є системами в яких одна фаза збагачена іншою низькомолекулярною.

Література

- [1] Wunderlich B, Jones L.D. Heat capacities of solid polymers // J. Macromol. Sci. Ser. B. - 1969. – Vol. 3, № 1. - P. 67 - 79.
- [2] Привалко В.П. Свойства полимеров в блочном состоянии: Справочник по физической химии полимеров / Под ред. Ю.С.Липатова. - Киев: Наук. думка, 1984. – 330 с.
- [3] Фрейдин А.С. Полимерные водные клеи. – М., Химия 1985.- 144 с.
- [4] Fedors R.F. Glass transition temperature and molecular weight // Polymer. - 1979. – Vol. 20, №9. - P. 1055-1056.
- [5] Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

ПЕРОКСИД ВОДНЮ ЯК АГЕНТ ПЕРЕДАЧІ ЛАНЦЮГА ПРИ РАДИКАЛЬНІЙ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ДІЄНІВ

Віталій Бойко, Володимир Грищенко

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ 02160 Україна*

Аналіз реакції обриву ланцюгів в радикальній полімеризації дієнів в розчинах спиртів, ініційованої пероксидом водню, показав, що обрив ланцюгів здійснюється передачею ланцюга на ініціатор, а не рекомбінацією макрорадикалів. Цей висновок зроблено на підставі розрахунків швидкостей обриву ланцюга обома шляхами, проведених з використанням власних і літературних даних по константам швидкостей реакцій макрорадикалів і порівняння їх з даними по функціональності олігодієнів по гідроксильним групам. Обговорено питання реакційної здатності гідроксильних радикалів, що утворюються в акті передачі ланцюга на молекулу пероксиду водню. Доведено, що в даній системі пероксид водню виступає одночасно в ролі ініціатора полімеризації і агента передачі ланцюга, який приводить до обриву макрорадикалів з утворенням кінцевої гідроксильної групи.

Ключові слова: радикальна полімеризація дієнів, НТРВ, пероксид водню, обрив ланцюга, передача ланцюга.

Пероксид водню (ПВ) як ініціатор радикальної полімеризації має значні перспективи завдяки його потенційної можливості замінити поширені ініціатори типу пероксидів і гідропероксидів [1]. Він має низку переваг перед цими ініціаторами: низьку вартість, екологічність, низьку молекулярну масу, що дозволяє зменшити його витрати як ініціатора. До того ж ПВ вводить в полімери кінцеві гідроксильні групи, що дуже важливо для отримання реакційоздатних олігомерів, зокрема гідроксилвмісних олігодієнів (НТРВ).

Незважаючи на достоїнства ПВ як ініціатора, його використання в радикальній полімеризації набуло широкого поширення тільки при полімеризації водорозчинних мономерів. В цьому випадку ініціювання здійснюється гідроксильними радикалами, що генеруються окислювально-відновними системами типу реактиву Фентона [2]. У неводних середовищах з низькою полярністю цей механізм не реалізується. Вважається [3, с. 37], що при нагріванні відбувається гомолітичне розщеплення ПВ на два гідроксильних радикали. Однак цей процес при температурах полімеризації (принаймні до 150 °С) не відбувається внаслідок високої міцності зв'язку О-О в молекулі ПВ [4, 5]. Раніше [6, 7] нами був запропонований механізм генерування первинних радикалів за участю ПВ у складі потрійного комплексу дієн-ПВ-розчинник. Цей механізм вимагає, щоб обрив ланцюга здійснювався не шляхом рекомбінації макрорадикалів, як це відбувається при полімеризації дієнів з іншими ініціаторами, а шляхом передачі ланцюга на ініціатор ПВ. При цьому при проведенні полімеризації в спиртових розчинах утворюються олігомери з двома гідроксильними групами на кінцях ланцюга, як і при рекомбінації макрорадикалів, проте кожна четверта гідроксильна група вводиться в олігодієн гідроксилвмісними фрагментами спирту. Такий механізм реалізується тільки при ініціюванні полімеризації двома різними радикалами, один з яких спиртовий, і обриві обох макрорадикалів на ПВ з утворенням кінцевих гідроксильних груп. Цей механізм був підтверджений полімеризацією ізопрену в мічених ¹⁴C спиртах [6]. У даній роботі наводяться докази цього механізму, засновані на використанні кінетичних констант полімеризації ізопрену, отриманих нами і наведених в літературі.

Передача на ініціатор радикальної полімеризації відома [8, с. 62-63]. Так, діацільні пероксиди схильні до індукованого розкладу при атаці їх радикалом. Атака йде на один з

атомів кисню пероксидної групи. Ця реакція особливо важлива при високих конверсіях мономера, коли відношення концентрації ініціатора до мономера зростає, а також в реакціях олігомеризації, коли високе відношення задано з самого початку. У деяких випадках, наприклад, при полімеризації стиролу з пероксидом бензоїлу, цей шлях є основним шляхом обриву ланцюгів. В роботі [9] встановлено, що при фотополімеризації вінілацетату при 20 °С в присутності ПВ в реакції обриву ланцюга домінує передача на ПВ. Кірш з співр. [10, 11] показали, що обрив ланцюга при радикальній полімеризації вінілпірролідону в розчині ізопропілового спирту (ІПС), ініційованій динітрилом азо-біс-ізомасляної кислоти (ДАК), при наявності в полімеризаційній системі ПВ є лінійним, тобто рекомбінація макрорадикалів відсутня. На цій властивості ПВ засновано його використання в якості регулятора молекулярної маси при радикальній полімеризації вінілпірролідону [12]. Автори робіт [9-11] вважають, що передача ланцюга на ПВ здійснюється шляхом відриву атома водню з утворенням неактивного пергідроксильного радикала. У нашій роботі [13] було показано, що при полімеризації бутадієну передача на ПВ як макрорадикалами, так і гідроксильними радикалами ентальпійного значно вигідніша на пероксидний зв'язок, ніж з відривом атома водню. Величини стандартної ентальпії реакції макрорадикалів полібутадієну з ПВ складають 19,7 кДж/моль при відриві атома водню і -107,9 кДж/моль при відриві гідроксильної групи по пероксидному зв'язку.

Макрорадикали утворюються при ініціюванні полімеризації з подальшим ростом ланцюга:



а витрачаються в реакціях (2) і (3). Обрив ланцюга при радикальній полімеризації дієнів з типовими радикальними ініціаторами здійснюється практично повністю рекомбінацією макрорадикалів:



Реакція передачі ланцюга на ПВ має вигляд:



Нами передбачається, що обрив ланцюга в даній системі здійснюється тільки другим способом (реакція 3). Відразу відзначимо, що передача ланцюга на інші компоненти системи несуттєва: константи передачі ланцюга при 90 °С на мономер $C_{tr} = 0,6 \cdot 10^{-4}$ (для дієнів величина константи передачі близька до відповідної величини для стиролу ([14, с. 192]) і на ІПС ($C_{tr} = 3 \cdot 10^{-4}$) незначні і не роблять помітного впливу на молекулярні параметри олігодієнів. Реакцією передачі на полімер при низьких конверсіях мономера нехтують. Величини констант швидкостей при полімеризації ізопрену наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Константи швидкостей реакцій при полімеризації ізопрену при 90 °С

Реакція	Константа швидкості	Величина, л моль ⁻¹ с ⁻¹	Література
(1)	Росту ланцюга	$k_p = 164,50$	[15]
(2)	Обриву ланцюга рекомбінацією макрорадикалів	$k_t = 1,33 \cdot 10^8$	
(3)	Передачі ланцюга на ПВ*	$k_{tr} = 0,215 \times 164,50 = 35,4$	[16]
*120 °С			

Константа швидкості передачі ланцюга макрорадикалів k_{tr} на ПВ розрахована за даними роботи [16] з величини константи передачі ланцюга на ПВ при полімеризації

ізопрену $C_{tr} = k_{tr}/k_p = 0,215$. Наведені нижче розрахунки проведені для полімеризації ізопрену в таких умовах: $[M] = 3,60$ моль/л, $[I] = 0,60$ моль/л, розчинник – ізопропіловий спирт (ІПС), температура 90 °С. Початкова швидкість $V_0 = 3,576 \cdot 10^{-5}$ моль л⁻¹ с⁻¹ була взята з нашої роботи по полімеризації ізопрену при 90 °С в розчині ІПА [17].

Швидкості реакцій (1-3) складають:

- рост ланцюга

$$V_p = k_p[M][P\bullet] \quad (4)$$

- обрив ланцюга рекомбінацією

$$V_t = k_t[P\bullet]^2 \quad (5)$$

- обрив ланцюга передачею макрорадикалом на ініціатор ПВ

$$V_{tr} = k_{tr}[P\bullet][I] \quad (6)$$

Тут $[M]$, $[I]$, $[P\bullet]$ – концентрації мономера, ініціатора і макрорадикалів, k_p , k_t і k_{tr} – константи швидкості росту, обриву ланцюга рекомбінацією макрорадикалів і передачі ланцюга макрорадикалом на ПВ.

Порівнюємо швидкості паралельних реакцій макрорадикалів – обриву ланцюга рекомбінацією (5) та обриву ланцюга передачею на ПВ (6). Для цього необхідно знати концентрацію макрорадикалів $[P\bullet]$. Її можна розрахувати із швидкості ініціювання w_i , яка була знайдена з рівняння радикальної полімеризації:

$$V_0 = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \cdot w_i^{1/2} \cdot [M]. \quad (7)$$

Підставляючи експериментально знайдене значення $V_0 = 3,576 \cdot 10^{-5}$ моль л⁻¹ с⁻¹ при $[M] = 3,60$ моль л⁻¹, і розраховавши відношення констант, взятих з табл. 1 $k_p/k_t^{1/2} = 164,50/(1,33 \cdot 10^8)^2 = 0,0143$, знаходимо $w_i = 4,825 \cdot 10^{-7}$ моль л⁻¹ с⁻¹. Оскільки швидкість ініціювання в стаціонарному стані дорівнює швидкості обриву, а обрив здійснюється паралельно рекомбінацією макрорадикалів V_t і передачею ланцюга на ініціатор V_{tr} , маємо:

$$w_i = V_r + V_{tr} = k_t[P\bullet]^2 + k_{tr}[I][P\bullet]. \quad (8)$$

Підставляючи відомі величини, отримуємо квадратне рівняння щодо $[P\bullet]$:

$$4,825 \cdot 10^{-7} = 1,33 \cdot 10^8 [P\bullet]^2 + 35,4 \times 0,6 [P\bullet],$$

з якого визначається концентрація макрорадикалів $[P\bullet] = 2,02 \cdot 10^{-8}$ моль л⁻¹.

Тепер можна знайти обидві швидкості обриву. Обрив передачею ланцюга на ПВ:

$$V_{tr} = 35,4 \times 2,02 \cdot 10^{-8} \times 0,6 = 4,284 \cdot 10^{-7},$$

та обрив рекомбінацією радикалів:

$$V_t = 1,33 \cdot 10^8 \times (2,02 \cdot 10^{-8})^2 = 5,410 \cdot 10^{-8}.$$

Відношення $V_{tr}/V_t = 4,306 \cdot 10^{-7}/5,465 \cdot 10^{-8} = 7,92$, тобто частка реакції передачі ланцюга на ПВ в загальній швидкості обриву дорівнює $7,88/8,88 = 0,89$. З розрахунку випливає, що обрив ланцюга передачею на ініціатор є переважаючим, на відміну від полімеризації дієнів з іншими ініціаторами. Хоч розрахунок є приблизним через приблизність оцінки константи передачі ланцюга на ПВ і неідеального характеру полімеризації, принциповий висновок про роль передачі ланцюга не викликає сумніву.

При знайденій частці обриву ланцюга передачею на ПВ функціональність по мітці повинна становити дещо більше 0,5, оскільки частина макрорадикалів буде з'єднуватися між собою, даючи функціональність макромолекул по мітці, яка дорівнює 1. Однак висока

концентрація ПВ і низька концентрація макрорадикалів (їх відношення дорівнює $0,6/2,02 \cdot 10^{-8} \approx 3,0 \cdot 10^7$) призводить до того, що макрорадикалів реагують з ПВ, не встигнувши зустрітися між собою. До того ж надзвичайно висока константа передачі ланцюга на ПВ (майже в 400 разів вища, ніж на метанол, і в 120 разів вища, ніж на трет-пентанол, що містить метинову ланку [16]), робить реакцію з ПВ ще більш імовірною.

Виникає питання про подальшу долю гідроксильних радикалів, що утворюються в реакції (3). Ці радикали можуть атакувати будь-яку з молекул, що знаходяться в системі: мономер, олігомер, ініціатор ПВ, розчинник ППС. Гідроксильний радикал, будучи дуже активним і неспецифічним, обмежений в дифузії. З цього приводу Денисов пише: «Гідроксильний радикал через свою високу хімічну активність живе дуже короткий час і тому не може мігрувати на досить велику відстань» [18, с. 67]. Виходячи з цього і приймаючи до уваги результати полімеризації ізопрену в мічених спиртах, ми прийшли до висновку, що ці радикали витрачаються переважно на передачу ланцюга на олігомер або на окиснення розчинника.

Таким чином, отримані раніше експериментальні дані і модельні розрахунки показали, що обрив ланцюга в системі дієн-ПВ-ППС здійснюється шляхом передачі ланцюга макрорадикалами на ініціатор ПВ. Цей висновок вимагає спеціального вивчення реакцій передачі ланцюга в даній системі, оскільки ПВ виступає в ній в ролі ініціатора і агента передачі ланцюга одночасно.

Література

- [1] Бойко В.П., Грищенко В.К.: Хім. пром. України, 2011, № 3, 65.
- [2] Сычев А.Я., Дука Г.Г. Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами. Оксидные и пероксидные системы. В 2-х частях. Кишинев: ИЦ Кишиневского госуниверситета. 2002. Ч. I. 442 с.; Ч. II. 336 с.
- [3] Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985. 304 с.
- [4] Химия и технология перекиси водорода; ред. Г.А. Серышев. Л.: Химия. 1984. – 200 с.
- [5] Walling Ch. Free Radicals in Solution. London, John Wiley & Sons. 1957. 631 p.
- [6] Grishchenko V. K., Boiko V.P., Svistova E.I., Yatsimirskaya T.S., Valuev V.I., Dmitrieva T.S.: J. Appl. Polym. Sci., 1992, 46, № 12, 2081.
- [7] Boiko V.P., Grishchenko V.K.: Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2009, 62, № 9, 546.
- [8] Moad G., Solomon D.H. The Chemistry of Radical Polymerization. Elsevier. 2006. 639 p.
- [9] Abuin E.B., Lissi E.A., Avaria L.: J. Polym. Sci.: Polym. Letter., 1988, 26, No. 12, 501.
- [10] Штамм Е. В., Скурлатов Ю. И., Карапугадзе Т. М., Кириш Ю. Э., Пурмаль А. П.: Высокомолек. соедин. Сер. Б, 1980, Т. 22, № 6, 420.
- [11] Карапугадзе Т. М., Шумский В. И., Скурлатов Ю. И., Кириш Ю. Э.: Высокомолекул. соединен. Сер. Б, 1982, 24, № 4, 305.
- [12] Кириш Ю.Э., Карапугадзе Т.М., Кочергин П.М., Байрамов Ю.Ю., Шумский В.И., Скурлатов Ю.И., Ермолаев А.В., Сусь Т.Н., Кирсанов А.Т., Родионов В.Г. Способ получения низкомолекулярных гомо- или сополимеров N-виниллактамов. А. с. 755800 СССР. Кл. 3 С 08 F 26/10. Заявл. 05.05.78; Опубл. 15.08.80. Бюл. №30.
- [13] Бойко В.П.: Высокомолек. соедин. Сер. А, 2005, 47, № 12, 2081.
- [14] Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 614 с.
- [15] Gobran R.H., Berenbaum M.B., Tobolsky A.V.: J. Polym. Sci., 1960, 46, No. 161, 431.
- [16] Brosse J.-C., Legeay G., Lenain J.-C., Bonnier M.: Makromol. Chem., 1978, 179, No. 1, 75.
- [17] Бойко В.П., Грищенко В.К., Макитра Р.Г., Мидяна Г.Г., Пальчикова Е.Я.: Полімер. журн., 2013, 33, № 1, 83.
- [18] Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990. 288 с.

СТРУКТУРУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК В ПРИСУТНОСТІ МОДИФІКОВАНОЇ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ МЕТОДОМ УФ-ОПРОМІНЕННЯ

Михайло Мих. Братичак, Вікторія Земке, Наталія Чоник, Володимир Цвик

Національний університет «Львівська політехніка»

mbratych@gmail.com

Із літератури відомо, що УФ-структурування захисних покриттів набуло великого значення завдяки використанню олігомерних і олігомер-мономерних систем, які дозволяють формувати високоякісні плівки практично без виділення летких компонентів за дуже короткий час. Плівки на основі епоксидних смол при УФ-опроміненні утворюють хімічно-, волого- і атмосферостійкі покриття з високими діелектричними властивостями. Утворення просторово-зшитих структур на основі епоксидної смоли відбувається в присутності фотоініціатора. Роль фотоініціатора полягає в тому, що в його присутності в системі може мати місце, як радикальна так і катіонна полімеризація. Це призводить до формування єдиної тривимірної сітчастої структури, яка забезпечує непогані експлуатаційні характеристики плівок на основі епоксидної смоли. В зв'язку з тим проводились дослідження по в'ясненню можливості формування на основі епоксидно-олігоестерних композицій полімерних плівок під впливом УФ-опромінення. Однак на відміну від загальноприйнятого методу запропоновані нами композиції не містили фотоініціатор. Роль джерела вільних радикалів на нашу думку виконувала пероксидна смола ЕД-20П, яка містить у своїй структурі лабільні пероксидні групи.

В склад композиції входили: промислова епоксидна смола ЕД-20, модифікована пероксидами епоксидна смола ЕД-20П, олігоестер МГФ-9 і затверджував поліетиленполіамін ПЕПА. Композиції готували перемішуванням компонентів при кімнатній температурі або при нагріванні до 313К, протягом 5-20 хв, з наступною витримкою їх 15-30 хв до досягнення кімнатної температури, з подальшим додаванням до однорідної суміші ПЕПА. Суміші наносили на стандартні скляні або металеві пластинки, попередньо знежирені ацетоном, і проводили структурування композицій під впливом УФ-опромінення впродовж 2-12 хв. Для порівняння зразки відсікали від УФ-променів силікатним склом.

Джерелом УФ-опромінення слугувала лампа марки ДРТ-1000 (потужність лампи 8010 Вт/см². Відстань від джерела до зразка становила 30 см. Контроль за структурними змінами проводили за допомогою визначення гель-фракції подрібнених зразків. Паралельно вивчалися суміші, які не містили смоли ЕД-20П (контрольні композиції).

Дослідження показали, що композиції з вмістом пероксидної смоли ЕД-20П, а також в її відсутності здатні при дії на них УФ-опромінення утворювати полімерні продукти просторово-зшитої будови. Це відбувається за відносно короткий час і у випадку сумішей в склад яких входить пероксидна смола, вміст гель-фракції за 10хв досягає 95%. При структуруванні контрольних сумішей ця величина є дещо менша і складає за такий самий час 86%.

Якщо розглядати залежність вмісту гель-фракції в плівках від складу композиції; то за 10 хв вони відрізняються незначно. Однак в сумішах при наявності смоли ЕД-20П на відміну від композицій з чистою промисловою епоксидною смолою ЕД-20 формування полімерних сіток спостерігається вже за 2 хв. Це вказує на роль пероксидної смоли в процесах утворення тривимірних структур. Утворення радикалів в результаті розкладу пероксидних груп може бути, як під впливом УФ-променів так і в результаті нагріву плівок за рахунок лампи. З метою в'яснення впливу УФ-променів на процес формування тривимірних структур проводились дослідження, в яких УФ-промені відсікали з допомогою силікатного скла. Це призводило до сповільнення процесу, як в контрольних, так і в сумішах, що містили смолу ЕД-20П. Утворення продуктів тривимірної будови при відсутності УФ-променів спостерігається тільки за 8 хв. Однак вміст гель-фракції є значно меншим і складає 40% у випадку відсікання і 82% при дії на плівку УФ-променів.

Таким чином проведені дослідження показали можливість використання УФ-опромінення для формування нерозчинних плівок на основі епокси-олігоестерних композицій. Даний метод дозволяє за відносно короткий час (не більше 10 хв) отримувати продукти, які за кількістю просторово-зшитих структур практично не відрізняються за результати отримані за методом структурування при кімнатній температурі з подальшим тривалим нагріванням. Однак запропонований метод крім переваг має і свої недоліки. Це, в першу чергу, необхідність використання спеціального обладнання (джерела УФ-опромінення), а також те, що є певні обмеження відносно товщини покриття не більше 1 мм). Для досягнення більшої товщини полімерних плівок необхідно проводити багаторазове нанесення і затвердження композицій.

МЕТАЛОНАПОВНЕНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ

***Володимир Моравський, Анастасія Кучеренко, Ірина Дзяман,
Андрій Масюк, Марія Паньків***

*Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна,
79013, e-mail: vmoravsky@gmail.com*

В сучасних умовах швидкоплинності ринку і попиту споживачів виникає необхідність у створенні нових високоякісних виробів, виробництво яких займає мінімальні часові і економічні затрати. Металонаповнені полімерні композити, що поєднують найкращі властивості полімеру і металу знайшли широке використання в якості конструкційних та інженерних матеріалів, завдяки властивостям, які роблять їх технологічнішими в порівнянні з металами. Даний клас матеріалів, в останні роки всебічно вивчається і знаходить широке застосування в різних областях техніки і в найсучасніших технологіях: інформаційних, комп'ютерних, екологічних та ін.

Розроблена технологія одержання металонаповнених полімерних композитів [1,2] введенням металевго наповнювача в полімерну матрицю на стадії одержання кінцевого виробу металізацією поверхні вихідної полімерної сировини. Дана технологія дозволяє не проводити попередню трудомістку підготовку полімерної поверхні, спростити процес металізації, виключивши багатостадійні операції, скоротити загальну тривалість процесу і зробити процес більш економічним та екологічно безпечним за рахунок виключення коштовних і шкідливих реагентів.

При дослідженні полімерних композитів, наповнених міддю, одержаних за даною технологією встановлено, що у випадку використання гранульованої полімерної сировини композити відзначаються рівномірним розподілом металу в полімерній матриці. Розмір частинок міді в полімерній матриці зростає із збільшенням її вмісту в полімері, що пов'язано з різною товщиною сформованого мідного покриття на полімерній поверхні. Проблемою використання гранульованої полімерної сировини є низька питома площа поверхні. Тому для введення більшої кількості металу в полімерну композицію на гранулах необхідно сформувати більш товсте покриття, яке має вищу міцність і в меншій мірі руйнується під час переробки.

Металізація порошкоподібної полімерної сировини, для одержання металонаповнених композитів, завдяки розвинутій площі поверхні, забезпечує формування тонкого шару металевго покриття, яке легко руйнується при переробці. Крім того, використання порошкоподібних полімерів дозволяє ввести в кінцевий композит значно більшу кількість металу і одержати матеріали, що характеризуються вищими експлуатаційними і технологічними властивостями.

Запропоновані металонаповнені полімерні композити можуть бути використані як ефективні екрануючі матеріали для захисту від електромагнітного випромінювання. Переробка такої металізованої полімерної сировини забезпечує введення і рівномірний розподіл в полімерній матриці металевго наповнювача у формі протяжних двовимірних елементів, які утворюються в результаті руйнування і подрібнення металевго оболонки, що забезпечує високі екрануючі властивості.

[1] Моравський В.С., Тимків І.А., Боднарчук П.Т.: Вісник НУ "ЛП", 2016, 841, 405.

[2] Moravskyi V., Dziaman I., Suberliak S., Kuznetsova M.: E.-Europ. J. Ent. Techn., 2017, 88, 50.

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІАМІДУ ТА МОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ

Володимир Красінський¹, Олег Суберляк¹, Наталія Баран¹,
Вікторія Земке¹, Людмила Дулебова²

¹Національний університет "Львівська політехніка", Україна, м. Львів, вул. С. Бандери 12,
vkrasinsky82@gmail.com

²Технічний університет Кошице, Словаччина, м. Кошице, вул. Масярська 74,
Ludmila.Dulebova@tuke.sk

Нині значний інтерес представляє дослідження впливу органоглини різного складу на структуру і властивості одержаних наноккомпозитів, природа яких повною мірою ще не вивчена. Виявлення даних закономірностей дозволить розширити можливості керування структурою і прогнозувати властивості композитних матеріалів на основі органоглини. Щоб домогтися істотного підвищення властивостей полімерного матеріалу, необхідно досягти рівномірного розподілу наночастинок силікату в полімерній матриці. Найбільші зміни фізико-хімічних властивостей можна очікувати при введенні в полімерну матрицю анізотричного нанорозмірного наповнювача. Значною анізотриєю володіють частинки шаруватих алюмосилікатів, зокрема, монтморилоніту і його інтеркальованих низькомолекулярними речовинами форм

В роботі приведені результати досліджень змішування полікапроаміду (ПА-6) у в'язкотекучому стані з інтеркальованим за допомогою полівінілпіролідону (ПВП) алюмосилікатним наповнювачем монтморилонітом (ММТ). Встановлено, що найбільш вигідною з економічної та технологічної точки зору є композиція складу ММТ:ПВП = 1:5, тому представляє інтерес її вплив на властивості термопластичних полімерів. Для демонстрації впливу модифікованого ММТ на структуру і властивості наноккомпозиту на його основі був вибраний один з найбільш поширених промислових і затребуваних полімерів – полікапроамід (ПА-6). Розроблення нових шарувато-силікатних наноккомпозитів на основі поліаміду-6 з підвищеними фізико-механічними характеристиками та вогнестійкістю повинно розширити області їх застосування як конструкційних матеріалів.

Змішуванням модифікованого полівінілпіролідон ММТ з ПА-6 в розтопі на плунжерно-капілярному пластикаторі за температури 230 °С і навантаженні 5 кг отримували гранульований концентрат на основі поліаміду ПА-6 з вмістом модифікатора, що відповідає 7 % мас. монтморилоніту. Потім змішуванням цього концентрату з чистим ПА-6 отримували композиції з різним вмістом ММТ. У шнековому пластикаторі литвеві машини Kuasy 32/25 здійснювали пластикацію одержаних композицій і відливали зразки для досліджень у вигляді стандартних лопаток.

Введення невеликих кількостей модифікованого полівінілпіролідон ММТ до поліаміду суттєво покращує його твердість, міцність на згин, модуль пружності та теплофізичні властивості. Покращення фізико-механічних властивостей ПА-6 при введенні до його складу полівінілпіролідон-монтморилонітової суміші пояснюється ефективною ексfolіацією частинок модифікованого монтморилоніту в поліаміді та розшаруванням наносилікату і, скоріш за все, утворенням висококристалічного матеріалу на основі ПА-6 та ММТ. Розроблені композити на основі ПА-6 з одержаним нанонаповнювачем можна рекомендувати для виготовлення конструкційних виробів підвищеної жорсткості і міцності.

ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ НАФТОХІМІЇ

Дарія Кічура

*Національний університет "Львівська політехніка", Інститут хімії та хімічних технологій, кафедра технології органічних продуктів,
79013 Україна, м. Львів, вул. С.Бандери, 12 dariia.b.kichura@lpnu.ua*

Розвиток виробництва захисних та антикорозійних матеріалів потребує створення нових типів реакційноздатних продуктів. Функціоналізовані вуглеводневі олігомери (ФВО) належать до особливого класу синтетичних низькомолекулярних коолігомерів, які отримують з нафтової сировини, інколи їх ще називають нафтовими або вуглеводневими смолами. Їх виробництво почало свій розвиток на базі коксохімії й вони зайняли чільне місце, як синтетичні заміники дорогих і дефіцитних продуктів природнього походження таких як: рослинні олії, альбумін, каніфоль для зменшення витрат інден-кумаронових і фенол-формальдегідних смол. Це перспективні плівкоутворювачі, що дозволяють значно зменшити вартість лакофарбових матеріалів, підвищуючи рентабельність нафтохімічних виробництв.

Просторове зшивання полімерів – один із основних напрямків модифікації їх структури, що дозволяє покращити ряд експлуатаційних характеристик: міцність, стійкість до розтріскування, дії розчинників, високих температур тощо. Найрозповсюдженішим є хімічне структурування, що передбачає проведення хімічної реакції між мономерами або олігомерами в тонкому шарі на підкладці, в результаті чого утворюються розгалужені та просторово зшиті полімери. З літератури [1] відомо, що НПС знаходять застосування як добавки до полімерних сумішей при створенні на їх основі захисних, в тому числі антикорозійних покриттів. Основним компонентом згаданих композицій є промислові епоксидні смоли. Вироби на основі епоксидних смол відзначаються хорошими фізико-механічними властивостями, а також стійкістю до дії агресивних середовищ. Суміщення епоксидних смол із різними олігомерами дозволяє покращити властивості композицій на основі таких сумішей [2]. Особливої уваги заслуговують композиції на основі промислових епоксидних смол та ненасичених олігомерів із функціональними групами. Для отримання композиційних матеріалів з хорошими фізико-хімічними та механічними властивостями, а також високою стійкістю до дії агресивних середовищ необхідно, щоб усі компоненти композиції були зв'язані між собою в один тривимірний полімер.

Епоксиди легко реагують як з нуклеофільними так і з електрофільними реагентами, за рахунок того, що містять у молекулі не менше двох епоксидних (оксиранових, α -оксиранових) груп, за рахунок яких і відбувається утворення просторових полімерів. В Україні споживають чималу кількість дорогих та дефіцитних продуктів до яких відносять й епоксидні смоли (ЕС), тому їх заміна на дешеві й доступні синтетичні аналоги має важливе значення. Саме таким аналогом можуть бути низькомолекулярні вуглеводневі олігомери, а ще краще якщо такі олігомери функціоналізовані, тобто містять у своїй структурі: ангідридні, карбоксильні, гідроксильні та інші групи [2, 3]. Епоксидні лакофарбові матеріали мають комплекс цінних властивостей: висока адгезія до металічних та неметалічних поверхонь, стійкість до дії води, лугів, кислот, іонізуючого випромінювання, малу пористість і водопоглинання, а також високі діелектричні властивості, саме тому на їх основі одержують захисні покриття: електроізоляційні, хімічностійкі, теплостійкі та інші [2 – 4]. Завданням досліджень було приготування композитів на основі промислової епкси-діанової смоли ЕД-20 та синтезованих ФВО, дослідження закономірностей їх структурування та вивчення властивостей отриманих композиційних матеріалів.

Склад композицій ЕД-20/ФВО

Позначення композиції	I	II	III	IV	V	VI
Співвідношення масове	100/0	90/10	80/20	50/50	20/80	0/100
Вміст ЕД-20, %мас.	86	77	69	43	17	0
Вміст ФВО, %мас.	0	9	17	43	69	86
Вміст ПЕПА, %мас.	14	14	14	14	14	14

Для дослідження структурування обрано ФВО, отримані ініційованою олігомеризацією фракцій C_9 і C_{5-9} з малеїновим ангідридом при температурі коолігомеризації 353К та тривалості 6 год. Структурування вивчали при кімнатній температурі впродовж 1 ... 3 діб. Кінетику затвердіння композицій контролювали за вмістом гель-фракції. Як бачимо (рис. 1), композиції II-IV характеризуються вищим вмістом гель-фракції (95 ... 99 % мас.) у порівнянні з композицією I, яка не містить ЕК (84,1 % мас.). Вміст гель-фракції у композиції VI, яка складається лише із ФВО та затверджувача, навіть через 3 доби становить менше 1,0 % мас. При співвідношенні ЕД-20/ФО 20/80 (композиція V), структурування відбувається повільніше ніж у випадку композицій I-IV, а вміст гель-фракції не перевищує 30 %мас. Структурування композицій I-IV відбувається швидко і вже за першу добу практично завершується. Подальше зростання вмісту гель-фракції є дуже незначним і практично припиняється після 2 доби структурування. Отже, 2 доби цілком достатньо для структурування композицій I-IV.

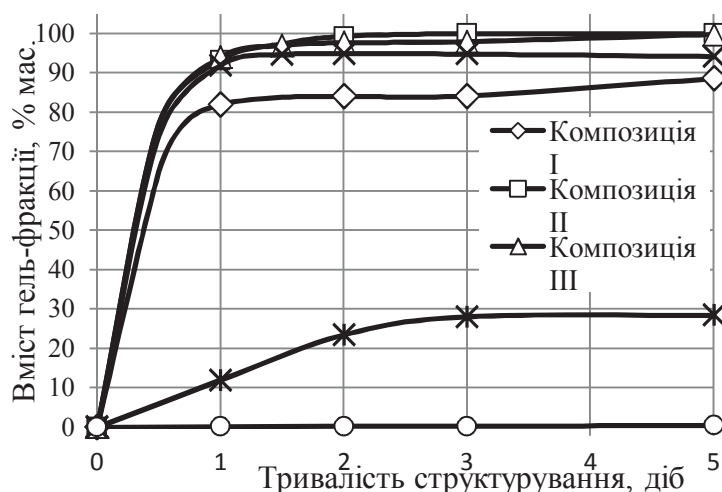


Рис. 1. Залежність вмісту гель-фракції від тривалості процесу структурування композицій із різними співвідношеннями ЕД-20/ФВО.

Заміна еквівалентної кількості ЕД-20 на синтезований ФВО однозначно збільшує вміст гель-фракції у композиції, проте це відбувається лише до певної межі. Чим вищим є вміст ЕК у композиції, тим меншим є вміст гель-фракції, і при великій кількості ЕК у складі композиції вміст гель-фракції стає меншим, ніж у випадку самої ЕД-20. Так, композиція II характеризується найвищим вмістом гель-фракції 99 % мас., композиція III – дуже близьким, але дещо меншим вмістом (97 % мас.), а при співвідношенні ЕД-20/ФВО, рівному 50/50 (композиція IV), вміст гель-фракції вже помітно менший (93 % мас.). Отже, при вмісті ЕК до 43 % мас. її присутність сприяє структуруванню промислової епоксидної смоли ЕД-20. Проте при співвідношенні ЕД-20/ЕК 20/80 вміст гель фракції різко падає, у порівнянні із структуруванням ЕД-20. Тобто можна зробити висновок про те, що молекули ФВО практично не зшиваються одна з одною, для композицій VI та V. Проте із молекулами епокси-діанової смоли ЕД-20 вони зшиваються добре. При зростанні вмісту ФВО вище, ніж у композиції IV зростатиме кількість молекул ФВО, які не зшиватимуться із молекулами

ЕД-20, ці молекули становитимуть золь-фракцію – розчинятимуться при екстрагуванні. Отже, додавання ФВО до ЕД-20 підвищує вміст гель-фракції при масовому співвідношенні ФВО/ЕД-20 не більше ніж 50/50.

Структурування доцільно здійснювати протягом 2 діб. Для композицій I-V після 10 діб структурування при кімнатній температурі було визначено твердість за допомогою маятникового приладу М-3. Отримані результати свідчать про те, що композиції, приготовані з додаванням ЕК до промислової епоксидіанової смоли ЕД-20 (композиції II-V), мають помітно вищу твердість (0,5 ... 0,75) у порівнянні з композицією, що не містить ФВО (композиція I) (0,33). Причому залежність твердості від вмісту ФВО у композиції має екстремальний характер (рис. 2).

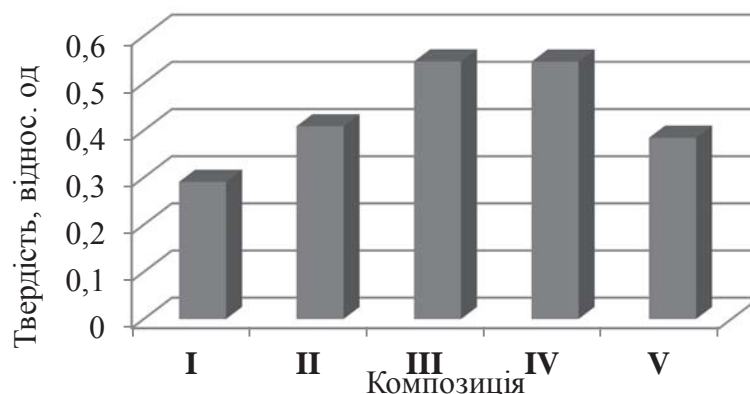


Рис. 2. Твердість композицій ЕД-20/ФВО

Підвищення вмісту ФВО до 9 % мас. збільшує твердість на 40 %, від 9 до 17 % мас. – на 35 %, а збільшенні вмісту ЕК від 17 до 43 % мас. вже не дає ніякого ефекту. Подальше підвищення вмісту ФВО призводить до зниження твердості композиції. Таким чином, при даних умовах структурування і даній кількості затверджувача (14 % мас.) композицію із максимальною твердістю (0,75) можна отримати при співвідношенні ЕД-20/ФВО від 20/80 до 50/50. Додавання ФВО до ЕД-20 дозволило підвищити твердість композиції майже на 88 % у порівнянні із структурованою ЕД-20. Зниження твердості композицій при вмісті ЕК вище 43%мас., очевидно, пояснюється низьким рівнем структурованості таких композицій. Отже, додавання ФВО здешевлює кінцеву композицію, що є бажаним, відтак якомога більший вміст останнього, дозволяє зберегти хороші показники твердості та вмісту гель-фракції. На основі результатів визначень вмісту гель-фракції, та твердості, можемо зробити висновок, що оптимальною із досліджених композицій є композиція IV.

Вміст гель-фракції для смол синтезованих з різних фракцій, а саме $C_{5,9}$ і C_9 різний, для того, щоб визначити як впливає природа затверджувача на якість композиції запропонували: ЕДА та ПЕПА. При використанні ПЕПА в усіх досліджуваних випадках епоксиолімерні композиції відрізняються вищим вмістом гель-фракції (див. рис. 3, 4). Композиції синтезовані з використанням ФВО на основі фракції $C_{5,9}$ РПП мають меншу твердість, ніж такі ж синтезовані на основі фракції C_9 РПП, як модифікатор використали малеїновий ангідрид у кількості 5 ... 15 % мас. Твердість зростає з підвищенням кількості малеїнового ангідриду в структурі ВО, так для ФВО з РПП C_9 і зі ступенем малеїнізації 15 – 0,82...0,93 відн. од., а для ФВО з РПП $C_{5,9}$ – 0,69...0,84 відн. од. Менший вміст гель-фракції та твердість отриманих композицій на основі фракції $C_{5,9}$ РПП пояснюється їх підвищеною ненасиченістю й менш впорядкованою структурою самого олігомеру.

На основі проведених експериментальних досліджень запропонована хімізм багатостадійного процесу, який призводить до утворення просторово зшитих тривимірних продуктів. Додаткова обробка таких полімерних композиційних матеріалів при 313 – 333 К протягом 5 ... 7 годин підвищує вміст зшитих структур, а також водо- та хімічну стійкість на їх основі за рахунок додаткової взаємодії функціональних груп, що були не задіяні в процесі тверднення.

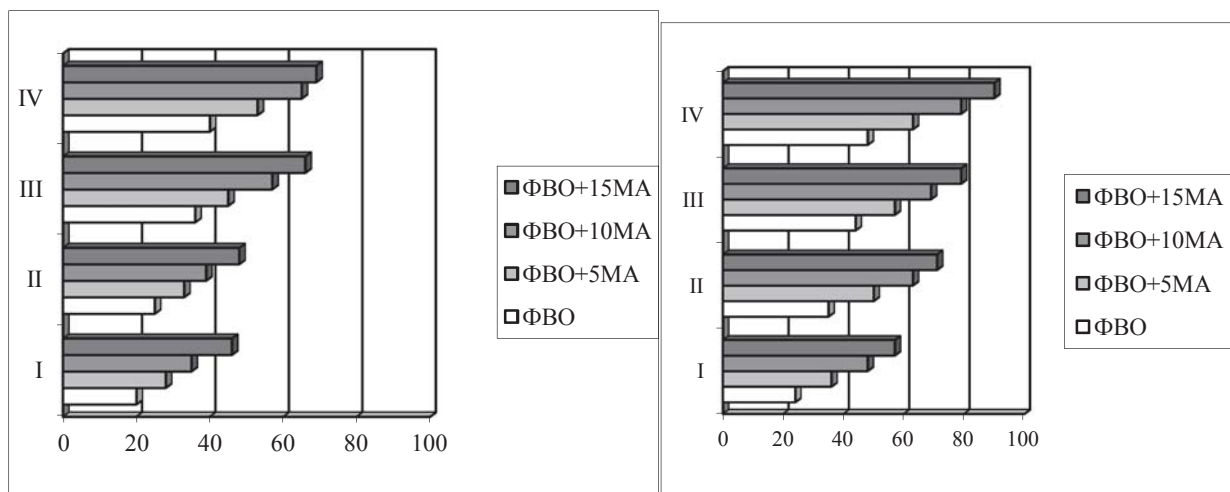


Рис. 3. Залежність вмісту гель-фракції від часу й типу ФВО для коолігомерів синтезованих на основі фракцій C_{5-9} і C_9 з ЕДА та різним ступенем малеїнізації у % мас.

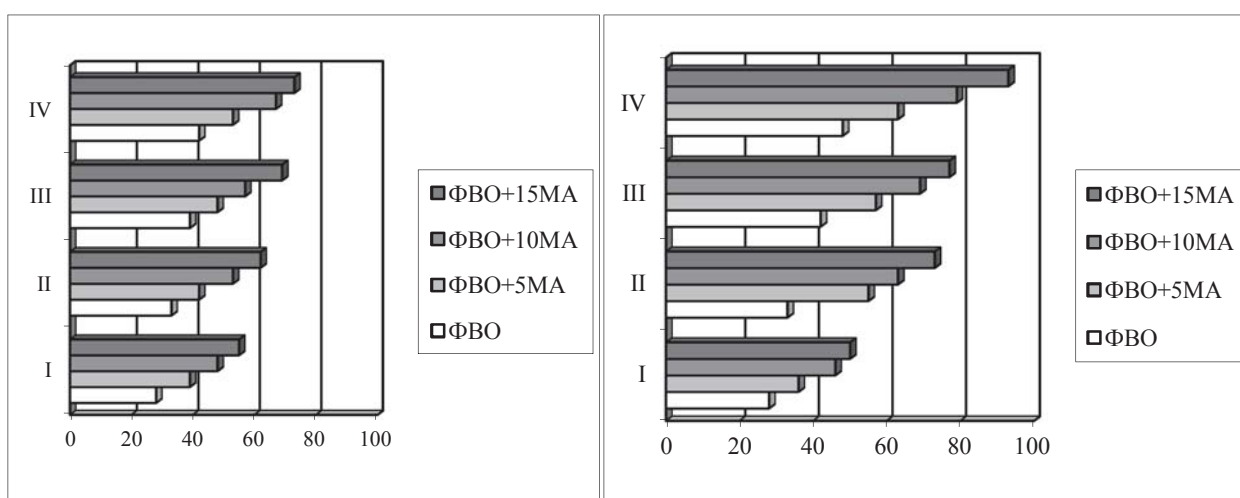


Рис. 4. Вплив типу ФВО на вміст гель-фракції композицій з ПЕПА для коолігомерів синтезованих на основі фракцій C_{5-9} і C_9 з ПЕПА та різним ступенем малеїнізації у % мас.

Отже, в результаті проведених досліджень встановлено, що епоксивуглеводневі композиції характеризуються високою тривкістю в нейтральних й агресивних середовищах. Водостійкість підвищується зі збільшенням ступеня малеїнізації ВО, а також зростає вміст гель-фракції. Встановлено можливість застосування ангідридвмісних ВО у композиційних матеріалах, що мають виражені антикорозійні захисні властивості.

Література

- [1] Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Шодэ Л. Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989.
- [2] Думский Ю. В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю., Кострубина Е.В., Кузнецова Н.А. Нефтеполимерные смолы – эффективные синтетические плёнкообразователи лакокрасочных материалов Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2013. № 1. С. 25 – 28.
- [3] Кичура Д. Б., Борошович Л. В., Курташ Ю. А., Дидошак Р. О. Синтез пленкообразующих углеводородных олигомеров циклического строения // Сборник трудов IV международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры–2011". Казань (РФ). Т.2. 2011. С. 47.
- [4] Царева Е. Е. Нефтеполимерные смолы в полимерной промышленности Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 7. С. 163 – 167.

Ключові слова: композиція, функціоналізований вуглеводневий олігомер, епоксидна смола, малеїновий ангідрид, гель-фракція, твердість.

ПОЛІМЕР-ДЕРЕВИННІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ

Ірина Шепелюк¹, Ірина Кусняк¹, Юрій Мельник², Тарас Скорохода²

*¹Національний лісотехнічний університету України,
вул. Залізняка, 11а, 79057, Львів, Україна; shepeluyk_ira@ukr.net*

*²Національний університету “Львівська політехніка”
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна; yuriy.ua.melnyk@lpnu.ua*

У світі зростає тенденція до збільшення обсягів виготовлення та споживання деревинно-полімерних композитів (стружкових і волокнистих плит, фанери тощо). Основною складовою у виробництві таких композиційних матеріалів є полімери, які виконують функцію зв'язного. Більшість термотеактивних полімерів, що використовуються у виробництві деревинних композиційних матеріалів (напр., карбамідо- та фенолоформальдегідні смоли) містять хімічні сполуки, що утворюються під час синтезу, які є небезпечним для здоров'я людини. Хімічні речовини, які виділяються з деревинних композитів на основі термореактивних полімерів, спричиняють негативний вплив на організм людини, зокрема, зумовлюють алергічні реакції та захворювання і мають загальну токсичну дію. Тому актуальним питанням сьогодення є зменшення токсичності полімер-деревинних композитів.

Одним із способів вирішення проблеми зменшення токсичності є заміна існуючих на сьогодні токсичних термореактивних полімерів новими нетоксичними полімерами. Одним з варіантів є залучення для виготовлення деревинних композиційних матеріалів термопластичних полімерів. Використання термопластичних полімерів у виробництві деревинних композитів дозволить покращити їхні екологічні та економічні показники. Розглядається можливість використання відходів термопластичних полімерів у виробництві деревинних композитів, перероблення яких зменшить витрати первинного полімеру.

Із всіх пластиків, що виготовляються промисловістю, більше 40 % використовується у пакуванні, із цієї кількості майже 50 % йде на пакування харчових продуктів. Зручність і безпечність, низька ціна та висока естетика є визначальними чинниками прискореного росту використання пластичних мас, перш за все термопластів, під час виготовлення пакувальних матеріалів. Проте пакування з синтетичних полімерів, яке складає приблизно 40 % побутового сміття, практично “вічне” – воно не піддається розкладанню. Тому використання пластмасової упаковки пов'язане з утворенням відходів у розмірі 40...50 кг/рік у розрахунку на одну людину. Враховуючи специфічні властивості полімерних матеріалів (вони не піддаються гниттю, швидкому розкладу), проблема їх утилізації носить, перш за все, екологічний характер. Від загального рівня відходів переробляється тільки 5...7 % від їхньої маси. На даний час проблема перероблення відходів полімерних матеріалів набуває актуального значення не тільки з позицій охорони навколишнього середовища, але і пов'язана з тим, що в умовах дефіциту полімерної сировини пластмасові відходи стають потужними сировинним і енергетичним ресурсом. Використання вторинних полімерних матеріалів дозволить суттєво економити первинну сировину (перш за все нафту) і електроенергію [1].

Поліолефіни – найбільш багатотоннажний вид термопластів. Вони широко використовуються у різноманітних областях промисловості, транспорту і у сільському господарстві. До поліолефінів відноситься поліетилен високої і низької густини (ПЕВГ і ПЕНГ) та поліпропілен (ПП). Найефективнішим способом утилізації відходів поліолефінів

є їх повторне використання. Використання вторинних термопластів загалом, і поліолефінів зокрема, дозволяє збільшити ступінь задоволення потреб у них на 15...20 %. Відходи поліетилену, вироби з якого під час експлуатації не піддавалися дії атмосферних чинників, перед повторним використанням потребують тільки подрібнення і, у разі потреби, гранулювання [2, 3]. Основними напрямками використання сировини з вторинного поліетилену є виготовлення плівок, труб, пакування, будівельних матеріалів, виробів технічного призначення та ін.

Під час вторинної переробки термопластичний полімер піддається додатковим механохімічним і термоокисним впливам, причому зміна його властивостей залежить від кратності перероблення. Дослідженнями впливу кратності переробки на властивості виробів показано, що 3-5 кратна переробка поліетилену спричинює незначний вплив [2]. Зокрема, у процесі вторинної переробки екструзійного поліетилену низької густини рекомендується підвищувати температуру лиття на 3...5 % або число обертів шнеку під час екструзії на 4...6 % для руйнування гелю, що утворюється в матеріалі під час експлуатації. З метою покращення якості і збільшення терміну служби виробів з вторинного поліетилену також рекомендують його модифікувати.

В Україні лише 10 % відходів полімерних матеріалів переробляються, а решта накопичуються на полігонах та місцевих сміттєзвалищах. Період розкладання, наприклад, поліетиленових пакетів складає сотні років. При спалюванні полімерні матеріали забруднюють навколишнє середовище отруйними речовинами, шкідливими для здоров'я людини. Тому використання вторинних полімерів, зокрема поліетилену, у виробництві деревинних композитів, є надзвичайно актуальним.

Перспективним з цієї точки зору є застосування відходів виробництва вторинного поліетилену та волокнистих плит у виготовленні полімер-деревинних матеріалів. Виробництво таких композитів набуває все більшого застосування у європейських країнах.

Для виконання експериментальних досліджень використовували вторинний поліетилен низької густини (ПЕНГ) на основі подрібненого стренгу з відходів термозбіжної плівки. Лабораторними дослідженнями були визначені основні технологічні властивості вторинного ПЕНГ: густина – 911 кг/м³, насипна густина – 265 кг/м³, температура топлення 108...110 °С, показник текучості розтопу $ПТР_{190;2,16} = 2$ г/10 хв. Як наповнювач використовували висушений волокнистий шлам.

Під час виготовлення зразків полімер-деревинних композитів (ПДК) плоским пресуванням гомогенізація розтопу термопласту відбувається без перемішування компонентів композиції, внаслідок чого не вдається забезпечити рівномірне розподілення компонентів композиції та необхідне зчеплення між зв'язним і наповнювачем. Тому для усунення цього технологічного недоліку, а також покращення властивостей готових ПДК використовували модифікувальну речовину, яка є полярною речовиною, що містить велику кількість реакційних центрів, здатних на поверхні взаємодіяти з функційними групами, які містяться на поверхні наповнювача, а також з функційними групами, що є у вторинному поліетилені. Це повинно сприяти покращенню контакту та збільшенню сил зчеплення між компонентами композиції.

Виготовляли одношарові полімер-деревинні композити у вигляді плит, товщиною 8 мм, густиною 900 кг/м³ за такого співвідношення компонентів (% мас.): вторинний ПЕНГ – 77, 75, 73; волокнистий шлам (наповнювач) 20%; стеаринова кислота (модифікувальна речовина) – 3, 5, 7.

Полімер-деревинні композити виготовлялись шляхом плоского пресування за такого режиму: температура – 180 °С, тиск – 3,5 МПа; витримка під тиском – 2 хв./мм. Отримані

плити за температури 150 °С переносили в холодний прес і пресували під навантаженням 1,5 МПа до температури 40...50 °С. У результаті охолодження відбувалося фіксування форми та розмірів отримуваних ПДК. За критерії оцінки якості було обрано наступні експлуатаційні показники ПДК: водопоглинання та набрякання за товщиною (відповідно до EN 317) та питомий опір витягуванню шурупів (відповідно до EN 320).

Дослідженнями вставлено, що водопоглинання виготовлених зразків ПДК значно залежить від вмісту модифікатора. Збільшення вмісту модифікувальної речовини призводить до підвищення водостійкості композитів, особливо за його вмісту 7 % мас. Залежність водопоглинання ПДК від кількості модифікатора проілюстрована на рис. 1. Встановлено, що під час набрякання зміни товщини ПДК практично не спостерігалось.

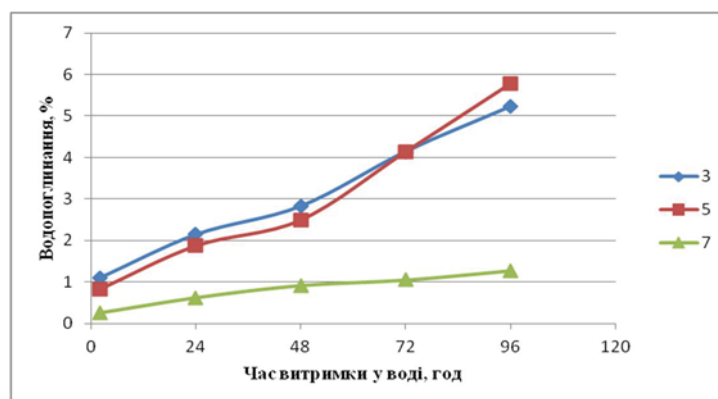


Рис. 1. Залежність водопоглинання полімер-деревинних композитів із різним вмістом модифікатора від тривалості витримування у воді

Встановлено, що вміст модифікувальної речовини також впливає на здатність композиційного матеріалу утримувати шурупи. Збільшення кількості стеаринової кислоти сприяє отриманню матеріалу з покращеними механічними властивостями. Залежність питомого опору витягуванню шурупів ПДК від вмісту модифікатора зображено на рис. 2.

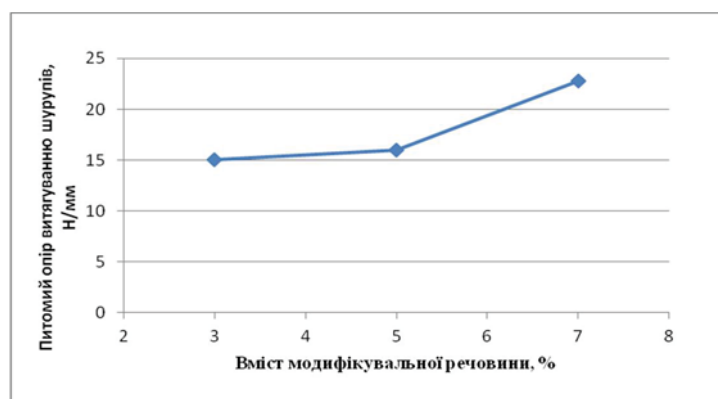


Рис. 2. Залежність питомого опору витягуванню шурупів із полімер-деревинних композитів від вмісту модифікатора

Таким чином, дослідженнями встановлено, що введення до складу композиції спеціальної модифікувальної речовини у кількості 7 % мас. дозволяє формувати на основі вторинного поліетилену низької густини та волокнистого шламу полімер-деревинні композити з покращеними експлуатаційними характеристиками, зокрема низьким

водопоглиганням (1,2 % за 96 год) і високим питомим опором витягуванню шурупів 23 Н/мм, що дає змогу рекомендувати їх для виготовлення плит, придатних для експлуатації в умовах підвищеної вологості.

Фанера є важливим композиційним будівельним матеріалом із багатьма перевагами. Проте виділення формальдегіду з фанери, яка склеєна карбамідоформальдегідним зв'язним, є значною екологічною проблемою. Формальдегід, який виділяється забруднювати повітря і є шкідливим для здоров'я людини. Тому розроблення складів фанери на основі термопластичних зв'язних, особливо вторинних поліолефінів, які є не шкідливими і широко використовуються для виготовлення пакувальних матеріалів, є актуальною проблемою технології композиційних матеріалів будівельного призначення, а також з екологічної точки зору.

У табл. 1 наведено показники границі міцності на зріз фанери, склеєної за допомогою вторинних термопластичних полімерів. Дослідження можливості використання термопластичних відходів у виробництві фанери показали [4, 5], що термопластичні полімерні матеріали на основі первинних та перероблених відходів можуть успішно використовуватися для склеювання деревинного шпону з високими експлуатаційними властивостями. Їх використання дозволить усунути токсичність полімерних зв'язних та зменшити вплив композитів на екологію.

Таблиця 1

Границя міцності на зріз фанери склеєної з відходів термопластичних полімерів

Відходи термопластичних полімерів	Границя міцності на зріз, МПа
Вторинні поліолефіни [4]:	
поліетилен високої густини (ПЕВГ)	2,42
поліпропілен (ПП)	3,84
Вторинні термопласти [5]:	
поліетилен високої густини	2,34
поліпропілен	4,42
поліуретан	2,18

Таким чином, невисока вартість та екологічні показники сукупно відкривають широкі можливості використання термопластичних полімерів, зокрема вторинного поліетилену, у виробництві фанери на основі термопластичного зв'язного.

Висновки

Проведено аналіз напрямків використання відходів пластмас і обґрунтовано доцільність використання вторинних термопластів, зокрема поліетилену, для формування екологічно безпечних полімер-деревинних композитів на основі термопластичного зв'язного. Показано, що формування таких матеріалів є економічно вигідним через низьку ціну внаслідок використання вторинних матеріалів, а введення до їх складу спеціальних модифікувальних додатків дозволяє створювати полімер-деревинні композити з покращеними експлуатаційними характеристиками, придатними для формування плит і фанери будівельного призначення.

Література

- [1] Одесс В.И.: Вторичные ресурсы: хозяйственный механизм использования. Экономика, Москва, 1988.
- [2] Штарке Л.: Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс. Химия, Ленинград, 1987.
- [3] Ле Мантя Ф.: Вторичная переработка пластмасс. Профессия, Санкт-Петербург, 2006.
- [4] Kajaks J., Kalniņš K., Reihmane S., Bernava A.: Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, 2014, 30, 87.
- [5] Kajaks J., Reihmane S., Grinbergs U., Kalniņš K.: Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 2012, 61, 207.

НОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПВП ТА ВИРОБІВ НА ЇХ ОСНОВІ

*Олександр Гриценко, Олег Суберляк, Анна Похмурська,
Христина Бедльовська, Наталія Баран*

Національний університет «Львівська політехніка», e-mail: ogryts@gmail.com

Кополімери полівінілпіролідону (ПВП) з 2-гідроксіетилметакрилатом (ГЕМА) завдяки своїм унікальним властивостям, зокрема здатності поглинати значну кількість води або іншого розчинника, водночас зберігаючи характеристики, притаманні твердим тілам – визначена форма, пружність, міцність під час розтягування та стискування, мають широкий спектр галузей їх використання – від технічних до харчових та медицини. Поява нових галузей використання полімерних гідрогелів потребує нових вимог до їх властивостей. На сьогоднішній день виникла потреба у матеріалах, які поряд з гідрофільністю володіли би й іншими характеристиками, наприклад, такими як висока механічна міцність у гідратованому стані, електро- та теплопровідність, магнітні властивості тощо. Модифікація існуючих матеріалів на основі кополімерів ПВП наповненням металами різної природи відкриває можливість одержання нових полімерів із специфічними властивостями – полімерних композиційних металонаповнених гідрогелевих матеріалів. Зацікавленість гідрогелями, наповненими металами, обумовлена поєднанням властивостей полімерної матриці та металічного наповнювача. Водночас на сьогоднішній день спостерігається відсутність високопродуктивних технологій формування виробів на основі полімерних гідрогелів, зокрема плівкових. У зв'язку з цим, метою даної роботи було розроблення основ технологій одержання металонаповнених кополімерів ПВП та їх композиційних гідрогелевих матеріалів спеціального призначення.

На основі експериментальних досліджень та аналізу літературних джерел обґрунтовано та запропоновано найбільш оптимальні методи одержання металонаповнених кополімерів ПВП з ГЕМА та їх гідрогелів – полімеризаційне наповнення дрібнодисперсними порошками металів різної природи, хімічне відновлення металів в сітці полімерної матриці, суміщення процесів полімеризації та хімічного відновлення металу.

Полімеризаційне наповнення полягає у введенні дрібнодисперсних порошоків металів у рідку полімер-мономерну композицію з наступною її полімеризацією і є найбільш технологічно простим у виконанні. Наповнення відновленням металів у полімерній матриці полягає у наповненні кополімеру колоїдними мікрочастинками металів за допомогою їх хімічного відновлення у сітці кополімеру. Запропоновано технологію з новою об'єднаною стадією насичення полімерної матриці сумісним розчином окисника і відновника за кімнатної температури з підвищеною рівномірністю розподілу наповнювача у композитах.

Полімеризація з одночасним відновленням є новою, продуктивною, енергоощадною технологією одержання металонаповнених композиційних кополімерів ПВП методом хімічного відновлення металів в процесі полімеризації полімер-мономерних композицій, основою якої є використання екзотермії полімеризації для забезпечення необхідних температурних умов реакції хімічного відновлення металу.

На основі здійснених досліджень обґрунтовані оптимальні технологічні параметри переробки ПВП-ГЕМА композицій у вироби розробленими методами, спроектовано відповідне оснащення. Використання відцентрового формування забезпечило одержання плівкових виробів як ненаповнених, так і наповнених металами різної природи та армованих.

POLYMERIC COMPOSITES BASED ON LIQUID RUBBERS AND SECONDARY POLYETHYLENE

Myshak Vladimir, Kozyakov Pavel, Boiko Vitali, Dmitrieva Tatiana
Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine. 48,
Kharkiv shose, Kyiv 02160 Ukraine

Abstract: Based on hydroxyl-containing oligodienes, elastic polyurethane materials intended for practical use in the building industry and in the communal services have been obtained using a solution of secondary polyethylene in waste motor oil, and natural organo-mineral fillers. As an extension agent, bioglycerol was used, which is a waste of biodiesel fuel production. The compositions were filled with natural organo-mineral fillers. The best strength properties have polyurethanes obtained with schungite fillers, high relative elongation does fillers with schungite and secondary polyethylene solution in waste motor oil. The use of bioglycerol eliminates the additives of chain extenders and urethane formation catalysts. The tests of the materials obtained showed their suitability for use as sealants and as pouring coatings.

Keywords: *Elastic materials, Bioglycerin, Fillers, Sealants, Pouring coatings*

Introduction

The polyurethane (PU) materials are widely used in various areas of the national economy, from obtaining responsible products with unique properties to multi-tonnage compositions in the building industry. Their advantage is the simplicity of obtaining materials with the formation of the targeted products only and the absence of by-products. Now, along with the well-known liquid polyethers and polyesters, hydrocarbon oligomers began to be used as the basis of PU compositions. These are mainly liquid rubbers, analogues by chemical composition of high molecular weight diene rubbers. The properties of PU based on these rubbers are inferior to those of PU based on polyethers and polyesters for strength and deformation properties, but they exceed the latter ones in terms of frost resistance and water resistance, which are of great importance in practical applications. Another important property of polydiene based compositions is their ability to be filled up to high degrees (up to 90%) with fillers of different nature, both inorganic and organic ones.

In the present report, elastic PUs based on liquid rubbers are studied, in the preparation of which bioglycerol, the waste from biodiesel fuel production is used as crosslinking agent. The work is aimed at reducing the cost of PU materials in order to make them available for widespread use in the domestic building industry. The use of liquid techniques for applying the compositions with their subsequent curing under operating conditions is primarily promising for the production of floors and roofs of industrial buildings as well as sealants in construction and sports grounds [1].

Materials and methods

The PU compositions were prepared by a one-step method, which involves mixing all the components of the composition simultaneously. A typical composition consists of a basis, a reactive liquid rubber containing terminal functional groups, a chain extender, a cross-linking agent, an urethane formation catalyst and a filler, as well as various processing additives for improving the application of the liquid composition, its viscosity, color etc. [2]. The main difference between our compositions and the known ones is using bioglycerol, a product of processing rapeseed oil to produce biodiesel, the fuel based on natural plant products [3]. This product is a waste containing to 80 wt. % glycerol, which makes it possible to replace pure glycerol, which is a more expensive and scarce product [4]. Thus, the utilization of bioglycerol simultaneously solves an ecological problem.

As a basis for elastic compositions, liquid oligobutadiene rubber of ORD brand [5] with a hydroxyl content of 1.067 wt. % was used. This rubber is oligobutadiene of radical polymerization

obtained with hydrogen peroxide as an initiator. The control composition [6], with which the properties of the novel compositions were compared included a 1,4-butanediol (1,4-BD) chain extender, a glycerol crosslinking agent, and a tin dibutyl dilaurate catalyst (DBDLT). The mixture of hydroxyl-containing components was cured with 2,4-tolylene diisocyanate (TDI) at room temperature. The compositions were calculated for 1 equivalent of hydroxyl groups of liquid rubber:

- ORD liquid rubber – 1 eqv.
- 1,4- BD – 0,5 eqv.
- glycerol (bioglycerol) – 0,1 eqv.
- TDI – 1,6 eqv.
- DBDLT, 0,21% solution in vaseline oil – 1 drop (0,025 ml) per 1 g of composition.

Based on the sample of liquid rubber, the compositions were varied by changing the ratio of the components. A typical procedure for preparing the composition and its curing is given below.

A mixture of rubber, 1,4-BD, glycerol (bioglycerol), catalyst solution (if used) and a filler was thoroughly mixed to a homogeneous mass, evacuated, then a calculated amount of TDI was added.

After mixing and re-evacuation, the mixture was first cured in a desiccator, then in air and after 20 days samples for testing were prepared according to GOST 16336-93 and were tested on a universal tensile machine F 1000. The estimated quality criteria are the tensile stress at rupture (σ_p) and relative elongation (ϵ_p).

Results and Discussion

First of all, the possibility of replacing pure glycerol with bioglycerol in the compositions was tested. Table 1 shows the comparative characteristics of both compositions. In the mass ratio, bioglycerol was taken 3.4 times more than glycerol due to the different content of hydroxyl groups (55.41% in glycerol and 16.4% in bioglycerol). However, this circumstance even facilitates dosing crosslinking agent, which is taken in small amounts relative to other components of the system.

Table 1

Comparative characteristics of materials using glycerol and bioglycerol as cross-linking agents

Composition	Tensile strength σ_p , MPa	Relative elongation ϵ_p , %
1 (glycerol)	1,22	109
2 (bioglycerol)	1,35	128

It is seen from Table 1 that the properties of the composition obtained using bioglycerol are not inferior to the properties of the composition with glycerol. Therefore, the bioglycerol can reliably replace the more deficient glycerol in compositions based on liquid rubbers.

Compositions using bioglycerol have sufficient tensile strength, but often do not meet the requirements for relative elongation at break. We have changed compositions with the use of natural organo-mineral fillers of schungite, karelit, and taurit. The corresponding data are given in Table 2.

Table 2 shows that the strength of the composites still satisfy the requirements for sealants; they have great elongation, which is usually not achieved in composites of this type. This quality can be claimed in some fields of technology. According to strength at break, the best properties show compositions filled with taurit; according to length, ones filled with schungite. The data of Tabl. 2 also show that properties of compositions may be regulated by amount of fillers in wide limits.

Table 2

Characteristics of materials using bioglycerol and natural organo-mineral fillers

Fillers	Filler in composition weight, %	Tensile strength σ_p , MPa	Relative elongation ε_p , %
Without a filler (control)	-	0.58	289
1 (schungite)	0.2	0.77	456
	0.5	0.72	672
	1.0	0.65	553
	3.0	0.72	462
	48	3.36	173
2 (karelit)	0.2	0.54	415
	0.5	0.56	350
	1.0	0.54	302
	3.0	0.58	530
	46	2.84	178
3 (taurit)	0.2	0.79	626
	0.5	0.76	449
	1.0	0.84	522
	3.0	0.94	344
	50	2.06	275
	54	3.19	103

The optimization of a curing process shows that substitution of glycerol with bioglycerol permits to exclude from the compositions toxic 1,4-BD without deterioration in properties of elastic materials. The same effect had deletion of a catalyst. 1 which was an expensive product and uncomfortable when used through difficulty of its dosing.

The experiments were conducted with adding to compositions of 5 % solution of secondary polyethylene in waste motor oil, which showed the same physical and mechanical parameters as at its absence, do not worsening the composition the texture of coating and general product quality. It is also permitted its goal application in building materials, as waterproofing foundations, roofing, and for sports ground covers. It solves the problem of utilization of household and industrial secondary materials. These experiments showed that the elasticity parameters of composite materials may be adjusted by the amount of secondary polyethylene solution, partially replacing the consumption of liquid rubber. This allows to save its expenditure and reduce total cost of polymeric ware.

Conclusion

A number of elastic polyurethane compositions based on liquid rubber of the ORD (oligobutadiene with terminal hydroxyl groups) brand filled with organo-mineral fillers have been proposed. Bioglycerol that is a waste of biodiesel fuel production was used instead of deficit glycerol in these compositions. The small additives of the fillers beginning with 0.2 wt. % are effective to improve the composite strength and strain properties. In some cases tensile strength increases by 60 %. relative elongation does by 120 %. The compositions meet the requirements for sealants for the building industry and for pouring coatings.

References

- [1] Ogrel' A.M. Lukyanichev V.V. *Nauka – proizvodstvu* **2000**. No. 1(26). 36-39.
- [2] Bulycheva S.V. *Construction Materials* **1998**. No. 12. 9.
- [3] Gatsa Ye. *Rynok installyatsiy* **2007**. No. 7- 8. 63-64.
- [4] Kim S. *The Chem. J.* **2013**. September. 22-27.
- [5] Boiko V.P. Grishchenko V.K. *Khim. prom. Ukraine.* **2011**. No. 3. 65-79.
- [6] Polymeric composition. Patent for utility model № 101715 Ukraine. Cl. C08L 9/00 / Boiko V.P. Dmitrieva T.V. Grishchenko V.K. Myshak V.D. Lebedev Ye.V. Kozyakov P.V. Krymovs'ka S.K. Nevmerzhyts'ka G.M. Publ. **25.09.2015**. Bull. No. 18. – 4 p.

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИРОБНИЦТВА ТА ВИКОРИСТАННЯ ПРОДУКТІВ НАФТОПЕРЕРОБКИ І НАФТОХІМІЇ ECOLOGICAL ASPECTS OF PETROLEUM INDUSTRY AND PETROCHEMISTRY

ДОСВІД ЗАСТОСУВАННЯ КОМПЛЕКСНОГО ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ НАСОСНО-КОМПРЕСОРНИХ ТРУБ ПРИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ В СВЕРДЛОВИНАХ ЛУЦЕНКІВСЬКОГО ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО РОДОВИЩА

*Софія Пінчук, Євген Давиденко, Галина Гальченко, Олексій Сімонов,
Людмила Масаковська, Олександр Мамренко, Рослик Ірина*

*Національна металургійна академія України, м. Дніпро, Україна, roslyk67@gmail.com
ТОВ Науково-випробувальний центр «ЯКІСТЬ», м. Дніпро, Україна, nic.kachestvo@i.ua
Група компаній «Гео Альянс», м. Київ, Україна, evgeniy.davidenko@geo-alliance.com.ua*

У роботі проведено аналіз ефективності застосування термодифузійного цинкового покриття на поверхні НКТ та інгібіторів вуглекислотної корозії при видобутку природного газу у свердловинах Луценківського газоконденсатного родовища. Найявний промисловий досвід показує, що комплексний протикорозійний захист дозволяє суттєво збільшити строк експлуатації свердловин, що суттєво підвищує економічні показники і запобігає забрудненню навколишнього середовища.

Ключові слова: насосно-компресорні труби, газоконденсатна свердловина, корозія, термодифузійне цинкове покриття, інгібітор

Одна з найбільших нафтогазових компаній України «Гео Альянс» в своїй діяльності залучає новітні технології та світовий досвід.

Важливим напрямком підвищення ефективності та безпечності розробки нафтогазових ресурсів, успішно впровадженим в діяльність Компанії, є комплексний протикорозійний захист насосно-компресорних труб (НКТ) в газовидобуваючих свердловинах [1].

Стійкість НКТ, тобто головної складової експлуатаційних газовидобувних колон, в значній мірі визначає економічну ефективність розробки нафтогазових родовищ. Втрата герметичності колони, її руйнування або передчасний вихід з ладу призводить до зниження обсягів видобутку і збільшення експлуатаційних витрат. У більшості випадків, при експлуатації НКТ в корозійно-активних середовищах, при парціальному тиску вуглекислого газу в пластовій воді більш $2 \cdot 10^5$ Па, традиційно застосовують вуглецеві і низьколеговані сталі, які піддаються значній корозії під впливом агресивної дії пластових вод.

Ефективним засобом захисту від корозійних пошкоджень насосно-компресорних труб як при їх зберіганні й транспортуванні, так і при експлуатації в газовидобувних свердловинах є нанесення захисних термодифузійних цинкових покриттів (ТДЦП) [2]. При цьому способом цинкове захисне покриття формується на внутрішній і зовнішній поверхні як труб, так і муфт й їх різьбових ділянках.

Унікальні властивості дифузійного цинкового покриття обумовлені його структурою, взаємопроникненням і рівномірною зміною концентрації цинку і заліза по товщині шару покриття з максимальним вмістом цинку в зовнішніх шарах покриття, що забезпечує останньому хорошу пластичність, протекторні властивості, а також здійснення його зовнішніми, більш м'якими шарами, ролі твердого мастила. Останнє особливо важливо для різьбових з'єднань труб, їх експлуатаційної довговічності і надійності.

Ефективність захисних термодифузійних цинкових покриттів, нанесених на поверхню НКТ та муфт перевірена часом при їх експлуатації на свердловинах Луценківського газоконденсатного родовища [3]. При експлуатації оцинкованих НКТ в газових свердловинах протягом 4-6 років корозійних пошкоджень на поверхні не спостерігалось, а деякі труби та муфти повторно використовували в свердловинах для подальшої експлуатації. При експлуатації свердловин більш 7,5 років на поверхні різьбових з'єднань спостерігали незначні корозійні пошкодження на рівні горизонту 1000-1300 м.

Були проведені дослідження НКТ з термодифузійним цинковим покриттям до і після їх експлуатації в газових свердловинах протягом чотирьох років. Результати металографічних досліджень представлені на рисунках 1, 2. На зовнішній та внутрішній поверхні НКТ вимірювали товщину нанесеного цинкового шару цинкового покриття та шару, що залишився після їх експлуатації. Зразки труб з термодифузійним цинковим покриттям були закріплені за допомогою акрилової смоли холодного твердіння для попередження відшарування покриття при шліфуванні і завалювання краю зразка. Після полімеризації смоли зразки піддавалися шліфовці на папері (P100, P240, P400, P600, P1000) і поліруванню на алмазних пастах АСМ НОМГ 7/5, 5/3, 2/1 і окису хрому. Оцінку якості цинкового покриття проводили на нетравлених зразках.

Середня та мінімальна товщини покриття з зовнішньої сторони труб була дещо менше, ніж з внутрішньої. Це пов'язано з технологічними особливостями процесу нанесення покриття, але не впливає на надійність і тривалість експлуатації НКТ в газовидобуваючих колонах.

Металографічні дослідження показали (рис. 2, 3), що при довгостроковій експлуатації дифузійно оцинкованих НКТ в газових свердловинах на їх поверхні утворюються щільні шари з продуктів корозії цинку та заліза, захисні властивості яких запобігають руйнуванню глибших шарів, тобто виявляється ефект самозахисту поверхні труб.

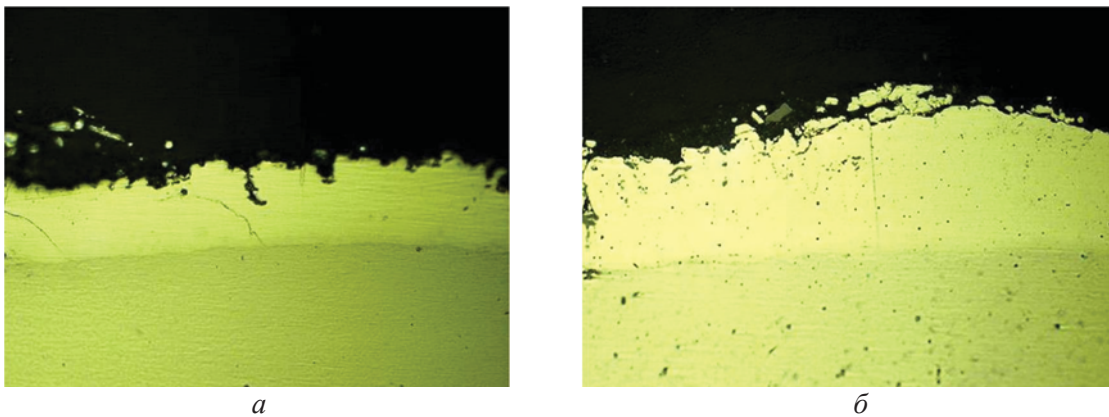


Рис. 1. Стан термодифузійного цинкового покриття до експлуатації на зовнішній (а) та внутрішній (б) поверхнях НКТ, x250

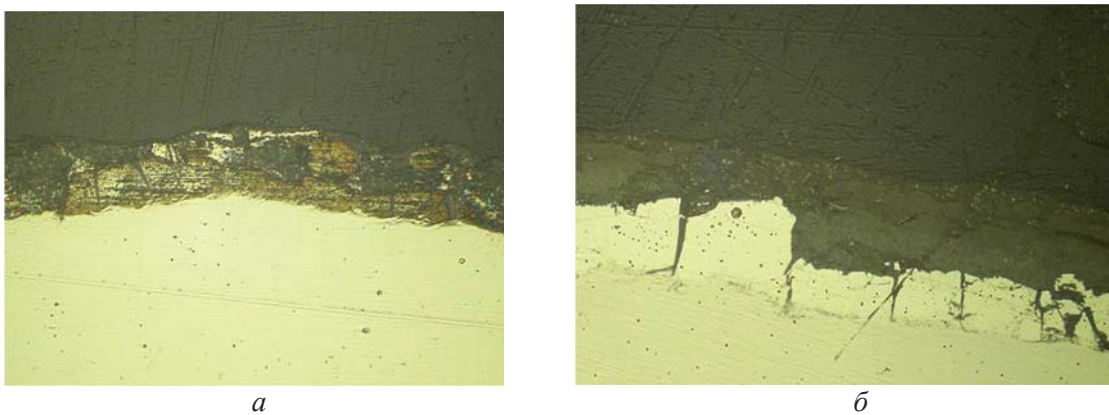


Рис. 2. Стан термодифузійного цинкового покриття на зовнішній (а) та внутрішній (б) поверхнях НКТ після експлуатації протягом 4 років, x250

На рис. 3 показана зовнішня поверхня НКТ із цинковим термодифузійним покриттям після її експлуатації у свердловині. Світлі ділянки поверхні – це шар металевого цинку і залізо-цинкових фаз, темні ділянки – це продукти корозії.

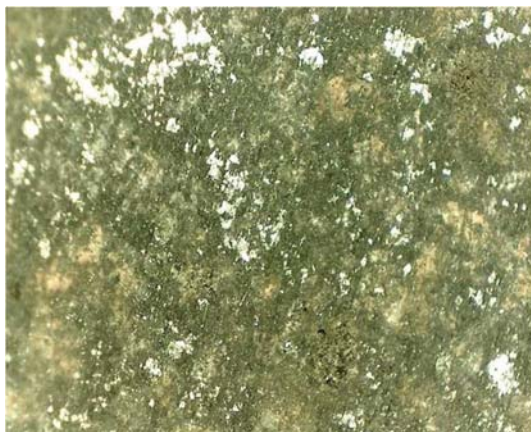


Рис. 3. Зовнішній вигляд поверхні НКТ з термодифузійним цинковим покриттям після експлуатації в свердловині протягом чотирьох років

Можливість довготривалої експлуатації насосно-компресорних труб із цинковим термодифузійним покриттям обумовлена високою корозійною стійкістю залізо-цинкових фаз (в першу чергу, за рахунок участі в пасивації поверхні) разом з оксидом ZnO, феритами цинку ($ZnFeO_2$, $ZnFe_2O_4$) й складними солями на основі цинку.

Для створення ефективної системи протикорозійного захисту при експлуатації газоконденсатних свердловин необхідно корегувати корозійну активність пластових вод, які суттєво впливають на руйнування поверхні НКТ. Одним з методів зниження корозійної активності пластових вод є застосування інгібіторів, а саме інгібіторів вуглекислотної корозії.

Вивчені властивості інгібіторів вуглекислотної корозії 27-ми компаній світових виробників та проведені порівняльні електрохімічні дослідження в умовах експлуатації свердловин Луценківського родовища, а саме, при використанні, в якості електроліту, зразків пластових вод свердловин.

Всі випробування проводили при введенні інгібіторів в концентрації, рекомендованої виробником, і добавці інгібіторів в систему за розрахунками відповідно до дебіту свердловин у кількості 30-40 г товарної форми інгібітору на 1000 м³ газу.

Поляризаційні криві отримували на потенціостаті IPC-Pro (з вбудованим мікропроцесором і виходом на персональний комп'ютер) при швидкості розгортки 5 мВ/с. За поляризаційними кривими визначали потенціал і густину струму. Потенціал реєстрували порівняно з хлорсрібним електродом, переводячи дані на стандартну водневу шкалу. В якості допоміжного використовували платиновий електрод. В процесі експерименту перемішування розчину проводили за допомогою магнітної мішалки ММ-5.

На рис. 4 наведені потенціодинамічні криві, зняті на сталі з термодифузійним цинковим покриттям в пластовій воді при введенні тих інгібіторів, які виявили найбільш високі захисні властивості (криві 2-4), в порівнянні з даними, отриманими при використанні пластової води без введення інгібіторів (крива 1).

При введенні 5 % метанольних розчинів зазначених на рис 4 інгібіторів в пластову воду спостерігалось значне гальмування корозійних процесів та зниження густини струму у 2,15 – 2,5 рази.

Для визначення корозійного стану свердловини регулярно проводять моніторинг кількості аналіз іонів заліза та цинку в пластових водах. Комплексний захист НКТ, а саме, використання термодифузійного цинкового покриття та інгібіторів вуглекислотної корозії дозволив суттєво знизити швидкості корозії сталевих НКТ в свердловинах. Так, спостерігалось зниження в пробах пластових вод кількості іонів заліза з 200 мг/л навіть до 0, а кількості іонів цинку - з 30 до 0,5 мг/л.

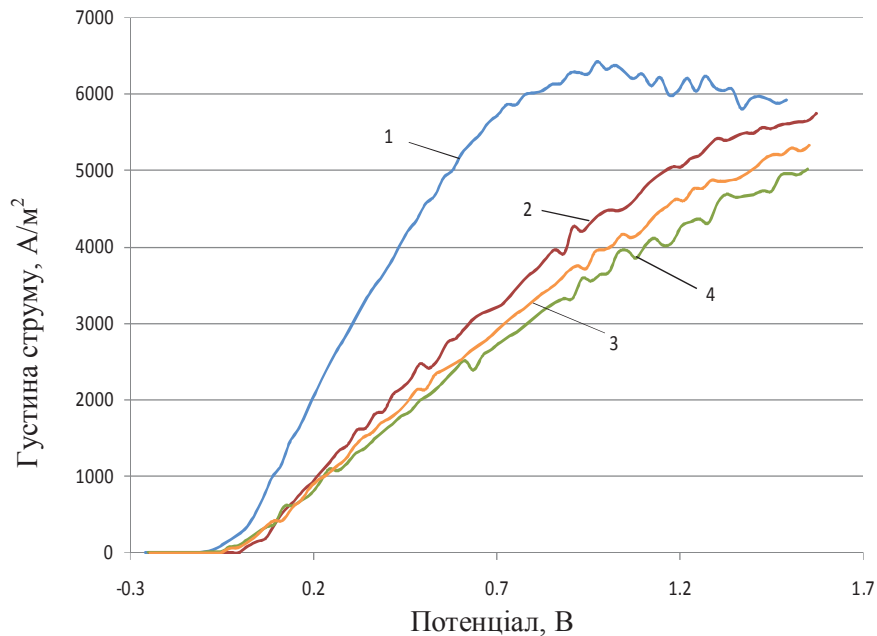


Рис. 4. Анодні потенціодинамічні криві, зняті на сталі з термодифузійним цинковим покриттям в пластовій воді: без добавок (1) та з добавками 5% метанольних розчинів інгібіторів АМДОР ІК- 7 (2), ІНКОРПАР 7920-М (3); ІНКОРГАЗ 111 (4)

Таким чином, використання комплексу заходів для зниження корозійних пошкоджень колон НКТ при газовидобуванні, а саме, нанесення на труби термодифузійних цинкових покриттів і застосування інгібіторів корозії, дозволяє істотно (до 7 і більше років) подовжити терміни надійної експлуатації газоконденсатних свердловин, знизити кількість або навіть виключити можливість аварій, запобігти при цьому забрудненню навколишнього середовища, а також значно покращити економічні показники.

Література

- [1] Пинчук С.И., Гальченко Г.Ю., Тышкевич Д.Г., Мамренко А.С. Снижение экологических и экономических потерь при газодобыче за счет эффективной противокоррозионной защиты металлооборудования. Материали VII міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості», Львів, 2014.
- [2] Пинчук С.И., Проскуркин Е.В.: Коррозионная стойкость труб с диффузионным цинковым покрытием и расширение области их применения. «Металлургическая и горнорудная промышленность», №5, 2010.
- [3] Козловский А.И., Пинчук С.И., Проскуркин Е.В. и др. Опыт промышленной эксплуатации оцинкованных насосно-компрессорных труб на глубоких нефтяных скважинах. «КОРРОЗИЯ: материалы, защита» (Россия), №10, 2007.

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИКОРИСТАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ НАФТОПРОДУКТІВ

Людмила Баб'як, Олена Мацьків

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул.С.Бандери, 12,
lvbabyak@gmail.com, o.olex.ul@gmail.com*

В Україні автомобільний транспорт – найбільший споживач моторних палив, олив та мастил, і його розвиток насамперед визначає загальну тенденцію в обсягах і структурі споживання нафтопродуктів. Протягом останніх десятиліть спостерігається інтенсивне зростання автомобільного парку, внаслідок чого зростає споживання моторних палив і відповідно збільшується кількість автозаправних станцій (АЗС). Обсяг, структура та якість моторних палив формують вимоги до масштабів їх споживання, а також до розвитку транспортно-розподільчої інфраструктури: нафтобази, автозаправні станції, спеціалізовані залізничні, водні, автомобільні цистерни, нафто-продуктовози. Усе це варто розглядати в контексті зі світовими тенденціями розвитку автомобілебудування, структурою споживання моторних палив, вимогами до якості палив.

Як відомо, палива повинні відповідати обов'язковим вимогам, як експлуатаційним так і екологічним: насамперед палива повинні повністю випаровуватися, при згорянні виділяти максимальну кількість тепла з мінімальним утворенням токсичних, корозійно-активних речовин та викидів; не викликати труднощів під час транспортування та зберігання і подачі системою живлення двигуна за будь-яких кліматичних умов; мати достатню сировинну базу для виготовлення, бути недорогими і нетоксичними. Випаровуваність – це властивість палива переходити із рідкого в газоподібний стан. Випаровуваність нафтопродукту залежить від тиску насичених парів, фракційного складу, вязкості, теплоємності та густини. Під експлуатаційними вимогами розуміють об'єктивні особливості палива, які проявляються під час його використання. Поняття “використання” охоплює всі процеси, які відбуваються з паливом з моменту його виготовлення, а саме, транспортування, зберігання і власне використання.

Екологічні властивості характеризують дію палива і продуктів його згорання на людину та довкілля. Оцінку цієї властивості визначають показники токсичності палива і продуктів його згорання та пожежної безпеки. Залежно від виду палива та його призначення вагомість тієї чи іншої експлуатаційної властивості може бути більшою чи меншою.

Забезпечення потреб парку моторної техніки, які орієнтовані на використання нафтових палив – одне з найскладніших завдань вітчизняної і світової енергетики. Тут необхідні значні капітальні, експлуатаційні та трудові витрати як для розвитку видобутку, транспортування і переробки нафти, так і для створення розподільчої мережі нафтопостачання.

Відомо, що при експлуатації автозаправних станцій (АЗС) до навколишнього середовища потрапляють пари нафтородуктів, які реалізуються споживачам. Зазвичай вони накопичуються в межах 2-3 м над землею, поблизу житлових масивів, зокрема біля будинків, навчальних закладів, ринків і магазинів, погіршуючи екологічну ситуацію. В атмосферному повітрі поблизу АЗС містяться шкідливі речовини у невеликих концентраціях, однак вони можуть послаблювати захисні властивості організму людини, робити його менш захищеним до несприятливих зовнішніх чинників.

В атмосферу потрапляють вуглеводні нафтового походження, які утворюються при випаровуванні палив, в основному бензинів. Вуглеводні палив, що випаровуються, є в невеликих концентраціях, тому вони відносно не шкідливі. Однак викликають почуття

дискомфорт. Зокрема парафінові вуглеводні мають слабку наркотичну дію на організм людини. Олефінові та ароматичні вуглеводні фотохімічно-активні і приймають участь в утворенні вторинних аерозолів. Тобто вуглеводні палив більшу шкоду завдають навколишньому середовищу ніж окремій людині. При попаданні їх із повітря чи землі в воду, вони порушують тепломасообмін між гідросферою та атмосферою. В результаті окислення вуглеводнів вода стає біднішою на кисень.

На автозаправних станціях джерелами забруднення навколишнього середовища є випаровування нафтопродуктів. Оскільки нафтопродукти зберігаються в резервуарах на кількість викидів істотно впливають так звані «великі і малі дихання» резервуарів, а також викиди відпрацьованих газів автотранспорту та розливи нафтопродуктів, що окрім забруднення атмосфери, ґрунту та стічних вод, може призвести до пожеж та вибухів. Близько п'ятої частини забруднюючих речовин, що викидаються в атмосферу, являються стаціонарними джерелами забруднення атмосферного повітря за рахунок випаровування бензину чи дизельного палива з резервуарів для їх зберігання.

Над поверхнею нафтопродукту в будь-яких ємностях чи в резервуарах, що заповнені автомобільним бензином чи дизельним паливом, утворюється пароповітряна суміш, що містить певну кількість парів. В газовому просторі вміст парів підвищується в процесі заповнення резервуара, однак основна маса парів вуглеводнів накопичується в газовому просторі в період зберігання нафтопродукту в резервуарі. До атмосфери найбільша маса парів бензину потрапляє під час зливу бензину в ємності автозаправних станцій і при заправленні автомобілів.

В статистичних умовах на процес випаровування нафтопродуктів з резервуарів впливають різні чинники: насамперед температура навколишнього середовища, а також тиск в резервуарі, об'єм газового простору, площа контакту нафтопродукту з газовим простором та атмосферний тиск. Під час зберігання нафтопродуктів в резервуарах через дихальні клапани періодично виділяється паро-повітряна суміш, тобто відбувається так зване «мале дихання». Газовий простір зменшується під час заповнення ємностей, виділяється витіснена об'ємом нафтопродукту паро-повітряна суміш, тобто відбувається «велике дихання» резервуарів. Викиди від «малих дихань» спричиняються температурними коливаннями навколишнього середовища. У нічний час «Великі дихання» виникають під час витіснення пароповітряної суміші до навколишнього середовища у процесі заповнення нафтопродуктом резервуара.

Викиди від «малого дихання» виникають внаслідок добової зміни температури. У нічний час, холодніший час, відбувається конденсація парів, тиск у газовому просторі падає, утворюється вакуум, який врівноважується при заповненні резервуара зовнішнім повітрям. Вдень під час нагрівання збільшується випаровування, підвищується кількість парів і, відповідно, підвищується тиск в резервуарі. Цей тиск може досягати величини більшої від розрахункового значення, тому необхідно надлишкові пари випускати в атмосферу через запобіжний дихальний клапан.

Встановлено, що "мале дихання" 1 м^3 газового простору резервуару, який зв'язаний з атмосферою дихальними клапанами, при зміні температури парів на 10°C дорівнює 6-10 г, а при зміні атмосферного тиску на 1 мм рт.ст. - 2-4 г. Розрахунки показують, що об'єм витіснення бензино-повітряної суміші при «малих диханнях» резервуара становить $0,1-0,15\text{ м}^3$ /год на 1 м^3 резервуара, а при «великих диханнях» – $15-60\text{ м}^3$ залежно від об'єму резервуара.

При перепадах атмосферного тиску викиди від «великих дихань» резервуарів чи цистерн відбуваються під час їхнього наповнення. У разі подання в резервуар нафтопродукту пароповітряна суміш стискається однак при досягненні значення розрахункового тиску дихальний клапан витісняє її на поверхню і відбувається так-званий «вдих». Це викида нафтопродукту, які іменують втрвтами від витіснення парів рідиною,

якою заповнюють резервуар чи цистерну. У резервуарі звільнений від рідини простір заповнюється свіжим повітрям – це так званий «вдих». При цьому збільшується об'єм пароповітряної суміші надлишок якої виходить назовні. Викиди з надлишком суміші становлять 7-12 % «великих дихань».

Розрахунок викидів шкідливих речовин в атмосферу від випаровувань з резервуарів, цистерн і атмосферних ємностей здійснюють за середніх температур газового простору відповідних ємностей за шість холодних і шість теплих місяців року. Середню температуру газового простору визначають, враховуючи середні температури рідких продуктів, які надходять у відповідні ємності.

Величина об'єму «великого дихання» приблизно відповідає кількості нафтопродукту, що потрапив до резервуара. Випари у разі «великих дихань» зростають під час збільшення кількості циклів «приймання – відвантаження» резервуарів і залежать від кліматичної зони. Швидкість насичення парами газового простору пропорційна площі поверхні випаровування. Встановлено, що з 1 м^2 поверхні випаровування наземного резервуара випаровується і втрачається понад 4 кг нафтопродукту на місяць. Річні втрати пального для резервуару місткістю 400 м^3 можуть скласти 1,28% від маси продукту, що зберігається.

Встановлено, що у випадку витоків із резервуарів через отвір в оболонці радіусом 10 см навіть за низької проникності і пористості ґрунту $2\cdot 10\text{--}13\text{ м}^2$ і 0,15 відповідно, прорив ізоляції з різницею тиску на рівні 15 МПа за 1 день призведе до забруднення зони радіусом 4,28 м. Якщо проникність ґрунту становить $4,5\cdot 10\text{--}10\text{ м}^2$, радіус зони просочування палива – 203 м. При цьому в разі насичення ґрунту паливом, його проникність буде зменшуватись, як і швидкість просування.

Швидкість фільтрації в ґрунті під впливом тиску до 50 кПа може становити 0,4 мм/с або 32,4 м за добу. Значення швидкостей, одержане таким чином дозволяє оцінити відстань, на яку проникає забруднення за певний проміжок часу і зробити висновок про можливість проникнення забруднення через ґрунт до горизонту підземних вод. Так, для дизельного палива за температури $20\text{ }^\circ\text{C}$ швидкість міграції в піску і в суглинку становить 0,25 та 0,18 м за добу, а для бензину А-95 відповідно 5,5 та 21 м за добу.

Значення окремих складових до загальної емісії забруднення залежить від технічних параметрів обладнання, його стану, кваліфікації та дисципліни персоналу автозаправних станцій. Орієнтовні значення окремих джерел у загальній емісії забруднення складають: викиди при заправці автотранспорту - 30% ; викиди при зливі нафтопродуктів з автоцистерн - 25%; викиди при обслуговуванні та ремонті технологічного обладнання - 20% ; викиди нафтопродуктів через несправність обладнання - 15%; інші джерела.

Оцінюючи вплив токсичності палив і продуктів їх згоряння на здоров'я людей не можна нехтувати ризиками, пов'язаними з надходженням в навколишнє середовище паливно-мастильних матеріалів різного складу та призначення. Небезпеку отруєння цими речовинами та їх сумішами потрібно передбачати. З цією метою подальшу роботу над цим питанням слід спрямувати на розробку математичних моделей інтенсивності втрат палива через пошкодження резервуарів або трубопроводів, а також через випаровування; моделей фільтрації забруднення в ґрунті, трансформації його складу у водних об'єктах та під впливом діяльності живих організмів; методів уникнення або зменшення втрат палива; засобів ліквідації забруднень, які вже потрапили в навколишнє середовище.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ КАВІТАЦІЇ В РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ

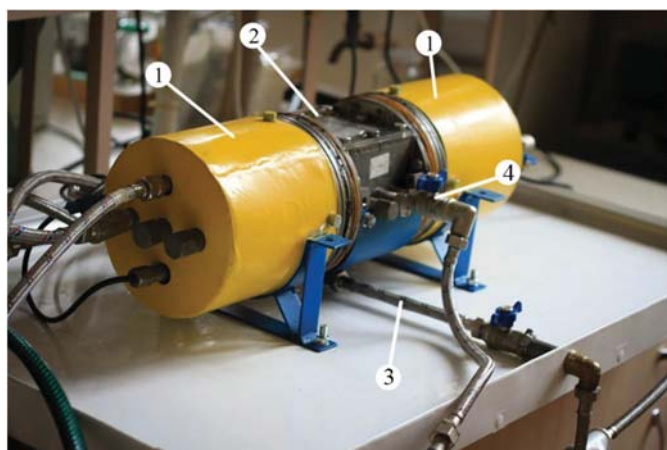
*Олександр Іващук, Андрій Ковальчук, Анна Глуханюк, Олександр Мотруніч
Кафедра хімічної інженерії, Національний університет «Львівська політехніка»,
Україна, Львів, пл. Святого Юра 9/108, oleksandr.s.ivashchuk@lpnu.ua)*

Хімічна технологія у останні роки широко використовує процеси кавітації для різноманітних цілей та у різних масштабах. Процес кавітації базується на багатоточковому місцевому зниженні тиску в рідині, що виникає в результаті збільшення швидкості потоку, проходження акустичної хвилі великої інтенсивності, чи через інші причини. При переміщенні в рідині в області із більш високим тиском кавітаційні бульбашки імплodують, виділяючи при цьому ударну хвилю [1–3].

Кавітація – процес утворення порожнин у крапельних рідинах, заповнених газом, парами або їх сумішшю (так званих кавітаційних бульбашок або каверн) [4–6]. Цей процес може носити як позитивний так й негативний характер, тому дуже важливо встановити баланс при прийнятті інженерних рішень та враховувати можливі руйнівні ефекти від даного процесу. Проте, використання цього процесу саме у позитивному аспекті є досить діючим та ефективним, тому попередній аналіз та моделювання гідродинамічних систем дозволяє значно спростити процес проектування апаратів та передбачення ймовірних процесів. Використовуючи, засоби комп'ютерного моделювання можливо досягти та передбачити такі індивідуальні процеси, які просто нереально розрахувати при звичному розрахунку. За допомогою систем автоматизованого проектування та розрахунку можливо значно зменшити витрати на створення технічної та конструкторської документації, скоротити час інженерних обчислень та виключити можливість виникнення помилок, що пов'язані із людським фактором.

Метою даної роботи був аналіз та дослідження технічних особливостей процесу кавітації у рідких середовищах; проведення експериментального дослідження та встановлення параметрів процесу; інженерний аналіз одержаних результатів із використанням засобів комп'ютерного моделювання у програмному комплексі SolidWorks 2016 Educational Edition.

Проведення експерименту виконувалось, використовуючи лабораторну установку електромагнітного вібраційного кавітатора (Рисунок 1) [7].



*Рис. 1. Лабораторний електромагнітний вібраційний кавітатор:
1 – електромагнітні вібраційні приводи, 2 – робоча камера
із трьома кавітаційними дисками,
3 – вихід рідини, 4 – вхід рідини*

Електромагнітний вібраційний кавітатор працює за принципом перетворення електричної енергії у механічну (вібрацію) за допомогою електромагнітних проводів (Рисунок 1). Вібраційні коливання передаються у кавітаційну камеру 2 за допомогою штоків, що з'єднані з кавітаційними дисками. Отвори у кавітаційних дисках створюють різкий перепад місцевого тиску та зміну температури, що викликає утворення та різку імпульсію кавітаційних бульбашок. Завдяки цьому виникає безперервний процес кавітації рідини, що потоком надходить на камеру через вхідний патрубок і виходить з вихідного.

Патрубок 3 використовується для виведення рідини з об'єму кавітаційної камери та обслуговування апарату. Для протічного режиму використовується вихідний патрубок 4.

Для охолодження електромагнітних приводів використовується вода, що рухається трубопроводом по зовнішньому контуру кожуха, забезпечуючи безперервний теплообмін та відведення теплової енергії. Апарат встановлений на піддон із фіксованим кріпленням, що знаходиться на опорах, які здатні сприймати вібраційну енергію.

Для проведення експерименту була використана модельна суміш ізопропілового спирту (ІП) із водою ($C_{\text{ІП}} = 0,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Тривалість експерименту – 1 година. Відбір проб відбувався кожних 15 хв. Дослідження здійснювались у протічному режимі, за умов, що наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Значення ХСК при змінній концентрації модельного розчину за 45 Гц

Концентрація розчину, моль/л	ХСК, мг/дм ³			
	1 проба	2 проба	3 проба	4 проба
$0,1 \cdot 10^{-3}$	20,5	18,9	17,6	17

Для протічного режиму розчин об'ємом 21 л завантажувалася у резервуар, який був з'єднаний із насосом для створення напору в системі. Об'ємна витрата в системі складала $11,4 \times 10^{-5}$ м³/с. Далі робоча камера герметизувалася, а вхідні і вихідні вентиля патрубків для протічного режиму відкривались.

Зміни у модельному розчині досліджувались за допомогою визначення хімічного споживання кисню згідно методики, що описана у [7].

Для створення твердотільної моделі було виконано оброзмірювання існуючої лабораторної установки та виконано моделювання деталей обладнання у реальному розмірі (Рисунок 2). Деталі були створені, використовуючи основні інструменти для створення твердотілих об'єктів у програмному комплексі SolidWorks 2016 Educational Edition. Було створено лише модель камери, так як моделювання оболонки двигунів не має жодного аналітичного значення. Створення деталей відбувалось згідно рекомендацій [8,9].

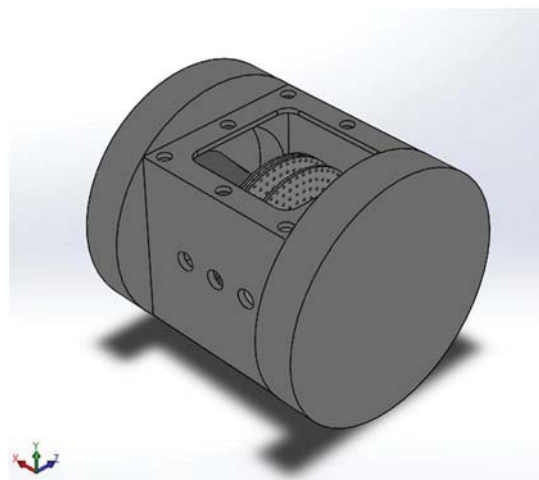


Рис. 2. Повна збірка твердотільної моделі робочої камери з трьома кавітаційними дисками у SolidWorks 2016 Educational Edition

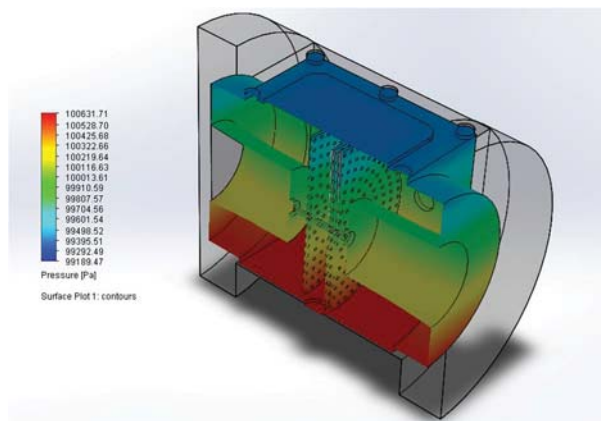
Для комп'ютерного аналізу було використано програмний модуль від SolidWorks 2016 Educational Edition – SolidWorks 2016 Flow Simulation, який характеризується оптимізованим механізмом моделювання, якісним відображенням результатів та простотою створення комплексних звітів [5].

У результаті моделювання гідродинамічних процесів в кавітаційній камері апарату було отримано результати, які представлені в графічному вигляді. Зміна статичного тиску, температури та швидкості потоку представлена на Рис. 3–5.

Моделювання відбувалось згідно рекомендацій [9].

У робочій камері апарату спостерігається плавна зміна статичного тиску за вертикальним перерізом (Рис. 3). Кавітаційні зрушення незначно впливають на сумарний градієнт тиску в апараті.

Рис. 3. Графічне відображення зміни тиску в перерізі апарату в SolidWorks 2016 Flow Simulation



На Рис. 4 спостерігається різка зміна температури в зоні кавітації, та зміна градієнту температури уздовж кавітаційних дисків. Це, ймовірно, характеризує активні кавітаційні збурення у місці сходження дисків.

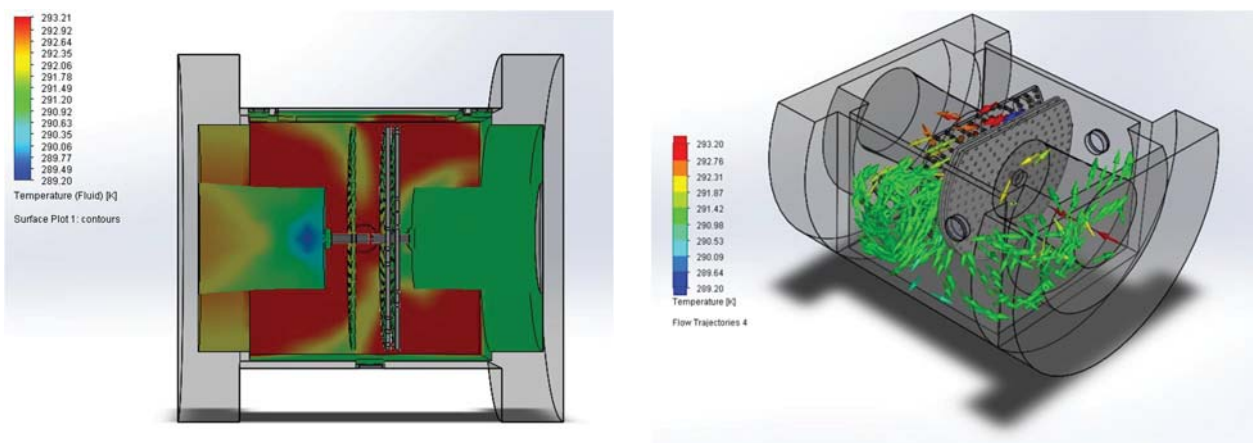


Рис. 4. Графічне відображення зміни температури в перерізі робочої камери в SolidWorks 2016 Flow Simulation

Комп'ютерний аналіз досліджуваного процесу свідчить також про зміну швидкості потоку в об'ємі робочої камери лабораторної установки (Рисунок 5).

Таким чином, було виконано дослідження процесу кавітації у рідких середовищах, використовуючи методи інженерного аналізу. Проведено ряд експериментів, використовуючи

лабораторну установку електромагнітного вібраційного кавітатора, та встановлені залежності концентрації модельного розчину, частоти вібрації та ефективності кавітації. Створено твердотільну модель робочої камери лабораторної установки, використовуючи засоби САПР SolidWorks 2016 Educational Edition та проведено комп'ютерну симуляцію на її основі.

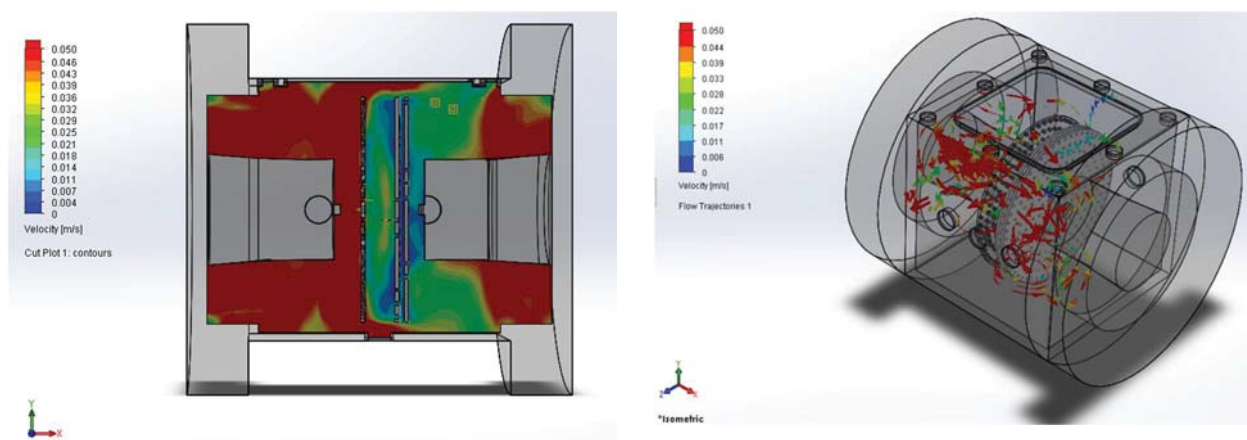


Рис. 5. Графічне відображення спектру зміни швидкості потоку в об'ємі робочої камери в SolidWorks 2016 Flow Simulation

Одержані дані вимагають додаткового аналізу та вивчення. Проте дослідження процесу кавітації методами інженерного аналізу показує власну перспективність. Подальше вивчення явища кавітації у рідких середовищах за допомогою комп'ютерного моделювання сприятиме прогнозуванню оптимальних умов у створюваних апаратах та здійснюваних процесах.

Подяка

Автори висловлюють подяку компанії «Intersed-Ukraine», офіційному представнику SolidWorks Corp. в Україні та професору Володимиру Старчевському, завідувачу кафедри загальної хімії Національного університету «Львівська політехніка».

- [1] Lamb, W. S. Cavitation and aeration in hydraulic systems. Bedfordshire, UK. BHRGroup, 1987, 114 p.
- [2] Rood, E. P. Review – mechanism of cavitation inception. Trans. ASME, J. Fluids Engng, 1991, 113, 163–175.
- [3] Knapp, R. T., Daily, J. W., and Hammitt, F. G. Cavitation. McGraw-Hill, New York, 1970.
- [4] Delannoy, Y. and Kueny, J. L. Two phase flow approach in unsteady cavitation modelling. In ASME cavitation and multiphase forum, 1990.
- [5] Ellis, A. T., Cavitation in Hydrodynamics. HMSO, Paper 8, 1956.
- [6] Martynov S.S., Mason D.J., and Heikal M.R. Numerical simulation of cavitation flows based on their hydrodynamic similarity, 2005.
- [7] Шевчук Л.І. та інші Низькочастотні віброрезонансні кавітатори, 176, 2013.
- [8] Tickoo Sham. Solidworks 2016 for Designers. CAD/CIM Technologies, 2016.
- [9] Веб-довідка SolidWorks: версія SOLIDWORKS 2016 SP05.

ЗНЕШКОДЖЕННЯ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ СТИЧНИХ ВОД ПІДПРИЄМСТВ НАФТОХІМІЇ У КАВІТАЦІЙНИХ ПОЛЯХ

Зеновій Знак, Юрій Сухацький, Ольга Зінь, Тетяна Конда

*Національний університет "Львівська політехніка", 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12,
e-mail: zin.olha@gmail.com*

Нафта і нафтопродукти належать до найбільш поширених стійких органічних забрудників вод як Світового океану, так і внутрішніх континентальних водойм. У зв'язку зі швидким розвитком хімічної і нафтохімічної промисловості потреба у нафті збільшується не тільки з метою нарощування обсягів виробництва палива і мастил, але й для отримання сировини для виробництва синтетичних каучуків, волокон, пластмас, поверхнево-активних речовин, миючих засобів, пластифікаторів, присадок для пального, барвників тощо [1]. Більшість нафтопродуктів дуже повільно окиснюються і піддаються деструкції, оскільки дуже мала кількість мікроорганізмів здатні частково утилізувати вуглеводні нафтопродуктів, кількість яких у водах з часом зростає.

Нафта і нафтопродукти високотоксичні для всіх екологічних груп гідробіонтів. Токсичність нафти і нафтопродуктів для гідробіонтів пов'язана з тим, що вуглеводні нафти легко змочують поверхню їх тіла, розчиняють ліпоїдні фракції клітинних оболонок та мембран, руйнуючи їх цілісність і змінюючи проникність, взаємодіють з ліпопротеїдними комплексами цитоплазми, змінюючи її фізико-хімічні властивості і порушуючи узгодженість біохімічних процесів.

Ароматичні вуглеводні становлять 20...40 % від загального хімічного складу вуглеводнів нафти, яка потрапляє у водойми зі стічними водами підприємств нафтохімії. Бензен і толуен, як типові представники ароматичних вуглеводнів, використовують як розчинники, а також як сировину в органічному синтезі. Вони володіють високим міграційним потенціалом у ґрунті і воді внаслідок високої стійкості до деструкції і розчинності у воді [2]. Токсична дія цих сполук на організм людини призводить до порушень діяльності центральної і периферійної нервової систем.

Традиційні адсорбційні методи очищення стічних вод від ароматичних вуглеводнів характеризуються складністю, матеріалоємністю і, відповідно, високою вартістю. Тому в процесах очищення таких стічних вод зростає роль комплексних енергетичних впливів, зокрема кавітаційних.

Енергія, що виділяється внаслідок сплескування кавітаційних бульбашок, використовується для генерування у кавітаційних полях високореакційноздатних сполук (гідроксильних, пероксидних радикалів, атомарного Оксигену, збуджених молекул води тощо), які й беруть участь у процесах розкладу та окиснення ароматичних вуглеводнів. Встановлено, що внаслідок кавітаційного оброблення хлорбензену ультразвуком із частотою 500 кГц утворюються хлорид-іони, а 44 % від загальної кількості Карбону в хлорбензені окиснюються з утворенням CO_2 і CO [3]. Зафіксовано утворення значних кількостей фенолу (10^{-5} моль/дм³) під час оброблення бензену в гідродинамічному кавітаторі [4]. Це однозначно свідчить про генерування у кавітаційних полях гідроксильних радикалів, які й беруть участь у хімічних перетвореннях бензену.

Дослідження процесів знешкодження ароматичних сполук у кавітаційних полях здійснювали на прикладі систем-імітатів стічних вод підприємств нафтохімії, що містили бензен або толуен. Вміст бензену в імітаті лімітувався його максимальною розчинністю у

дистильованій воді за певної температури, (моль бензену)/(м³ води): за 303 К – 8,37; за 313 К – 7,26; за 323 К – 6,63. Ізотермічність процесу забезпечували ультратермостатом UTU-4 із виносною термостатувальною ванною.

Як генератор акустичної кавітації застосовували ультразвуковий випромінювач магнітострикційного типу “Ultrasonic Disintegrator UD-20” з частотою випромінювання 22 кГц. Кавітаційне оброблення імітату, що містив бензен, здійснювали у 2-х режимах: стаціонарному (постійне збудження кавітації впродовж 30 хв.) і режимі ініціювання реакції (збудження кавітаційних полів упродовж лише певного проміжку часу (10 хв.) з подальшим визначенням концентрації бензену в імітаті без їх дії). Питома потужність кавітаційного оброблення, кВт/м³: для стаціонарного режиму – 68, для режиму ініціювання – 22,7. Концентрацію бензену в імітаті визначали методом UV/Viz-спектроскопії на двоприменовому спектрофотометрі SPECORD M40 Carl Zeiss JENA з використанням кварцових кювет товщиною 10 мм у діапазоні довжин хвиль 200...400 нм.

Розклад бензену в кавітаційних полях супроводжується утворенням стабільних продуктів – CO₂, H₂O тощо. Значення ступеня розкладу бензену за ізотермічних умов кавітаційного оброблення для стаціонарного та режиму ініціювання реакції наведено у таблиці.

Ступінь розкладу бензену в кавітаційних полях

Режим кавітаційного оброблення	Ступінь розкладу бензену, %		
	T=303 К	T=313 К	T=323 К
Стаціонарний	73,8	24,8	89,3
Режим ініціювання реакції	84,2	20,7	91,1

Для зафіксованих аномально низьких значень ступеня розкладу бензену за температури 313 К і однакової тривалості оброблення 1800 с (для стаціонарного режиму – 24,8 %, для режиму ініціювання реакції – 20,7 %) запропоновано два пояснення. Перше – витрата енергії, підведеної до системи у вигляді акустичних коливань ультразвукового діапазону, на перебіг побічних процесів, зокрема утворення бабстонів. Друге – специфічна структура води відповідно до кінетичної теорії рідини Френкеля.

Бабстони – це стабільні газові нанобульбашки. Дифузійна і механічна стійкість бабстонів та їх кластерів [5] унеможлиблює подальший ріст цих утворень з формуванням кавітаційних бульбашок мікронних розмірів, здатних до сплескування з високими градієнтами тиску і температури. Отже, частка високоактивних реакційноздатних сполук (радикалів), які беруть участь у процесі кавітаційного розкладу й окиснення бензолу, зменшується.

За подальшого підвищення температури до 323 К кластерні утворення руйнуються [6]. Це полегшує розвиток кавітаційних явищ і сприяє суттєвому пришвидшенню процесу та збільшенню ступеня розкладу бензолу: до 89,3 % – для стаціонарного режиму і до 91,1 % – для режиму ініціювання реакції.

Відповідно до кінетичної теорії рідини Френкеля вода у рідкому стані існує одночасно у вигляді двох рівноважних фаз – рідкої і квазікристалічної. В області фізіологічних температур 308-314 К вода досягає такого стану, за якого маси квазікристалічної і рідкої води однакові, а здатність однієї структури переходити в іншу (варіабельність) максимальна [7]. Зі збільшенням температури частка рідкої води, для якої характерні теплові флуктуації молекул, зростає, і, відповідно, зростає імовірність утворення нових зародків кавітації. Внаслідок цього зі збільшенням температури ступінь розкладу бензену в кавітаційних полях зростає.

Кавітаційне оброблення імітатів, що містили толуен, здійснювали за адіабатичних умов з метою наближення процесу до умов його промислової реалізації. Імітати готували тривалим перемішуванням (~ 2 год.) дистильованої води з надлишком (щодо розчинності) толуену за постійної температури (289 К) до досягнення сталої концентрації. Надлишок толуену відділяли після розшарування водно-толуенової та толуенової фаз відповідно. Вміст толуену у дистильованій воді після досягнення стану насичення становив 1,51 моль/(м³ води). Дослідження впливу кавітаційних явищ на водно-толуенове середовище проводили у стаціонарному режимі та режимі ініціювання. Стаціонарний режим полягає у постійному збудженні кавітації впродовж всього дослідження за сталої частоти ультразвукових коливань. Режим ініціювання процесу полягає у збудженні кавітаційних явищ впродовж 15 хв. з подальшою експозицією середовища. Питома потужність кавітаційного оброблення, кВт/м³: для стаціонарного режиму – 68; для режиму ініціювання процесу – 34. Дослідження виконували як за перемішування в турбулентному режимі, так і без перемішування; загальна тривалість процесу – 30 хв.; аналіз середовища на вміст толуену проводили кожних 5 хв. Концентрацію толуену в імітаті також визначали спектрофотометрично.

Наявність алкільних груп (зокрема, групи –СН₃) у бензеновому кільці як замісників призводить до зміщення В-смуги (за класифікацією смуг поглинання Брауде) [8] з тонкою структурою у довгохвильову область (так зване батохромне зміщення) – від 256 (для бензену) до 262 (для толуену) нм (рис. 1).

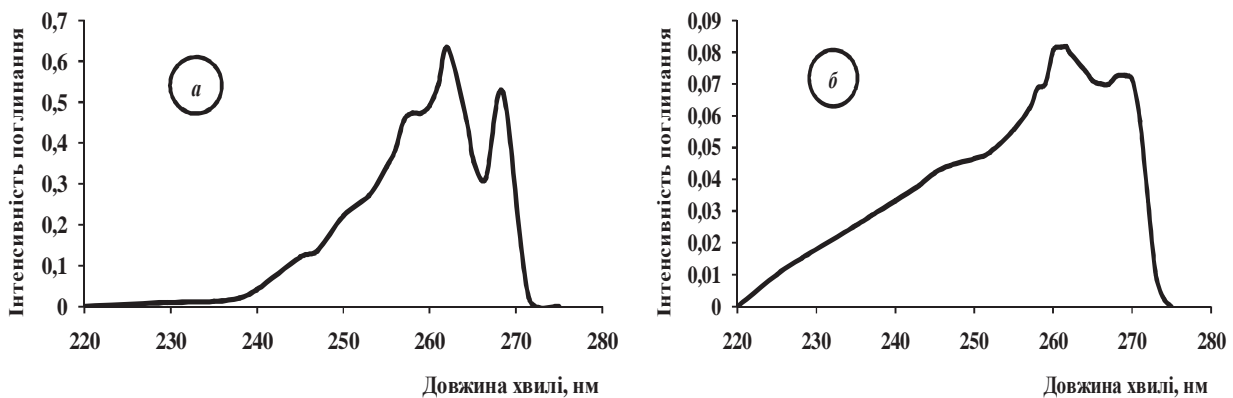
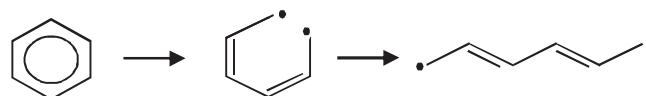


Рис. 1. УФ-спектри толуену у водному середовищі у різні періоди процесу кавітаційного оброблення: а – на початку; б – наприкінці

Встановлено, що внаслідок кавітаційного оброблення імітату в різних режимах інтенсивність піків УФ-спектру толуену суттєво зменшується, принаймні, у 7 разів, а структура основних смуг поглинання набуває дифузного характеру (стає розмитою) (рис. 1б). Інтенсивніша, порівняно з початковим УФ-спектром толуену область в діапазоні 220...235 нм може свідчити про наявність у середовищі поліспряжених лінійних систем. Вони можуть утворюватись внаслідок кавітаційної, окисної або суміщеної деструкції бензенового кільця з утворенням лінійних фрагментів, що містять декілька подвійних зв'язків



Батохромне зміщення цієї області поглинання, порівняно з полідієнами (максимум поглинання 220 нм), можливо, зумовлене наявністю метильної групи як замісника. Водночас у діапазоні 270...900 нм інших областей поглинання не виявлено. Це свідчить, що під дією кавітації, в основному, відбувається деструкція толуену з його подальшим глибоким окисненням до кінцевих стабільних продуктів – CO_2 і H_2O .

Концентрація толуену за стаціонарного режиму кавітаційного оброблення впродовж 1800 с зменшилась від 1,51 до 0,28 (моль толуену)/(м^3 води), тобто на 81,5 % (рис. 2). Це загальний ступінь очищення води від толуену, в якому враховано його часткову десорбцію (ступінь очищення – 55 %), зумовлену інтенсивним перемішуванням імітату, та очищення внаслідок дії акустичної кавітації (ступінь очищення – 26,5 %).

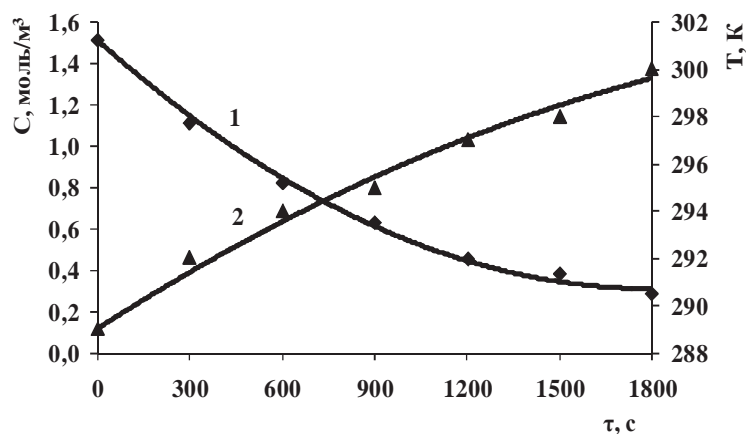


Рис. 2. Залежності концентрації толуену (C , моль/ м^3) (1) і температури імітату (T , К) (2) від тривалості кавітаційного оброблення (τ , с) у стаціонарному режимі

У режимі кавітаційного ініціювання реакцій розкладу і окиснення толуену впродовж 900 с (з подальшою експозицією середовища ще впродовж 900 с з періодичним визначенням його концентрації в імітаті) виявлено зменшення концентрації толуену від 1,51 до 0,52 (моль толуену)/(м^3 води), тобто на 65,6 %, з них: 45,8 % – очищення за рахунок десорбції толуену у газову фазу; 19,8 % – очищення внаслідок процесів розкладу та окиснення, зумовлених дією кавітаційних явищ на реакційну систему.

Ступені очищення імітату стічних вод від толуену внаслідок кавітації відрізняються незначно – 26,5 і 19,8 % відповідно. Тому з метою економії енергоресурсів (зменшення енергоємності процесу у 2 рази) і за необхідності попереднього неглибокого очищення стічних вод від толуену доцільно застосовувати режим кавітаційного ініціювання реакцій розкладу і окиснення (дія кавітаційних полів на реакційну систему впродовж 900 с).

Застосування кавітаційних полів для знешкодження ароматичних вуглеводнів стічних вод підприємств нафтохімії є надзвичайно ефективним.

- [1] Дудник С., Євтушенко М.: Водна токсикологія: основні теоретичні положення та їхнє практичне застосування. Вид-во Українського фітосоціологічного центру, Київ, 2013.
- [2] Оразбаева Д., Каратаева У., Кенесов Б. и др.: Вестник КазНУ, 2016, 2 (82), 35.
- [3] Petrier Ch., Jiang Y., Lamy M.-F.: Environ. Sci. Technol., 1998, 32 (9), 1316.
- [4] Batoeva A., Aseev D., Sizykh M., Vol'nov I.: Russ. J. Appl. Chem., 2011, 84 (8), 1366.
- [5] Бункин Н., Суязов Н., Шкирин А. и др.: ЖЭТФ, 2009, 135 (5), 917.
- [6] Смирнов А., Сыроешкин А.: РХЖ-ЖРХО, 2004, XLVIII, 125.
- [7] Малкін Е., Журавська Н.: Вентиляція, освітлення та теплогазопостачання, 2017, 21, 4.
- [8] Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.: Спектрометрическая идентификация органических соединений. Издательство "Мир", Москва, 1977.

HYDROREFINING OF TYRE PYROLYSIS DERIVED LIQUID FRACTIONS

Rafal Luzny, Jerzy Walendziewski

Wroclaw University of Science and Technology, Faculty of Chemistry, Gdanska str. 7/9, 50-344 Wroclaw, jerzy.walendziewski@pwr.edu.pl

The main goal of the studies was hydrorefining of waste rubber and tire derived pyrolytic liquid fractions. It was found that hydrorefining process carried out in the presence of new commercial catalyst and severe process parameters improves its properties. The obtained hydrorefining products presents quite satisfactory properties, sulphur content less than 0.1 wt % and bromine number less than 20 g Br₂/100 g, light yellow colour and because of high content of aromatic compounds low cetane index (less than 35). The obtained hydrorefining products are suitable components to fuel oil blending.

Keywords: pyrolysis, used tyres, waste rubber, pyrolytic oil, hydrorefining,

1. Introduction

The product of car tires pyrolysis is usually 35-50% of liquid product, pyrolysis oil, up to 10% gas and 45-55% of solid carbon residue containing in dependence on tire type a few percent of steel cord [1,2]. The capacity of the liquid product changes and depends on the final temperature of the pyrolysis process. It is usually a dark liquid with a large content of olefinic and aromatic hydrocarbons and sulfur, above 0.7% wt and final boiling point up to about 350 °C. The potential use of such a fuel is possible only after prior refining. As shown earlier [2] hydrotreating process can be used for this purpose, although the results are not entirely satisfactory. The presented in this presentation research uses commercial hydrotreating catalysts used in recent years in the domestic refining industry.

2. Experimental

Pyrolytic fraction was obtained from industrial batch pyrolysis process. Process was realized in horizontal rotary reactor. One batch of the pyrolysed feed was composed from mixture of waste rubber and the whole spend tires, total weight of the one batch to the pyrolysis reactor about 10 tons. Temperature of pyrolysis process attained 450 °C and vapour pyrolysis product was cooled and condensed in cooler system. Non-condensed hydrocarbon gas was applied as fuel gas in the plant.

Two commercial refinery nickel molybdena catalysts were applied (Table 1). They differed in composition of catalyst support, alumina and silica alumina). The determination of physicochemical properties was not allowed. The whole pyrolysis derived fraction (i.b.p. 20-to f.b.p., ca 350 °C) was submitted to hydrorefining process.

Table 1

Composition of the used commercial catalysts (other properties are unknown)

Properties\ Commercial Catalysts	NiOMoO ₃ /Al ₂ O ₃	NiOMoO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃
Molybdenum content [% m/m MoO ₃]	16	16
Nickel content [% m/m NiO]	5	5

Two hydroprocessing experiments were realized in the laboratory scale continuous flow apparatus previously described by Walendziewski et.al. [1], Fig. 1. The applied series of

experiments are presented in Table 1. In each hydroprocessing series one of two commercial hydrodesulphurisation NiMo/Al₂O₃ or NiMo-SiO₂/Al₂O₃-SiO₂ catalysts was used in this research. 50 cm³ of the catalyst was packed to the reactor tube (total reactor volume 300 cm³). Before hydrorefining tests the applied catalyst was sulfided with H₂S obtained by hydrogenolysis of diethyl sulfide in hydrogen stream (solution of sulfiding agent in gas oil fraction as a feed). After hydrorefining the the received samples of the liquid product, were leached with sodium hydroxide solution in order to remove residual hydrogen sulphide, rinsed with water to remove soda lye and dried before analysis with anhydrous sulphate. Table 2 presents parameters of the realized hydroprocessing experiments.

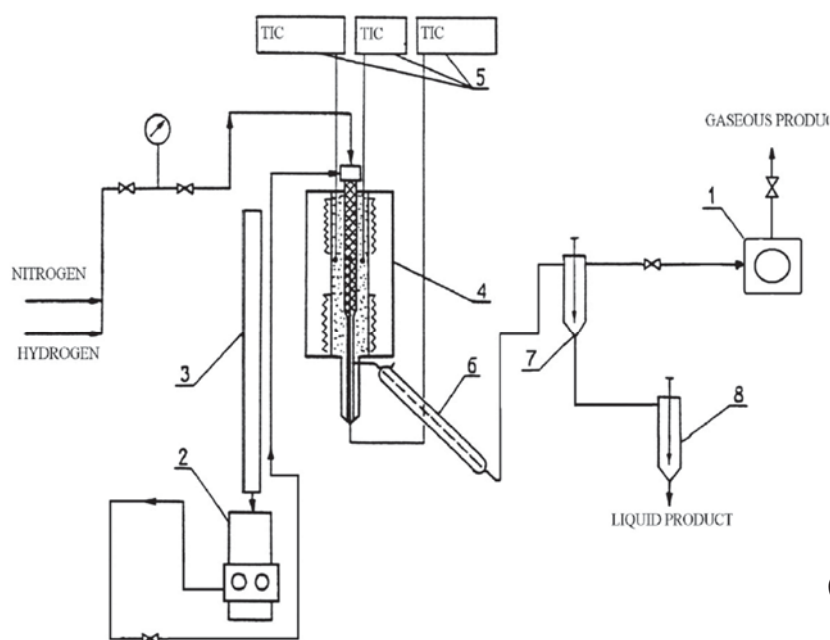


Fig. 1. Schematic view of hydrorefining apparatus [24]. (1) gasometer, (2) pump, (3) feed tank, (4) reactor, (5) temperature controllers, (6) water cooler, (7) pressure gas-liquid separator, (8) atmospheric separator

Table 2

The hydroprocessing parameters, sample numbers

Sample N ^o	1	2	3	4	5	6	7	8
Catalyst/	NiOMoO ₃ /Al ₂ O ₃				NiOMoO ₃ /Al ₂ O ₃ /SiO ₂			
H ₂ pressure, MPa,	3				5			
LHSV, h ⁻¹	1,5				1,5			
H ₂ /oil ratio(mol/mol)	6				6			
Temperature, °C	320	340	360	380	320	340	360	380

The following physiochemical properties and standard test methods were used:

- Sulphur content - X-ray fluorescence, equipment ED 2000 OXFORD.
- Olefin content by Bromine number - ASTM D 1491-60(1971 standard).
- Product density - EN ISO 3675 standard.
- Kinematic viscosity - PN-EN ISO 3104:2006 standard.
- Fractional composition (atmospheric pressure) PN-EN ISO 3405:2006 standard.
- Flash point - Pensky - Martens – closed cup - EN ISO 2719
- Pour point - ASTM method D97.
- Cetane index (CI) - PN-EN ISO 4264 standard.

3. Results and discussion

The obtained results clearly indicate that, similarly to our previous studies [2], the influence of the catalyst used and its work parameters on the obtained hydrotreating results of the liquid hydrocarbon fraction from tire pyrolysis is clearly visible. The color of the hydrotreated samples shown in Fig. 2 unambiguously indicates that increasing the pressure and temperature of the process allows a significant change in the color of the products from very dark pyrolysis oil, sample 0 to light or straw-bright for samples 4 and 7 and 8. This requires the use of a relatively high process temperature, at least 360 ° C and 3 MPa hydrogen pressure. Significant improvement of the color of hydrotreated oil fraction in the process has been confirmed in the physicochemical tests of product properties (Tables 2 and 3).

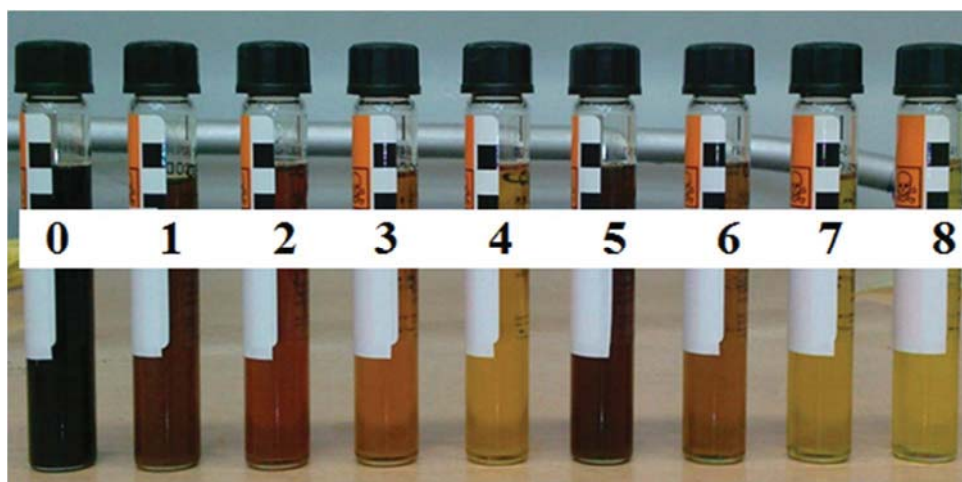


Fig. 2. View of color of the obtained hydrotreating products (sample 0 =the feed, sample obtained using catalyst 1)

Table 2

. Physicochemical properties of the feed, pyrolysis oil and the hydrotreated products obtained in the hydroprocessing process

Sample Properties/Catalyst No		Feed (0)	1	2	3	4	5	6	7	8
Pour Point, °C	1	-57	-23	-21	-26	-26	-27	-21	-18-	-17
	2	-57	-47	-44	-37	-32	-46	-43	35	-30
Sulfur content, wt % ^{a)}	1	0.87	0.55	0.31	0.28	0.09	0.450	0.19	0.09	0.07
	2	0.87	0.69	0.56	0.45	0.27	.57	0.47	0.29	0.15
Bromine number gBr ₂ /100g ^{a)}	1	64.7	35.9	23.7	19	15.6	31	22.8	10.2	9.3
	2	647	63.1	60.4	43.1	26.9	60.3	40.1	29.2	19.1
Cetane index ^{b)}	1	20	21	27	32	34	27	33	34	35
Density, kg/m ³ ^{b)}	1	916	911	910	907	903	909	907	904	900
Viscosity, mm ² /s ^{b)}	1	4.55	4.36	3.86	4.34	4.03	4.30	4.01	3.85	4.21
Flash point, °C ^{b)}	1	-	73	71	75	74	75	75	77	76

a) Properties of the wide pyrolysis oil fraction, with gasoline fraction

b) Properties of the oil fraction, after separation of gasoline fraction (ibp. above 180 °C)

Definitely better results, better product properties were obtained using catalyst 1 (supported on alumina) than using catalyst 2 (aluminosilicate). Along with the change of the process parameters (catalyst 1) an increase in the degree of hydrogenation of olefins and desulfurisation is

observed, presented by the reduction of the bromine number to about 10 gBr₂ / 100 g and the sulfur content to 0.07 wt%. The results obtained with the catalyst 2 process were clearly less satisfactory. Along with the change of color, reduction of sulfur content and hydrogenation of olefins, an increase in the pour point of the oil fraction as well as an increase in the cetane number and a slight decrease in its viscosity are observed. It seems that this is the result of partial hydrogenation of aromatic hydrocarbons under quite stringent process conditions and olefins to the corresponding paraffin hydrocarbons. This is also confirmed by a slight reduction in the density of the obtained hydrorefining products compared to crude pyrolysis oil. There is also a slight influence of process parameters on distillation of hydrorefinates obtained. As a result of partial hydrogenolysis and hydrocracking of hydrocarbons, a slight decrease in the initial boiling temperature is observed during the process. Due to their properties, mainly sulfur content, high density and low cetane number, the oil refinery products from tire pyrolysis can be used at best as a component of fuel oils.

Table 3

Distillation data of the applied feed, pyrolysis oil and the obtained hydrorefined samples

N° Vol.%	1	2	3	4	5	6	7	8	Feed
IBP%	64	64	62	62	60	60	57	55	64
20%	174	181	179	179	184	180	178	179	183
50%	255	263	255	260	280	265	252	262	259
90%	358	320	360	356	327	335	345	354	359
FBP	358	336	361	361	324	335	345	354	352

4. CONCLUSIONS

- Application of last generation Al₂O₃ based NiMo catalyst shows higher activity in the hydrorefining process of tire derived pyrolytic oil than the SiO₂-Al₂O₃ based one.
- Increasing the process temperature increases hydrodesulfurization level of oil, i.e. lowering of sulfur content and the degree of hydrogenation of olefins which is determined by measuring the bromine number in refined oil.
- Quite satisfactory quality refined oils can be obtained using alumina based NiMo catalyst and temperature process at least 360 °C.
- Hydrogenation of olefins in the hydrotreating process increases the pour point of refined hydrocarbon fraction and cetane index while its lowers density.
- The products of hydroprocessing of oil fraction from tire pyrolysis is rather not suitable for use as diesel fuel component but it can be used as a component of heating oils or as a special fuel (alternative).

References:

- [1] Martinez JD, Puy N, Murillo R, Garcia T, Navarro MV, Mastral AM. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013; 23:179–213.
- [2] Debek C, Walendziewski J., *Fuel*, 2015, 159, 659-665.

Acknowledgments

Study was financed from funds for The National Centre for Research and Development, Biostrateg 2 and 3 project

REMOVAL OF METHANE FROM VENTILATION AIR STREAMS

Rafal Luzny, Marek Kulazynski, Jerzy Walendziewski

*Wroclaw University of Science and Technology, Faculty of Chemistry, Gdanska str. 7/9,
50-344 Wroclaw, jerzy.walendziewski@pwr.edu.pl*

Several possibilities of removing methane from ventilation streams are presented, depending on its concentration in the stream. In the case of small concentrations of methane and the presence of other contaminants, e.g. hydrogen sulphide or ammonia in the ventilation air from the pig house, a sufficiently effective method of their removal is adsorption on carbon sorbents. The simulation of the methane absorption process in paraffinic solvents in the ChemCad program has shown that at such low concentrations, around 100 ppm or even less, this process occurs with little efficiency. Ventilation air can also be used to burn solid fuels or, for example, biogas produced in the neighbourhood of a pig house. In the case of ventilation air from hard coal mines, if the methane content reaches 1%, catalytic combustion can be successfully applied and at least partially recover combustion energy.

Keywords: absorption, adsorption, combustion, methane, odours

1. INTRODUCTION

The methane content in the ventilation air from pig farms from pig farms is usually less than 100 ppm, in the ventilation air the mine reaches 1%. In the air removed from the pig house, its content depends to a large extent on the type of farm, cattle, swine, ventilation efficiency and its control, etc. The ventilation air usually contains small amounts of methane (50 ppm) and hydrogen sulphide (up to 5 ppm). In both cases, methane and other associated pollutants are directed to the atmosphere contributing to the greenhouse effect. Potentially, methane can be removed from the ventilation air using several methods:

1. by adsorption on sorbents, the best sorbent for this task is activated carbon,
2. by absorption in organic solvents of a paraffinic nature, good methane solvents,
3. by burning fuels and gaseous streams in the ventilation air, e.g. biogas combustion,
4. by biological conversion of farmland contaminants including methane on appropriate biological beds,
5. by oxidation of methane and other pollutants by photocatalytic methods.

The object of interest in this presentation are only the first three methods, although the two remaining ones, especially the biological conversion of pollutants in the ventilation gases and methane removal, are gaining more and more application.

2. EXPERIMENTAL

In the presented research studies typical apparatus for sorption and desorption of methane and hydrogen sulphide in laboratory conditions were applied. In the case of absorption and combustion of methane studies, chemical process simulation software called ChemCad was used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

A. Adsorption of methane on sorbents

Active carbons adsorb both methane and hydrogen sulphide (Table 1). As can be seen from the above data, 1 kg of sorbent can adsorb over 20 g of methane and up to 30 g of CH₄ + H₂S. The greater part of the methane is adsorbed irreversibly and only about 5 g of methane with 1 kg of carbon are desorbed in a vacuum. In the case of sorbent regeneration by thermal methods, almost the entire amount of methane can be desorbed, i.e. over 20 g / kg. Assuming a volume of filtered exhausted air 1000 m³/h, methane content in the air of 50 ppm, mass of sorbent in the

adsorber 500 kg and total sorption of methane on the sorbent, the sorption capacity of methane will be exhausted after about 2 months. Methane can be desorbed in regeneration cycle by heating the adsorption bed. Spent active carbons can be sent to regeneration or simply to utilization by combustion.

Table 1

Comparison of sorption and desorption of methane on two selected activated carbons.

Sorbent	CH ₄ [g/kg]			CH ₄ +H ₂ S [g/kg]		
	ad.	des.	ad./des.	ad.	des.	ad./des.
	$a_{ad,760}$	$a_{des,0}$	$a_{ad,760}-a_{des,0}$	$a_{ad,700}$	$a_{des,0}$	$a_{ad,700}-a_{des,0}$
	1	2	3	4	5	6
OK900-1	22,4	4,32	18,08	30,64	10,08	20,56
OK900-2	26	7,07	18,93	36,64	13,06	23,56

The sorption capacity of carbon sorbents is slightly higher when, in addition to methane, a small amount of hydrogen sulphide in the ventilation air is sorbed (about 5 ppm). The advantage of this solution is the removal from the ventilation air not only of methane but also of hydrogen sulphide and odours.

B. Methane absorption in paraffin organic solvents, petroleum oil fractions

A simulation diagram of methane absorption in paraffinic oil stream is given in Fig. 1. The aim of the process is the absorption of methane from the ventilation air and desorption it into a stream of e.g. biogas.

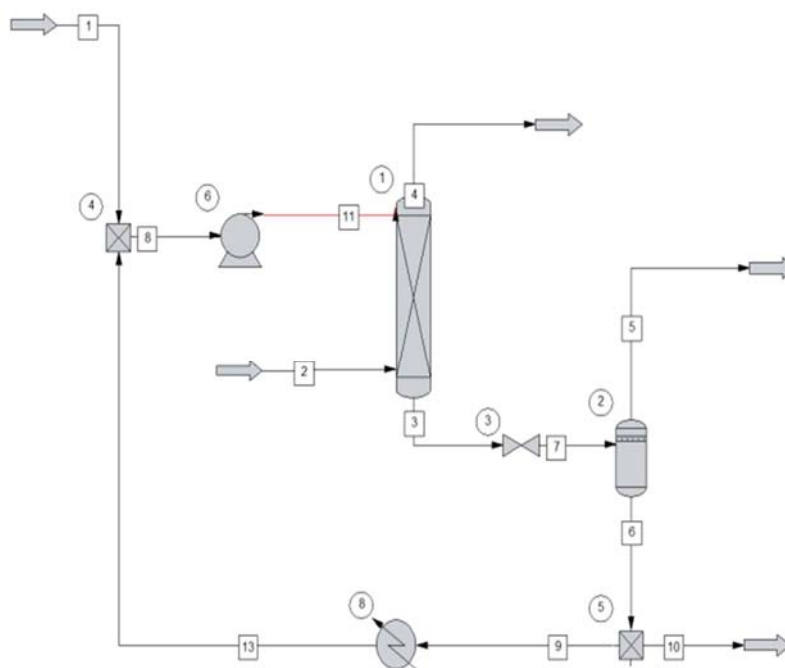


Fig. 1. Simulation scheme of methane absorption in the absorbing paraffin oil in the ChemCad program.

In the methane absorption system, sorption and desorption column 1 and 2, the absorption oil is circulated to absorb methane from the air stream 2 (1000 m³/h) flowing from the bottom of the column 1 in counter current to the oil flowing down from the top of the column (fresh oil stream 1 and recirculation stream 13, 100-200 kg in circulation). The methane-free air stream 4 is directed

to the atmosphere. The methane containing oil stream 3 is directed to the desorption column 2 in which, after heating to 70 ° C, the methane is desorbed (5) and the oil is recycled as stream 9 and after cooling in cooler 8 as stream 13 to the sorption column 1 by a mixer 4. These are the assumptions. The simulation however shows that the content of methane in the ventilation air (50 ppm) is too small for its effective absorption in oil. As a result, the methane content in the methane-treated stream is much higher than that of oil.

C. The use of ventilation air for fuel combustion

The simulation diagram of biogas combustion with ventilation air is shown in Fig. 2.

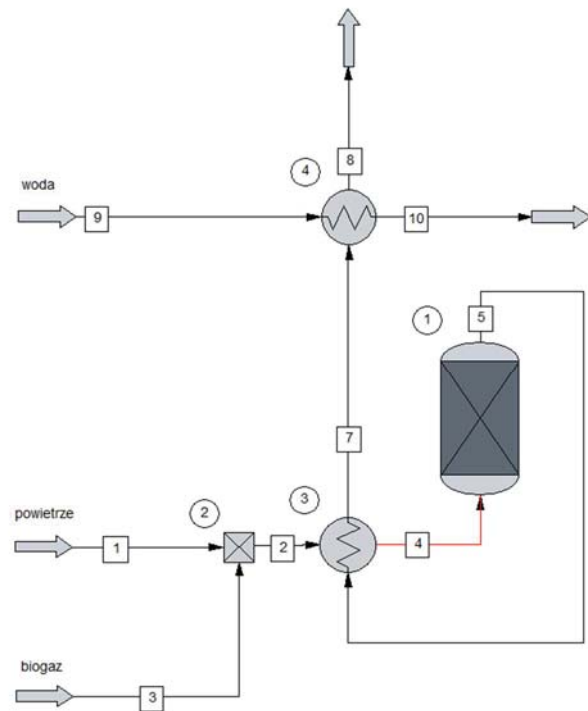


Fig. 2. Simulation diagram of biogas combustion in the ventilation air from the pig house

The ventilation air (1) containing methane is mixed with the biogas (3) in the mixer 2 and heated in the exchanger 3 to 350°C and then flows into the reactor 1 where catalytic burning of methane takes place. It was assumed that combustion of methane is complete and the heat losses to the environment are insignificant (adiabatic system). The flue gases from reactor 1 as (5) at 481°C first heat the stream 2 in the heat exchanger 3 entering the combustion reactor to 350° C and then heat the water in the heat exchanger 4. The mass balance of gas and water streams is shown in Table 2.

Table 2

Composition and properties of the most important streams combustion system

Properties	Stream, composition [kmols]							
	1	3	4	5	7	8	9	10
Temperature, °C	20	20	350	481.7	160.3	90	20	42.37
CO ₂	0	0.1517	0.1517	0.384	0.384	0.384	0	0
CH ₄	0.0045	0.2275	0.232	0	0	0	0	0
N ₂	35.242	0	35.242	35.242	35.242	35.242	0	0
O ₂	9.369	0	9.369	8.905	8.905	8.905	0	0
H ₂ O	0	0	0	0.464	0.464	0.464	55.51	55.51

The temperature of preheated water depends on its mass directed to the exchanger. With a water flow of 1 m³/h, it can only be heated to a temperature of more than 42 °C. This indicates that only small amount of heat to be used due to the relatively large mass of exhaust gas emitted from the reactor's boiler (a large excess of air). The disadvantage of the solution is that the ventilation air from the pig house next to methane contains small amounts of impurities such as H₂S and NH₃ which are burned in the reactor in to sulphur and nitrogen oxides. The large excess of air in relation to the stoichiometry of methane combustion causes a large volume of exhaust gases with quite high temperature (90 °C or even higher) which causes considerable losses energy. The advantage of this solution is that at the same time there are incinerated traces of chemical compounds in the ventilation air called odours.

D. Combustion of methane in the ventilation air from the mine

Methane in the ventilation air from mines can be burned catalytically provided that its content is higher than 0.5 mole%, and the amount of energy obtained during combustion is sufficient to warm up the ventilation air entering the reactor to the temperature at which combustion can take place. Table 3 summarizes the simulation results for methane combustion in ventilation air at a concentration of 1% mol., flow rate 1000 m³/h. The technological scheme of this process is similar to that shown in Fig. 2, except that it does not include a stream of biogas 3 and a mixer 2. These elements do not appear in the scheme of methane combustion in the mine ventilation air. The table below shows the mass balance of the process in which the stream numbers correspond to the number of streams in Fig. 2 Similarly as before, it was assumed that the combustion of methane is total, the ventilation air entering the reactor heated with flue gases up to the temperature of 350 °C and that the heat of exhaust gases flowing to the exchanger 4 to heat the water stream with a flow rate of 1 m³/h. The exhaust temperature at the outlet of the final exchanger 4 is only 90 °C and the water can be heated to 82.5 °C.

Table 3

Balance sheet of the methane combustion process, 1 mole % in 1000 m³/h

Properties	Streams, composition [kmols]						
	1 and 2	4	5	7	8	9	10
Temperature. °C	20	350	601.37	289.10	90	20	82.5
CH ₄	0.446	0.446	0	0	0	0	0
N ₂	34.800	34.800	34.800	34,80	34.800	0	0
O ₂	9.369	9.369	8.477	8.477	8.477	0	0
H ₂ O	0	0	0.892	0.892	0.892	55.51	55.51
CO ₂	0	0	0.446	0.446	0.446	0	0

5. Conclusions

1. Adsorption of methane from ventilation air on activated carbons can be an effective method of purifying it also from hydrogen sulphide and odours.
2. Methane absorption in oil fractions occurs with low efficiency.
3. The use of ventilation air for combustion of, for example, biogas allows effective removal of methane and odours of ventilation air.
4. Combustion of methane in the ventilation air with the assumption of 1% of the content allows for heat recovery for heating purposes or heating of water about 1 m³/h / to a temperature of over 80° C, assuming utilization of 1000 m³ of air per hour.

Acknowledgments

Study was financed from funds for The National Centre For Research and Development, Biostrateg 2and 3 projects.

PROPERTIES OF THE GASOLINE FRACTION OBTAINED FROM THE PYROLYSIS OF TIRES

Katarzyna Pstrowska, Marek Kułczyński, Jerzy Walendziewski

Wroclaw University of Science and Technology, Fuels Chemistry and Technology Division

Gdanska 7/9, 50-344 Wroclaw, Poland

e-mail: katarzyna.pstrowska@pwr.edu.pl

INTRODUCTION

Rubber pieces together with tires constitute about 6.7% of the vehicle's weight. These are necessary for the proper functioning of the car, hence their elimination is impossible. Among others, rubber pieces ensure proper flow of liquids and gases, sealing, absorbing energy through shock absorbers or suspension elements, noise reduction as well as vibrations. Waste tires do not degrade in the natural environment for over 100 years. They create waste that is environmentally harmful and should be removed or used industrially. It is estimated that approximately 1 billion of waste tires per year are arriving [1]. Left in landfills, cause numerous threats, including fire hazards. The effects of such a fire can be catastrophic for soil fertility, groundwater, flora and fauna. Uncontrolled combustion of tires can also cause the emission of significant amounts of sulfur and nitrogen oxides to the atmosphere. In the European Union, the amount of used tires increases by more than 2.5 million tons every year [1].

The European Parliament's adoption of directives: Landfill 1993/31 / EC [2], End-of-Life Vehicle 2000/53 / EC [3] was the basis for the management of used tires in the European Union. According to Directive Landfill 1999/31/EC, the storage of all used tires was prohibited in 2003, and from 2006, also disintegrated tires. The End-of-Life Vehicle Directive 2000/53/EC obliged vehicle owners to remove tires from cars before handing them over for scrap. The implementation of these provisions was aimed to increase the management of used tires. Used tires, not suitable for retreading, belong to waste, which should be properly managed in such a way that it does not pose a threat to the natural environment and man. In accordance with the embargo on the burial and storage of all used tires, as well as their components, several methods were proposed: product recycling, material recycling, pyrolysis, energy recovery [1].

The pyrolysis process is a process that involves heating whole or fragmented waste tires at a temperature of 400-700 °C without access to oxygen and other oxidizing agents. As a result of this process, gaseous, liquid and solid products are formed, which can and should be further processed to obtain more valuable products. As a result of the waste tires pyrolysis process, the following products can be obtained: solid residue 35-42%, pyrolytic oil 20-40%, 15-20% of gaseous product, 10-15% of steel [4]. The gas phase consists mainly of aliphatic hydrocarbons, hydrogen and hydrogen sulphide. The liquid phase is aromatic hydrocarbons, and the solid char residue, oxides and zinc sulphide as well as steel, when the whole tires are subjected to pyrolysis. Gas or oils obtained in the pyrolysis process, products can be used, among others, for as fuels/fuel components. After the refining process, the solid char can be used as a pigment in paint coatings, varnishes, thermoplastics, as well as in printing ink. Coatings and varnishes can be used in the automotive, marine and cable industries, as well as for covering the surface of vats used in various production processes. Soot can also be used as a filler for rubber mixtures, improving the abrasion resistance and strength of products [5].

The aim of this work was to conduct the series of waste tires pyrolysis process and analysis of the obtained liquid as a potential source of the gasoline fraction. The obtained gasoline fraction was verified in accordance with the applicable, commercial standards.

MATERIALS AND METHODS

Pyrolysis experiments were performed in laboratory scale apparatus, presented in Figure 1. Pyrolysis experiments were carried out in a fixed bed reactor up to the final temperature of 500 °C. In the typical experiment, 100 g of the waste tires grains of fragmentation below 5 mm was loaded to the batch reactor and then the reactor temperature was increased at the steady rate of 5 °C/min till desired final temperature was reached. At this point, the experiment was held at a constant (final) temperature for 30 minutes till the process was completed. Before the start of the experiment, the reactor was purged with argon for 15 minutes at a flow rate of 20 l/h to remove air from the apparatus system. The gaseous pyrolysis products were flowing through a water condenser, where they were condensed and cooled in a water jacket and next in a cold trap maintained at temperature ~ -5 °C. Oil fraction were additionally dried over molecular sieves 4A. The hermetically closed glass bottles with oils were stored at reduced temperature (~ 3-5 °C). Pyrolysis process was carried out 15 times to determine the products yield along with deviations under the established process conditions.

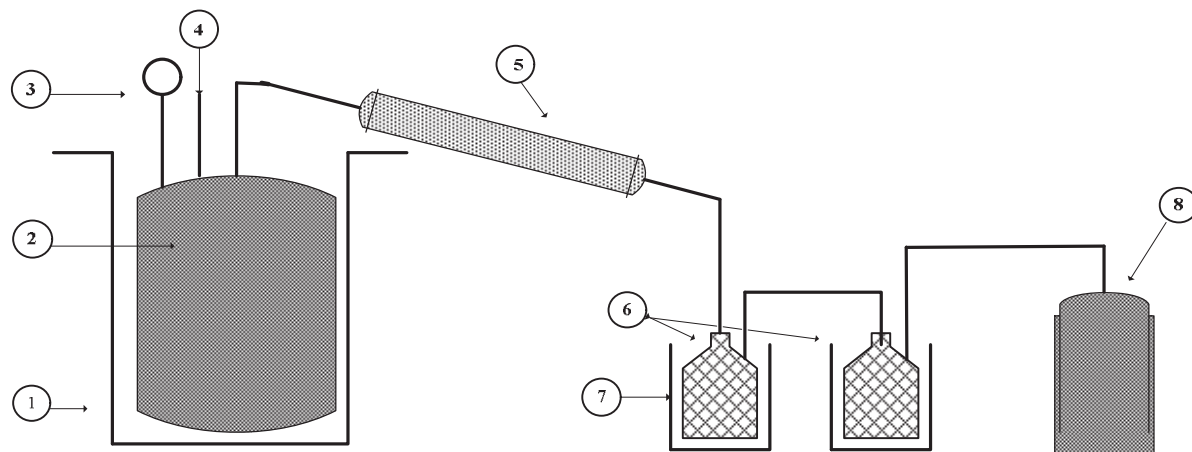


Fig. 1. Pyrolysis process setup.

1 – electric furnace, 2-reactor, 3- manometer, 4- thermocouple, 5-cooler, 6-liquid receivers, 7-cooling mixture, 8-gas receiver

The obtained pyrolysis oil fraction was divided into fuel fractions by atmospheric distillation: gasoline fraction boiling up to the temperature of 210 °C and diesel oil fraction boiling in the range of the temperature 210-360 °C. The above mentioned collected fractions were stored in hermetically closed glass bottles under reduced temperature (~ 3-5 °C). In order to analyze the basic properties of the gasoline fraction as a potential fuel, the obtained liquid was analyzed with the applicable standards for commercial gasoline (PN-EN 228:2012: „Fuel for motor vehicles. Unleaded gasoline. Requirements and test methods”).

RESULTS

The yield of the pyrolysis products along with the deviations obtained during the 15-fold process was collected in the Table 1. It can be noticed, that the process is repeatable, and the oil yield is comparable to the one obtained by other authors [6, 7].

Table 1

. Waste tires pyrolysis – products yield

	Yield, mas. %	Deviation, %
Pyrolysis oil	48.93	1.1
Solid char	40.86	2.2
Gaseous products	10.21	2.2

The efficiency of the pyrolysis oil distillation process was analyzed three times. Gasoline fraction was obtained with the efficiency of 63.4 vol. %, fuel oil fraction was obtained with the efficiency of 25.2 vol. %. The remaining part of the liquid did not distill under established atmospheric distillation conditions (up to the temperature of 360 °C, atmospheric pressure).

The determined characteristics of the gasoline fraction are summarized in Table 2. Selected properties were compared with the commercial gasoline requirements.

Table 2

Properties of the gasoline fraction obtained from the waste tires pyrolysis oil

No.	Parameter	Standard	Unit	Result	Requirements of PN-EN 228:2012
1	Colour	Visual assessment	-	dark brown	clear transparent
2	Sulfur content	PN-EN 24260:2002	mg/kg	4200	max. 10
3	Chlorine content	PN-EN 24260:2002	mg/kg	17	-
4	Density at 15°C	PN-EN ISO 12185:2002	kg/m ³	874	720-775
5	Water content	IEC 60814:1997	mg/kg	900	-
6	Freezing point	PN-ISO 3015:199	°C	<60	-
7	Vapor pressure	EN 13016-1:2007	kPa	11	min. 45
8	Bromine number	PN-68 C-04520	gBr ₂ /100g	88.1	-
9	Heat of combustion	PN-81 G-04513	MJ/kg	46.1	-
10	Determination of hydrocabons content with FIA method	PN-EN 228:2012	% V/V	Parafins: 28.9 Olefins: 62.5 Aromatics: 8.6	Parafins: n/a Olefins: max. 18 Aromatics: max. 35

The analysis of the data summarized in Table 2 allows to conclude that the obtained gasoline fraction cannot be used directly as a commercial fuel.

The obtained fuel fraction is characterized by a very high value of the bromine number (88.1 gBr₂/100g), demonstrating a high content of olefins. High olefins content was also confirmed by Fluorescent Indicator Adsorption (FIA) analysis (62.5 %V/V) The presence of the above-mentioned compounds may negatively affect the processes storage. Olefins are characterized by low thermal stability, therefore tend to form resins and deposits in the intake system of the engine, which affects its performance and exhaust purity. A significant reduction in their content is therefore necessary before commercial application of pyrolysis oil as a fuel.

The vapor pressure is an important characteristic of gasoline due to the performance and emission of the spark-ignition engine, it should be adjusted seasonally, depending on the prevailing temperatures. A low value of the vapor pressure (11 kPa) prevents the proper operation of the engine. Another, important factor is water and chlorine content. Both influencing corrosivity of the liquid. Water content influences also high density of the product. Sulfur content needs to be reduced due to the sulfur oxides formed in the fuel combustion process (environmental issue).

In order to improve the quality of the pyrolytic oil and/or the obtained fuel fractions, the obtained liquids should be subjected to refining processes, eg. hydrotreating. Properly selected hydrotreatment parameters (process parameters and the catalyst) will hydrogenate unsaturated hydrocarbons and remove sulfur from the liquid. Before refining process, water should be removed to prevent catalyst poisoning.

CONCLUSIONS

In the pyrolysis of waste tires, significant amount of the liquid product, up to 49 mass %, can be obtained. Liquid separation in the atmospheric distillation process allows the gasoline fraction production with the yield of ca. 63.4 vol. %. Despite the large amount of liquid product obtained and the attractiveness of the raw material, which are waste tires, the properties of the gasoline fraction significantly differ from the commercial requirements for gasoline. The drying process and hydrorefining for strong reduction of unsaturated hydrocarbons content and sulfur amount reduction is necessary for improving the fuel-properties of the liquid.

Acknowledgments: This work was financed by statutory activity subsidy from the Polish Ministry of Science and Higher Education for the Faculty of Chemistry of Wrocław University of Science and Technology (project no. 0401/0197/17).

References:

- [1] Machin E.B., Pedroso D.T., de Carvalho J.A.Jr.: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 68, 306-315.
- [2] Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste.
- [3] The End of Life Vehicles (ELV) Directive (2000/53/EC) came into force on 21 October 2000.
- [4] Oprzędkiewicz J., Stolarski B., *Technologia i systemy recyklingu w Polsce*, WNT, Warszawa 2003, 65-79.
- [5] Parasiewicz W., Pyskło L., Magryta J., *Recykling zużytych opon samochodowych*. Instytut Przemysłu Gumowego „STOMIL”, Piastów 2005. Rozdz. I
- [6] Parthasarath P., Choi H.S., Park H.C., Hwang J.G., Yoo H.S., Lee B-K, Upadhyay M.: *Korean J. Chem. Eng.*, 2016 33(8), 2268-2286.
- [7] Kumaravel S.T., Murugesan A., Kumaravel A.: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016, 60, 1678-1685.

ACTIVATED CARBON AS A SUPPORT FOR BASE CATALYST IN THE TRANSESTERIFICATION REACTION OF VARIOUS VEGETABLE OILS

*Beata Narowska^{a, *}, Marek Kulażyński^{a, b}, Marcin Łukaszewicz^c*

^a *Wroclaw University of Science and Technology, Faculty of Chemistry, Gdańska Str. 7/9, 50-344
Wroclaw, Poland, beata.narowska@pwr.edu.pl*

^b *Wroclaw University of Science and Technology, Faculty of Chemistry, Gdańska Str. 7/9, 50-344
Wroclaw, Poland, marek.kulazynski@pwr.edu.pl*

^c *University of Wroclaw, Faculty of Biotechnology, Fryderyka Joliot-Curie Str. 14 a, 50-383
Wroclaw, Poland, marcin.lukaszewicz@uni.wroc.pl*

**Beata Narowska, Tel.: +48 22 320 6504, E-mail address: beata.narowska@pwr.edu.pl, postal
address: Wroclaw University of Science and Technology, Faculty of Chemistry, Gdańska Str. 7/9,
50-344 Wroclaw, Poland*

Several types of vegetable oils (rapeseed, sunflower, corn) are used as source of triglycerides for the preparation of biodiesel. Homogeneous alkaline catalyst, that has several drawbacks, are usually used in the conventional chemical transesterification. To eliminate homogeneous process problems, heterogeneous basic catalysts was used in methanolysis of vegetable oils. Activated carbon was prepared from beech tree-wood and used as support for KOH catalyst. Biodiesel production process was carried out at constant temperature 60 °C, reaction time 1 – 4 h, and 0.5% - 1.5% active phase of catalyst and 2 molar equivalents of methanol (based on feedstock fatty acids). The influence of parameters on the biodiesel yield at varied condition was studied. The catalyst showed good performance within a high yield of methyl esters (approximately 80%) and separation of the catalyst from the liquid mixture is easy.

Keywords: biodiesel, activated carbon, vegetable oils, transesterifications, heterogeneous basic catalyst

SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTION AS A METHOD OF SURFACTIN SEPARATION AFTER BIOSYNTHESIS

Hanna Faltynowicz¹, Paweł Jajor², Jan Kaczmarczyk¹, Marek Kulażyński¹,
Marcin Łukaszewicz²

¹ Department of Chemistry and Technology of Fuels, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław, hanna.faltynowicz@pwr.edu.pl, jan.kaczmarczyk@pwr.edu.pl, marek.kulazynski@pwr.edu.pl

² Biotransformation Department, Faculty of Biotechnology, University of Wrocław, ul. Fryderyka Joliot-Curie 14a, 50-383 Wrocław, jajor.p@gmail.com, marcin.lukaszewicz@uwr.edu.pl

Biosurfactants are surface active compounds, which are produced by microorganisms or are obtained by biotransformation. Surfactin (Fig.) is cyclic biosurfactant secreted by various strains of *Bacillus subtilis*. It is one of the most studied and well characterized biosurfactant [1].

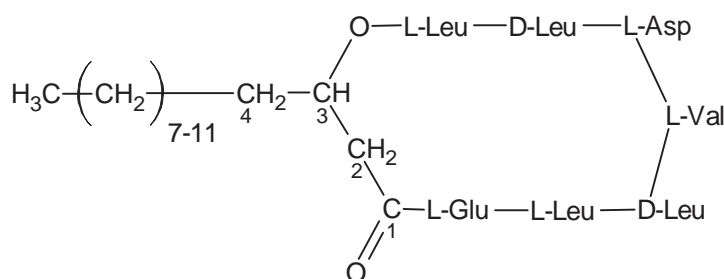


Fig. 1 Surfactin molecule.

When compared to synthetic surfactants, biosurfactants exhibit numerous advantages such as biodegradability, low toxicity, and tolerance of extreme conditions of pH, temperature, and salinity [2]. Due to these features they can potentially replace synthetic surfactants in many industries, such as cosmetics, agricultures, detergents, and food. The most numerous patents concern their utilization in a petroleum industry (33%), where they are used to facilitate transportation of viscous hydrocarbons and for crude oil extraction from reservoirs [3]. Despite these benefits, their industrial scale production is hindered by low manufacturing output and expensive downstream processing [2].

We propose downstream method for separation and purification of surfactin after solid state fermentation which utilizes supercritical fluid extraction (SFE). Another method we proposed is supercritical fluid desorption of surfactin from activated carbon. Adsorption on activated carbon has been examined as a potential method for recovery of surfactin from liquid fermentation broth [4–7]. Only organic solvent desorption of surfactin from activated carbon has been proposed so far [5]. Supercritical fluids are excellent solvents due to density and dissolving ability such as liquid solvents and diffusivity, viscosity and penetration ability such as gases [8]. Extraction yields depends not only on type of supercritical fluid, but also on temperature, pressure and time of extraction. As supercritical fluids can serve aliphatic hydrocarbons, such as propane, pentane or hexane, aromatic hydrocarbons, such as toluene, and alcohols, such as methanol, ethanol or 2-propanol. The most interesting supercritical fluid is carbon dioxide, because it has numerous advantages: it is cheap, nontoxic and easy accessible [9]. Moreover, it has low critical temperature and pressure of 31.1°C and 73.8 bar, respectively. Its main disadvantage is that it is nonpolar and

thus weekly dissolves polar compounds. To overcome this problem, polar cosolvents, such as methanol or ethanol are added.

Supercritical CO₂ extractions of surfactin adsorbed on activated carbon and produced by *Bacillus subtilis* natto KB1 strain grown on rapeseed cake have been conducted on a semi-automatic Waters MV-10 ASFE System for SFE. Effect of various parameters on desorption yield have been evaluated: temperature and pressure of extraction, as well as type and mole fraction of cosolvent. Surfactin extraction yield has been assessed based on HPLC-UV analysis of solutions.

We found that no surfactin extraction occurs when pure CO₂ is used, both from activated carbon and from rapeseed cake. The probable cause is nonpolar nature of CO₂. Therefore we added polar cosolvents to supercritical fluid: methanol and ethanol. It turned out that both of them significantly improve extraction yield of surfactin from activated carbon (Fig. 2a). Extraction of fermented rapeseed cakes lead to release of numerous compounds with similar retention time as surfactin, thus making quantitative analysis of surfactin impossible. Effect of extraction conditions on surfactin yield have been checked only for activated carbon. We observed decrease of surfactin quantity desorbed from 1g of activated carbon with increase of the extraction process temperature in the range of 40-60°C (Fig. 2b). Methanol and ethanol have similar critical pressure as CO₂ (81 and 63 bar) but significantly higher critical temperature (239.85 and 240.85°C). Critical temperature of CO₂ and methanol/ethanol mixture is higher than for pure CO₂, and is 41.5°C ($x_{alc} = 0.05$), 52°C ($x_{alc} = 0.1$) and 62°C ($x_{alc} = 0.15$). Thus, we can notice that extraction yield is better in subcritical region, *i.e.* just below critical point ($T = 40$ and 50°C), than in supercritical ($T = 60^\circ\text{C}$) (Fig. 2b). We performed extractions in 3 cycles, each for 20 minutes. Regardless of extraction temperature, 83-85% of total extracted surfactin has been recovered in first cycle (Fig. 2b).

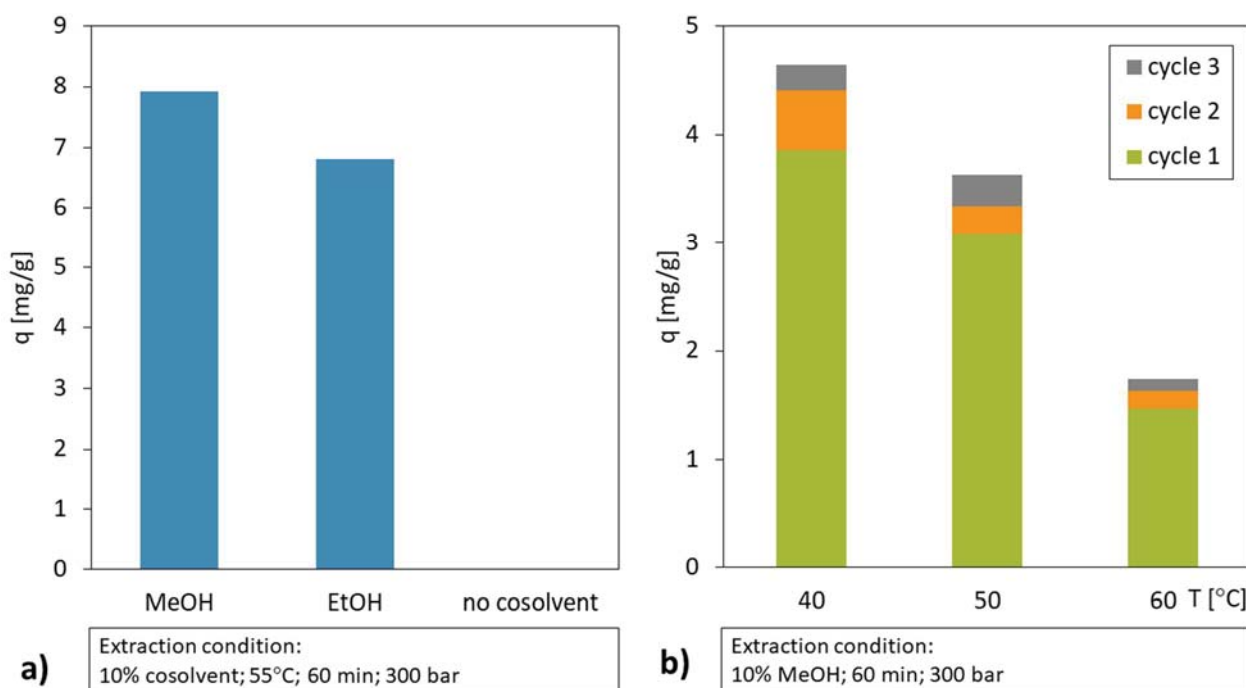


Fig. 2 Supercritical CO₂ extraction yield of surfactin from activated carbon: a) effect of cosolvent type; b) effect of extraction temperature.

More pronounced effect than temperature on surfactin desorption yield, had mole fraction of cosolvent as indicated by predominant horizontal arrangement of zones in Fig. 2a. Surfactin desorption increased with mole fraction of cosolvent. Extraction at 100 bar was almost as high as at 300 bar, but at 200 bar we observed unexpected decrease of extraction yield (Fig. 2b). The highest amount of surfactin (16.1 mg/g) has been desorbed at 300 bar, when ethanol has been employed as cosolvent ($x_{alc} = 0.15$), temperature was 55°C, and time 60 min.

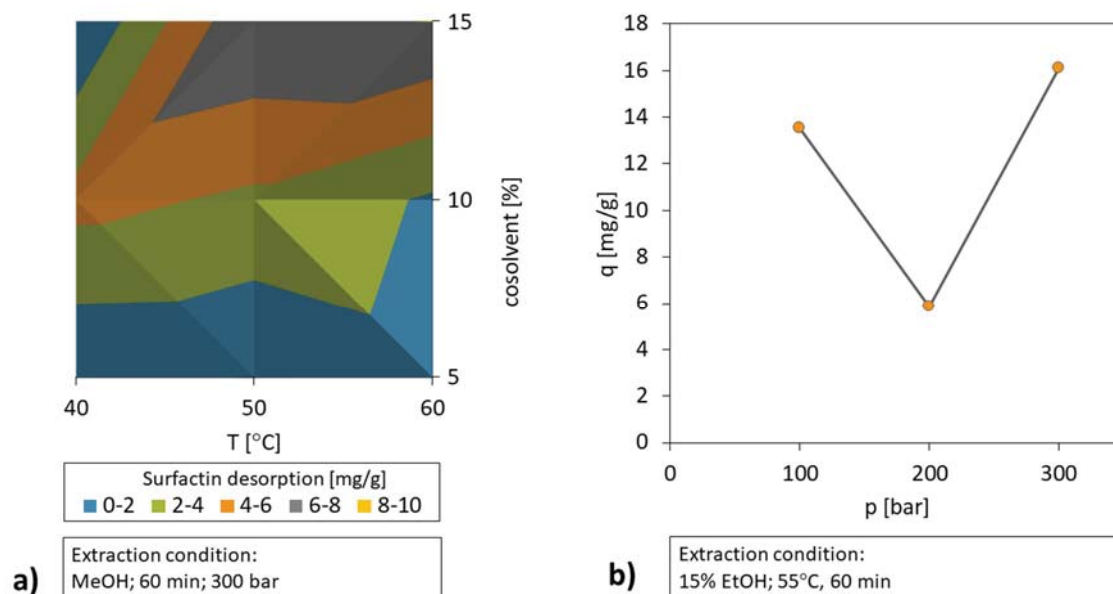


Fig. 3 Supercritical CO₂ extraction yield of surfactin from activated carbon: a) combined effect of extraction temperature and mole fraction of cosolvent; b) effect of extraction pressure.

Supercritical CO₂ extraction is suitable method for surfactin extraction after biosynthesis from rapeseed cake or desorption from activated carbon only if polar cosolvent, such as methanol or ethanol, has been employed.

Acknowledgments: The work was supported by The Leading National Research Center (KNOW) of the Wrocław Center of Biotechnology for years 2014-2018, and by POIR.01.01.02-00-0128/16 program.

References:

- [1] Jajor, P., Piłakowska-Pietras, D., Krasowska, A., Łukaszewicz, M., Surfactin analogues produced by *Bacillus subtilis* strains grown on rapeseed cake. *J. Mol. Struct.* 2016, 1126, 141–146.
- [2] Reis, R.S., Pacheco, G.J., Pereira, A.G., Freire, D.M.G., in: *Biodegrad. - Life Sci.*, InTech, 2013, pp. 31–61.
- [3] Shete, A.M., Wadhawa, G., Banat, I.M., Chopade, B.A., Mapping of patents on bioemulsifier and biosurfactant: A review. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. 2006, 65, 91–115.
- [4] Carmen dos Santos Mendes de Oliveira, A., da Silva Bezerra, M., de Araujo Padilha, C.E., Melchuna, A.M., et al., Recovery of Rhamnolipids Produced by *Pseudomonas aeruginosa* Using Acidic Precipitation, Extraction, and Adsorption on Activated Carbon. *Sep. Sci. Technol.* 2013, 48, 2852–2859.
- [5] Dubey, K. V., Juwarkar, A.A., Singh, S.K., Adsorption-Desorption Process Using Wood-Based Activated Carbon for Recovery of Biosurfactant from Fermented Distillery Wastewater. *Biotechnol. Prog.* 2008, 21, 860–867.
- [6] Montastruc, L., Liu, T., Gancel, F., Zhao, L., Nikov, I., Integrated process for production of surfactin. *Biochem. Eng. J.* 2008, 38, 349–354.
- [7] Liu, T., Montastruc, L., Gancel, F., Zhao, L., Nikov, I., Integrated process for production of surfactin. *Biochem. Eng. J.* 2007, 35, 333–340.
- [8] Martin, A., Cocero, M.J., in: *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA 2016, pp. 1–28.
- [9] Kulazynski, M., Stolarski, M., Faltynowicz, H., Narowska, B., et al., Supercritical fluid extraction of vegetable materials. *Chem. Chem. Technol.* 2016, 10, 637–643.

INFLUENCE OF SULFUR ADDITION ON THE RUTILIZATION PROCESS AND TiO₂ PHOTO-OXIDIZING PROPERTIES

Katarzyna Pstrowska

*Wroclaw University of Science and Technology, Fuels Chemistry and Technology Division
Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland
e-mail: katarzyna.pstrowska@pwr.edu.pl*

INTRODUCTION

Population growth and excessive consumption of goods generate significant amount of waste. In recent years, the interest of researchers in the search for more efficient methods of reducing environmentally harmful waste has increased. Much attention is devoted to photocatalytic methods due to the possibility of efficiently conducting the process in conditions of atmospheric pressure and room temperature.

Titanium dioxide is of great interest to scientific teams. It is related to the unique properties of this material, thanks to which it can be used in various branches of industry. Due to high photocatalytic activity, this catalyst is widely used in water and air purification processes. The factor limiting the use of photocatalytic methods in the industrial processes of removing environmental pollution is the high energy consumption when using UV lamps as a light source and insufficient stability. Modification of the semiconductor structure by introducing an inorganic element brings many benefits that improve photocatalyst activity. Due to the width of the energy gap between the valence band and the conductivity band in the titanium dioxide molecule, excitation of TiO₂ is possible as a result of irradiation of the sample with UV radiation. The doping process is an effective method that increases the photocatalytic activity of the modified titanium dioxide in the visible light range. Among the non-metals that improve the photocatalytic activity of titanium dioxide in the visible spectrum, sulfur, nitrogen and carbon are the most commonly used. Cationic doping involves the introduction of cations of a foreign chemical element in place of the titanium atoms. On the other hand, anionic dopants replace oxygen atoms in the TiO₂ crystal structure. Both, type and quantity of the dopant, strongly influences catalysts properties and photoactivity.

The aim of this work was to determine the influence of sulfur doping on TiO₂ catalyst activity in salicylic acid photodegradation processes. The synthesis of TiO₂ materials was performed with the sol-gel method. The assumed proportions of sulfur in the obtained catalysts were 0%, 1% and 3 mas. %. The calcination process was carried out at three temperatures: 450, 600 and 750 °C to determine the influence of sulfur content on the rutilization process of TiO₂.

MATERIALS AND METHODS

Photocatalysts synthesis was performed with the use of sol-gel method. Schematic diagram of the process is presented in Fig. 1a. The series of 9 catalysts was analyzed for crystalline structure with the use of XRD - Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer fitted with 2 kW X-ray tube operated at 40kV and 30 mA (CuK α , $\lambda=0.1542$ nm). The pH at which the catalyst surface charge takes a zero value (pH_{PZC}) was determined according to the method described by Moreno-Castilla et.al. [1]. In order to determine textural properties of the obtained catalysts, the nitrogen adsorption at 77 K was measured using Quantachrome Autosorb 1-C. Before the analysis all samples were outgassed at 423 K for 4 hrs under high vacuum (3.75*10⁻³ Torr). The specific surface area (S_{BET}) was calculated by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. Total pore volume (V_{TOT}) was derived from the amount of nitrogen vapor adsorbed at a relative pressure

close to unity, by assumption that the pores were then filled with liquid adsorbate. Average pore diameter (ADP) was obtained from total pore volume and BET surface area assuming cylindrical pore geometry.

In order to measure the activity of TiO_2 catalysts doped with sulfur in photodegradation processes, 300 ml of 20 ppm salicylic acid solution and 0.3 g of the catalyst (catalyst concentration 1 g/l) were introduced into the reactor. Photodegradation was performed using the closed system with inner-irradiation-type quartz reactor, illustrated in Fig. 1b. First hour of the process was performed without light source (adsorption stage). Consecutively, the solution was illuminated for 3 hours with 450W UV-lamp for photodegradation stage. Measurements of salicylic acid concentration were determined at 295 nm wavelength by spectrophotometric method using the Hitachi 2001 spectrophotometer. Basing on the results, the photocatalytic degradation efficiency of acetylic acid was calculated by the following equation:

where:

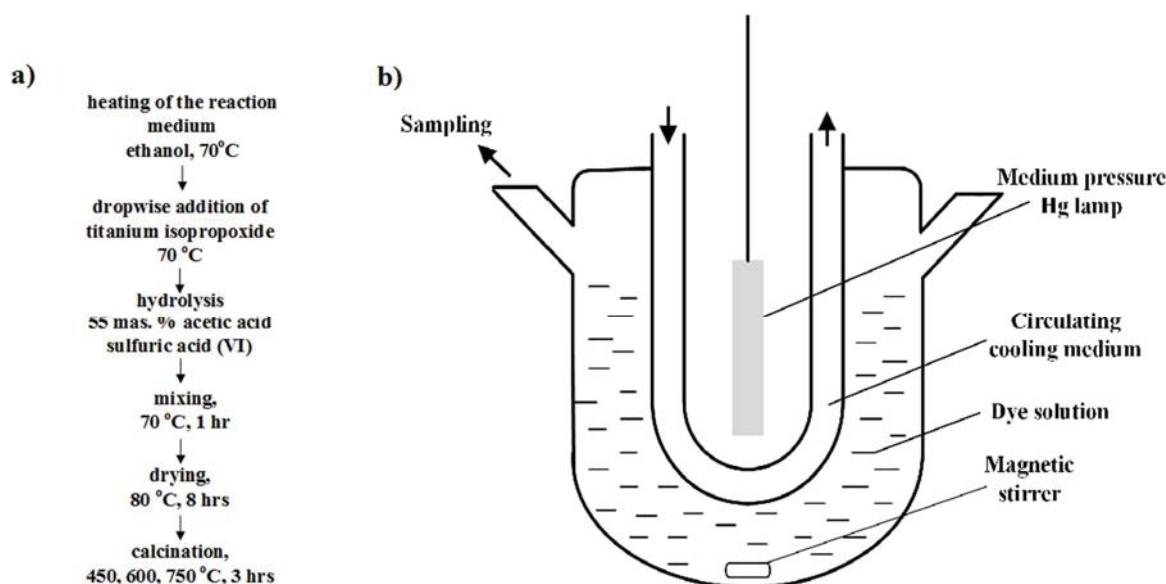


Fig. 1. a) Schematic diagram of the photocatalysts synthesis process
b) Experimental setup for photodegradation processes

RESULTS

Anatase TiO_2 is formed at lower temperatures, than rutile and undergoes one-way transformation to rutile under high temperature conditions. The tested samples confirmed the presence of rutile reflections together with increasing calcination temperature (Fig. 2.). The undoped TiO_2 calcined at 750 °C shows the presence of one crystalline form - rutile. The remaining catalysts calcined at the same temperature revealed the presence of two crystalline forms: anatase and rutile. This indicates that during calcination at 750 °C, the sulfur doping affects the rutilization process. The temperature of the calcination process significantly determines the intensity and type of reflections of the crystalline phases of the photocatalysts studied. Doping with sulfur influences delay in the rutilization process. Similar results, but at lower calcination temperatures, were observed by Agorku et. al. [2] and Ohno et. al. [3].

The results of nitrogen sorption tests (Table 1) clearly indicate that the largest specific surface area (68.7 m²/g) was determined in case of the TiO₂ doped with sulfur in an amount of 3 mas. % and calcined at the lowest applied temperature of 450 °C. The sulfur doping has a beneficial effect on the increase of the specific surface area of the catalysts in case of each applied calcination temperature. With the increase in sulfur doping, an increase in the specific surface area was observed, especially at the lowest applied calcination temperature. Much smaller BET surface increase is observed for TiO₂ catalysts obtained at 600 °C and 750 °C calcination temperature. The use of high calcination temperatures leads to agglomeration and sintering of the catalyst particles, resulting in materials with a lower values of active surface. The applied synthesis parameters did not influence significantly on the materials total pore volume. Pore structure is poorly expanded in the range of 0.04-0.19 cm³/g. Average pore diameter is high in case of all analyzed materials. Along with the process of rutilization (higher calcination temperatures), increase in the ADP up to the value of 66 nm can be observed. Taking into account the nature of the hydrolysis mixture (at the stage of synthesis), the acidity of the catalyst surfaces is justified (pH_{PZC}, Table 1).

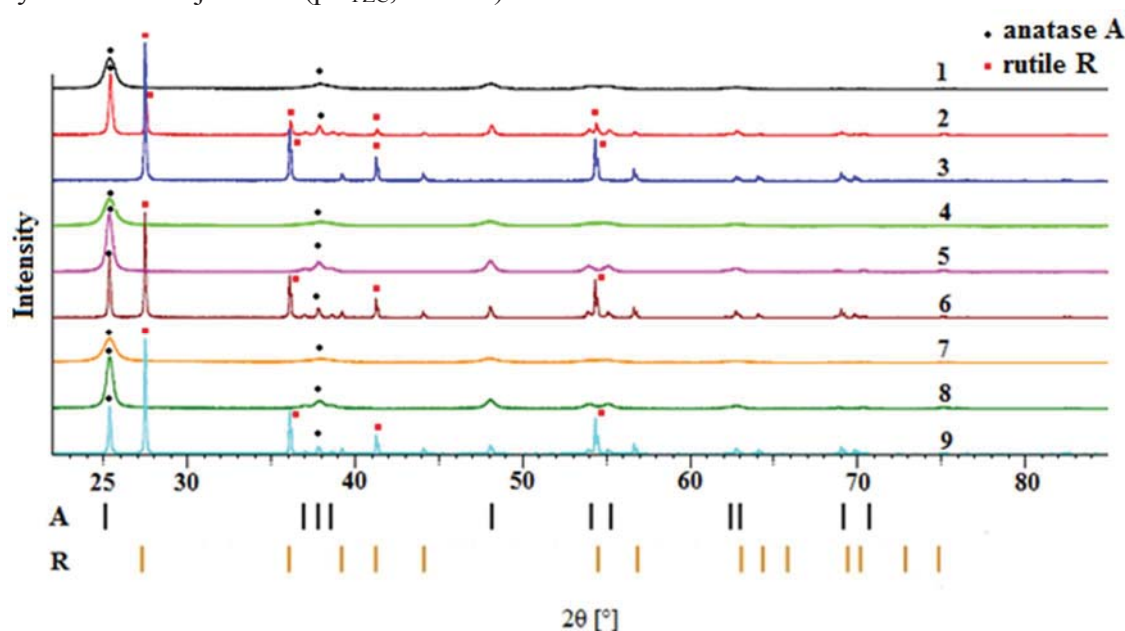


Fig. 2. XRD patterns of the TiO₂ doped with sulfur. 1: TiO₂-450, 2: TiO₂-600, 3: TiO₂-750, 4: 1%S-TiO₂-450, 5: 1%S-TiO₂-600, 6: 1%S-TiO₂-750, 7: 3%S-TiO₂-450, 8: 3%S-TiO₂-600, 9: 3%S-TiO₂-750

Table 1

Porous structure and surface characteristic of the TiO₂ doped with sulfur

Catalyst	S _{BET} , m ² /g	V _{TOT} , cm ³ /g	ADP, nm	pH _{PZC}
TiO ₂ -450	37.20	0.08	9.2	4.51
TiO ₂ -600	5.48	0.05	36.7	3.44
TiO ₂ -750	5.22	0.07	60.6	3.22
1%S-TiO ₂ -450	42.19	0.12	12.0	2.47
1%S-TiO ₂ -600	13.08	0.07	21.5	3.68
1%S-TiO ₂ -750	5.60	0.04	33.4	3.61
3%S-TiO ₂ -450	68.70	0.14	8.2	2.03
3%S-TiO ₂ -600	25.83	0.19	29.7	3.93
3%S-TiO ₂ -750	4.92	0.08	66.4	5.53

The obtained materials were submitted as catalysts to the 20 ppm salicylic acid photodegradation processes in the presence of 450 W UV lamp. The results are presented on Fig. 3. Comparing sulfur doped and non-doped TiO₂ catalysts a difference in the angle of inclination of the line formed in the course of the process can be noticed. Regardless of the amount of sulfur and calcination temperature, the course of the curve of the photodegradation process is similar to the straight line. Deactivation of the catalysts has not been observed, due to which it can be suspected that extending the exposure time to the light would increase the degree of photodegradation. The highest level of photodegradation was observed in case of 3 mass % doped TiO₂, calcinated at the temperatures of 450 and 600 °C - ca. 80 % of salicylic acid degradation. Both materials were 100% anatase phase. The course of the process, close to linear allows to assume that the further process could lead to the complete removal of the pollution. It can be clearly seen, that in case of the calcination temperature of 450 and 600 °C in all cases sulfur doping influenced improvement of the catalyst photodegradation properties. As doped as non-doped TiO₂ calcinated at 750 °C were the least active in the process. It is caused by rutile phase of titanium dioxide, which strongly reduces TiO₂ activity in the process.

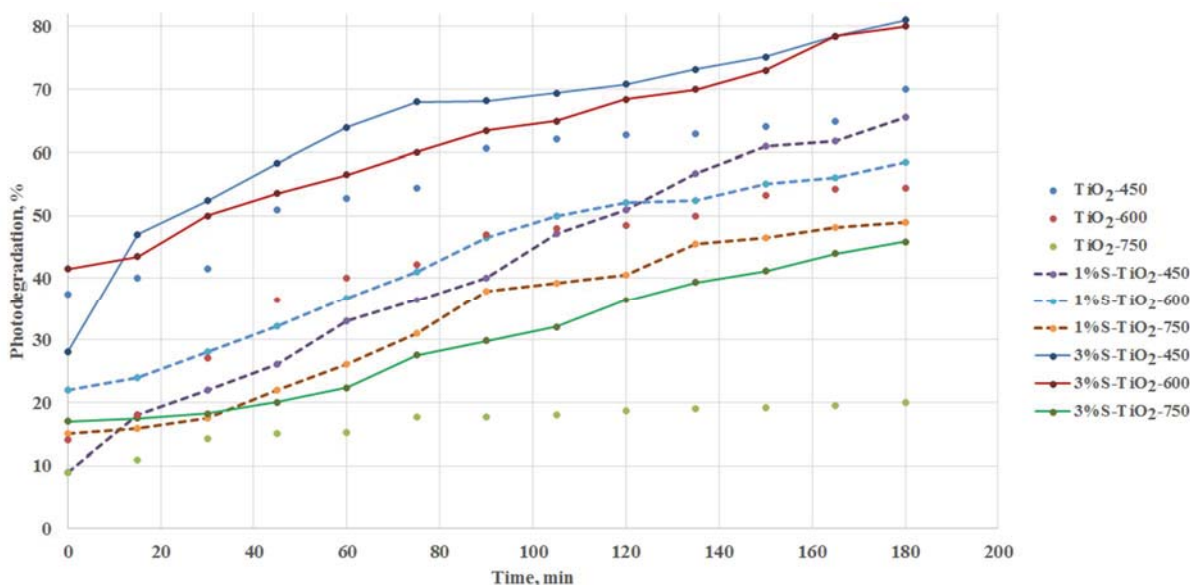


Fig. 3. Photodegradation of 20ppm salicylic acid with the use of sulfur doped TiO₂ photocatalysts

CONCLUSIONS

Titanium dioxide doping with sulfur results in the increase of the catalyst activity in the salicylic acid photooxidation. In the range of analyzed, assumed share of sulfur in the titanium dioxide structure (0%, 1%, 3% by mass), the most active catalyst is 3% containing TiO₂ catalyst obtained in the process of calcination at 450 ° and 600 °C – both 100% anatase phase. Taking into account porous structure and adsorption properties of the obtained materials, sulfur doping strongly improves materials properties as the potential catalyst for water purification processes.

Acknowledgments: This work is financed by the National Science Centre in Poland (NCN) within the Opus programme grant no. 2016/21/B/ST4/0369 and statutory activity subsidy from the Polish Ministry of Science and Higher Education for the Faculty of Chemistry of Wrocław University of Science and Technology (project no. 0401/0197/17).

References:

- [1] Moreno-Castilla C., Lopez-Ramon M.V., Carrasco-Marin F., Carbon 38, 2000, 1995-2001.
- [2] Agorku E.S., Mamba B.B., Pandey A.C., Mishra A.K., Journal of Nanomaterials, 2014, 1-11.
- [3] Ohno T, Mitsui T., Matsumura M., Chemistry Letters 32, 2003, 364-365.

HYDROGENATION OF BENZENE ON NICKEL CATALYSTS SUPPORTED ON SPHERICAL CARBON AEROGEL

Rafał Łużny, Katarzyna Pstrowska, Marek Stolarski

*Wrocław University of Science and Technology, Division of Fuel Chemistry and Technology,
Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland, e-mail: rafal.luzny@pwr.edu.pl*

Introduction

Catalysis is the one of the most important elements of the modern chemical industry. Because of that research are carried out to find out new catalysts which are characterized by better conversion, selectivity and stability than catalysts currently used. Among many other new types of catalysts, the catalysts based on carbon materials like active carbons, soot, graphite or graphitized materials attracts the attention of researchers.

The reason for this is large surface area and porosity of carbon materials which ensures good dispersion of the active phase (metal) on their surface and their natural resistance to the acidity of the environment. An additional advantage of using these materials as catalyst supports is the possibility of relatively easy recovery of metals, especially precious metals from spent catalyst, by simply burning the support and recover metal from ash. Platinum, palladium and nickel catalysts supported on carbon materials are used in many reactions, such as hydrogenation [1] or hydrogenolysis of organochlorine compounds, including polychlorinated biphenyls [2-6].

Carbon aerogels (CA) patented by Pekala in 1989 [7] are mesoporous carbon materials with numerous interesting properties, such as relatively low mass densities, high surface areas, pore volumes and electrical conductivities. These properties enable the wide possible applications of carbon aerogels which can be used as materials for catalyst supports, adsorbents, chromatographic packings, thermal insulators, electrodes for supercapacitors and rechargeable batteries or in deionization processes and gas separation [8–10].

Some researchers have paid their attention to the synthesis of carbon aerogels in form that could be easily used in industrial applications. As a result of that studies Mayer et al. have patented synthesis method of spherical carbon aerogels (SCA) which size vary from about 1 μm to about 3 mm [11]. This method has involved stirring the aqueous organic phase in mineral oil or other hydrophobic medium at elevated temperature until the dispersed organic phase has polymerized and formed non-sticky gel spheres. The obtained spheres are treated similarly to the monolithic gels (i.e. they are supercritically dried and carbonized).

In the present study activity of spherical carbon aerogel supported nickel catalyst in the hydrogenation of benzene was tested. The content of metal was vary from 2.5 to 10 % wt. Obtained activity test results for Ni/SCA catalysts were compared with hydrogenation activity of 10% wt. Ni/Al₂O₃ catalyst.

Experimental

Spherical carbon aerogel support was synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol and formaldehyde using an inverse emulsion polymerization method in presence of potassium hydroxide as polycondensation catalyst and mineral oil as suspension medium. After curing (48 h) at 65 °C and acetone supercritical drying (HTSCD method) obtained organic gel was carbonized in gravimetric apparatus at temperature 600 °C in argon atmosphere at a heating rate of 5 °C/min.

Before catalyst preparation spherical carbon aerogel (SCA) was demineralized with 5 % water solution of HCl in order to remove potassium catalyst residuum. The nickel catalysts

containing 2.5, 5.0 and 10 % wt. of Ni, were prepared using dry impregnation method in which adequate amounts of nickel (II) nitrate hexahydrate were dissolved in water volume equal to water absorbing capacity enlarged by 10%. After impregnation, catalysts were dried at 110 °C for 4 hours and calcined at 400 °C for 3 hours under argon flow (20 dm³/h).

Nitrogen adsorption at -196 °C measured by QUANTACHROME AUTOSORB 1-C was used to determine textural properties of support and catalysts..

The activity of nickel catalysts prepared on a spherical carbon aerogel and alumina was studied in the benzene hydrogenation reaction. Before the activity test, catalysts were reduced under the hydrogen flow for 4 hours at 400 °C with the heating rate 100 °C/hour and cooled down to room temperature. Hydrogenation of benzene was carried out in a fixed bed microreactor (Fig. 1) under atmospheric pressure, at: 100, 125, 150, 175 and 200 °C.. The reaction mixture was fed to the reactor from benzene saturator, thermostated at 10 °C, at a rate of 2.4 dm³/h (WHSV≈1,9h⁻¹). The composition of the reaction products was determined by gas chromatography using Hewlett-Packard HP 4890D gas chromatograph equipped with FID detector and PONA capillary column.

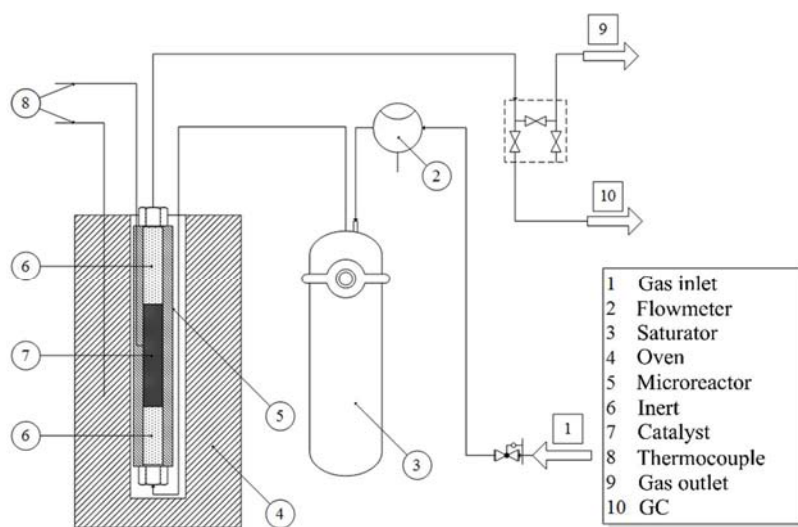


Fig. 1. Schematic of the apparatus for testing catalyst activity in the hydrogenation process.

Results and discussion

Textural properties of spherical carbon aerogel (SCA), Ni/SCA and Ni/Al₂O₃ catalysts are given in Table 1.

Table 1

Textural properties of spherical carbon aerogel (SCA), Ni/Al₂O₃ and SCA supported Ni catalysts

Sample	S _{BET} , m ² /g	V _{total} , cm ³ /g	V _{meso} , cm ³ /g	V _{micro} , cm ³ /g	APD, nm
SCA	718	1.153	0.961	0.192	6,4
2.5 Ni/SCA	650	1.075	0.907	0.168	6.6
5.0 Ni/SCA	695	1.156	0.975	0.181	6.6
10.0 Ni/SCA	700	1.204	1.018	0.186	6.7
10.0 Ni/Al ₂ O ₃	201	0.374	0.369	0.016	7.4

As one can see, both the carbon support and the nickel/SCA catalyst are the mesoporous materials characterized with large surface area in the range of 650-700 m²/g and total pore volume between 1.075 and 1.204 cm³/g. Impregnation of spherical carbon aerogel with nickel salt leads to decrease of surface area and porosity of obtained catalyst. With the increase of nickel content the

textural properties of materials are improving and in the case of 10.0 Ni/SCA are similar to the properties of support. This phenomena can be related to the interaction between nickel (II) nitrate and carbon structure of support during impregnation step and thermal treating (e.g. calcination of prepared catalyst).

The alumina supported nickel catalyst (10.0 Ni/Al₂O₃) is characterized by lower surface area (201 m²/g) and pore volume (0,374 cm³/g) than discussed above carbon supported catalysts.

The average pore diameter (APD) of all tested materials is in range 6.4–7.4 nm. Impregnation of spherical carbon aerogel by nickel salt leads to increase the APD from 6.4 nm to 6.6 nm for 2,5 and 5.0 % wt. of Ni content in catalyst, and to 6.7 nm in case of material containing 10 % wt. nickel.

All prepared catalysts shows virtually the same pore size distribution regardless the amount of metal deposited on support surface (Fig. 2).

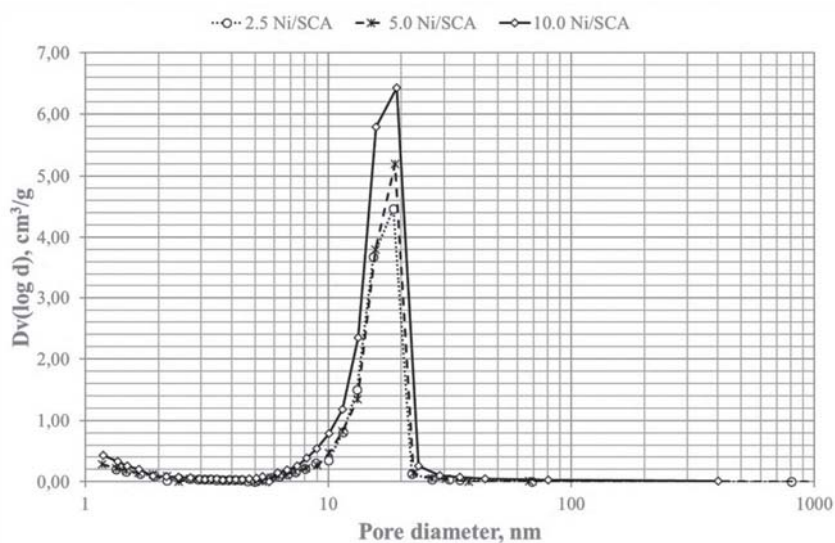


Fig. 2. Pore size distribution of spherical carbon aerogel supported nickel catalyst

The results of the activity tests of nickel catalysts in the benzene hydrogenation reaction are presented in Fig. 3.

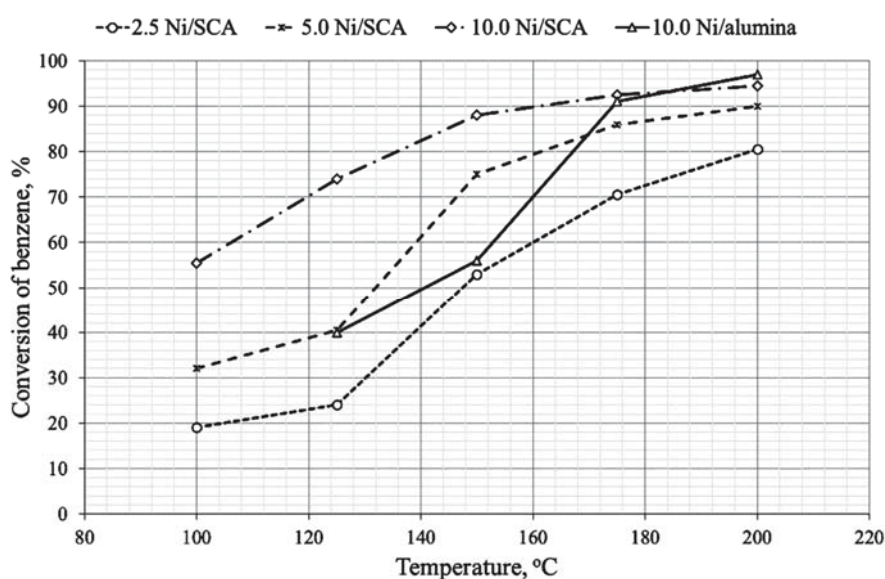


Fig. 3. Influence of the temperature on the conversion of benzene to cyclohexane over the SCA and Al₂O₃ supported nickel catalysts

One can see that there is a clear relationship between nickel content, temperature of the process and the conversion of benzene to cyclohexane. In case of spherical carbon aerogel supported catalysts activity increases with increase of metal content. Maximum conversion of benzene at 200 °C changes from 80.5%, through 90%, to 94.5% respectively for 2.5, 5.0 and 10.0 Ni/SCA. Similar relationship is observed at lower temperature. It is worth notice that at 100 °C hydrogenation of benzene reaches 55% when the SCA supported catalyst containing 10% wt. of nickel is used.

In comparison to above discussed materials Ni/alumina catalyst is characterized by slightly better maximum conversion of 97 % at 200 °C, but its performance at lower temperature (e.g. 125 and 150 °C) is similar to that of 2.5 Ni/SCA and 5.0 Ni/SCA catalysts.

When comparing results obtained by “classic” nickel/alumina catalyst and “modern” Ni/SCA catalysts one should keep in mind that because of adopted methodology actual catalyst load vary. As it was said before in all tests the same volume (1cm³) of catalyst was placed in microreactor. However, due to the differences in bulk density the masses of tested catalysts were different. In case of Ni/alumina catalyst it was 0.82 g, and in case of Ni/SCA only 0.34 g. As a result WHSV for the first catalyst is 0.8 h⁻¹, and for the latter 1.9 h⁻¹. Keeping that in mind the results obtained by nickel spherical carbon aerogel supported nickel catalysts make an even bigger impression.

Conclusions

Based on the obtained results, it was found that spherical carbon aerogels is an excellent material for the support of hydrogenation catalysts.

The nickel catalysts produced on SCA showed high activity in the hydrogenation reaction of benzene. Despite of 2.4 times higher WHSV the conversion rates of benzene in a wide range of reaction temperatures (125–200 °C) were comparable or higher than the conversion rates obtained on nickel catalysts based on commercial alumina. A 10.0 Ni/SCA catalyst proved to be a particularly active catalyst with conversion 88–94.5% in temperature range 150–200 °C.

The obtained test results show that spherical carbon aerogel can be a competitive material for commonly used active carbons. The main advantage of carbon aerogel materials is the ability to "tune" their capillary structure during the synthesis stage. Its allows to design material with properties selected for specific reactions. Moreover spherical carbon aerogels supported nickel catalysts are characterized by good mechanical properties.

References:

- [1] Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T., Appl. Catal., A: General, 1998, 173, 259.
- [2] Rafał Łuzny, Marek M. Stolarski, Jerzy Walendziewski, Wojciech Piechocki Pol. J. Environ. Stud.. 2009, 18, 1B, 100.
- [3] Yakovlev V.A., Simagina V.L., Likholobov V.A., React. Kinet. Catal. Lett., 1998, 65, 1, 177.
- [4] Morato A., Alonso C., Medina F., Salagre P., Sueiras J.E., Terrado R., Giralt A., App. Catal. B: Environmental 1999, 23, 175.
- [5] Marques C.A., Selva M., Tundo P., J. Org. Chem., 1993, 58, 5256.
- [6] Stolarski M., Gryglewicz S., Grabas K., Beran E., „Hydrorefining of mineral oil polluted by PCB”, Report no S-002/02, Wrocław University of Technology, Wrocław 2002.
- [7] Pekala RW. Low density, resorcinol-formaldehyde aerogels. US patent 4873218, 1989.
- [8] Moreno-Castilla C, Maldonado-Hódar FJ. Carbon 2005, 43, 455.
- [9] Pierre AC, Pajonk GM. Chem.Rev. 2002, 102, 4243.
- [10] Yamamoto T, Endo A, Ohmori T, Nakaiwa M. Carbon, 2004, 42,1671.
- [11] Mayer ST, Kong F, Pekala RW, Kaschmitter JL. Organic aerogel microspheres and fabrication method therefor. US patent 5508341, 1996.

СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО УТИЛІЗАЦІЇ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ НАФТОПЕРЕРОБКИ

Юрій Хлібишин, Ірина Почапська

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, 79013, вул. Ст. Бандери, 12,
e-mail: yurii.y.khlibyshyn@lpnu.ua*

Прогрес науки і техніки зумовлює діяльність людства, і в цілому збільшує обсяги сміття (побутових відходів) та відходів промисловості. Найбільше відходів надходить від видобувної (вугільні терикони, відвали порожньої породи) і переробної промисловості (особливо в металургії і хімічній промисловості, нафтопереробній промисловості)

Нафтовмісні відходи і забруднення відносяться до токсичних промислових відходів органічного походження з можливими мінеральними домішками. Вони можуть бути горючими (рідкі горючі відходи), негорючими або важкогорючими (нафтошлами, опади з очисних споруд, мазутна земля і т.п.). Одним з найбільших джерел забруднення навколишнього середовища є рідкі відходи. Під рідкими горючими розуміємо продукти вуглеводневого складу, які використовувались в технологічному циклі, внаслідок чого мають погіршені фізико-хімічні властивості, здатні горіти самостійно або в суміші з додатковим паливом.

З загальної маси токсичних відходів промислового виробництва значну частину становлять похідні нафти. Нафта є одним з основних джерел енергії і одним з головних сировинних ресурсів хімічної промисловості. Її видобуток постійно зростає. З іншого боку, нафта і одержувані з неї нафтопродукти в кінці технологічного циклу перетворюються в паливо, готову продукцію та відходи. Нафтовмісні відходи і втрати нафтопродуктів в кількісному і якісному відношенні є одними з основних забруднювачів навколишнього середовища (водойм, ґрунту і повітря).

На шляху від нафтопереробного заводу до споживача є втрати від випаровування, проливу, витоків, розбризкування, неповноти зливу нафтоналивних суден, залізничних і автомобільних цистерн, змішування, аварій. Таким чином, частина свіжих нафтопродуктів, не пройшовши ще стадію технологічного використання, переходить у відходи.

З точки зору утворення нафтовідходів, цю номенклатуру нафтопродуктів можна розбити на три основні групи [1]:

- 1) горючі матеріали - авіаційний, автомобільний бензин, освітлювальний гас, дизельні палива, котельні палива, моторні палива та т.д. ;
- 2) мастильні матеріали - консистентні мастила, індустріальні та моторні оливи і т.д.
- 3) промивні рідини - технічний гас, уайт-спірит і т.д.

Перша група нафтопродуктів утворює відходи в процесі транспортування, зберігання, протікання, нераціонального використання промивних рідин і т.д. Нафтопродукти, що відносяться до третьої групи, практично повністю переходять в нафтові відходи. Складніше виглядає ситуація з використанням нафтопродуктів другої групи. При використанні мастильних матеріалів відбуваються їх втрати за рахунок згорання в двигунах, випаровування, розливів і т.п., причому розміри втрат для кожного продукту різні, і в середньому складають 50%. Так, втрати моторних олив, які використовуються в двигунах досягають 70- 90%, а втрати індустріальних олив складають 10-12%, причому ця величина значною мірою залежить від технічного рівня підприємств.

Частина нафтових відходів збирається на підприємствах і регенерується, а інша, через свої фізико-хімічні властивості, майже ніяк не використовується і не утилізується. Відходи, які не підлягають регенерації, - найнебезпечніші забруднювачі довкілля. Вони утворюються двома шляхами (якщо виключити втрати при транспортуванні і зберіганні): безпосередньо в технологічному циклі підприємства і при очищенні промислових і стічних вод, складаючи консистенцію - рідкі нафтові відходи і нафтовмісні шлами.

При видобутку нафти, (особливо парафіністої), її транспортуванні і зберіганні утворюються тверді нафтові відклади (ТНВ), основою яких є високомолекулярні тверді вуглеводні. До складу ТНВ також входять смоли, асфальтени, рідкі вуглеводні нафти, вода, пісок, глина, солі. Згідно наведених результатів досліджень, в розрахунку на 1 тону добутої нафти утворюється до 5 кілограм ТНВ. В Україні добувається біля 4 мільйонів тон нафти на рік. Окрім того більше 10 мільйонів тон нафти в рік постачається з-за кордону. Кількість ТНВ, які утворюються в місцях добування, транспортування та зберігання нафти складає до 30 тисяч тон в рік. Незважаючи на достатньо великі обсяги накопичених ТНВ, вони до цього часу не знайшли кваліфікованого застосування. Розроблена багатостадійна технологія їх переробки з метою одержання церезину, як цільового продукту, виявилась нерентабельною. В результаті ТНВ накопичуються в збірниках та є джерелом забруднення навколишнього середовища. Створення нової, економічно обґрунтованої технології переробки ТНВ з метою раціонального використання одержаних продуктів є надзвичайно важливою та актуальною проблемою, вирішення якої дасть змогу одержати додаткову кількість пально-мастильних матеріалів та покращити екологічну ситуацію в районах видобування та зберігання нафти.

Порівняльними дослідженнями ТНВ та озокериту вперше встановлено подібність вуглеводневого складу фракцій із однаковими межами википання. Відмінність озокериту полягає в кількісному розподілі фракцій [2]. Роздільне дослідження вмісту твердих вуглеводнів в дистилятній та залишковій частинах ТНВ. Встановлено, що в дистилятних фракціях які википають від 623 до 773 К, міститься значна кількість твердих вуглеводнів від 32 до 65%, але нижча, ніж в аналогічних фракціях озокериту, що містять від 45 до 78%. Показано, що дані фракції із ТНВ за основними показниками є близькі до нафтового гачу і їх можна використати для виробництва парафіну, або як компонент захисного воску для гумово-технічної промисловості. Проведені порівняльні дослідження ТНВ та озокериту показали, що деякі з них за фракційним складом відрізняються від озокериту, тоді як якісний розподіл груп вуглеводнів по фракціях є подібним. За рахунок вищого вмісту в озокериті фракцій, які википають в межах від 673 до 773 К, він містить більше олівних фракцій та парафіну, тому як замітник озокериту можна використовувати тільки ті ТНВ, які незначно відрізняються від нього за фракційним складом.

Ще однією екологічною проблемою, пов'язаною з нафтовими промисловими відходами є кислі гудрони, отримані під час очистки нафтопродуктів концентрованою сірчаною кислотою; в'язка смолиста маса чорного кольору, що вміщує поряд з органічною речовиною від 15 до 75% по масі вільної сірчаної кислоти.

Сірчаноокислі гудрони - відходи, що утворюються при деяких технологічних процесах, таких, як виробництво світлих олій, очищення парафінів, виробництво сульфатних та інших присадок, де застосовується сірчана кислота в якості реагенту або каталізатора.

Відомі зареєстровані сірчаноокислі гудронові озера в Великобританії, Німеччині, Бельгії, Голландії, США, Росії, Китаї та інших країнах. Сірчаноокислі гудронові ставки

містять не тільки гудрони, а й інші екологічно небезпечні речовини (мабуть, скидалися нелегально): миш'як, важкі метали, бочки з хімікатами невідомого походження [3].

Невдачі в освоєнні численних пропозицій по утилізації кислих гудронів полягають, в основному, в тому, що кислі гудрони різних виробництв характеризуються своїм набором хімічних і фізичних властивостей, що змінюються в процесі перебігу реакцій органічних компонентів з сірчаною кислотою і киснем повітря, і тому вимагають в кожному окремому випадку індивідуального підходу і налаштування процесу.

Зазначена проблема кислих гудронів не менш актуальною є для міста Львова. Зважаючи на те, що місце зберігання гудронів розташоване в 10 кілометровій зоні міста, дана ситуація спричиняє нанесенню шкоди довкіллю та загрожує здоров'ю людей, зокрема мешканцям Львова.

Поблизу Львівського сміттєзвалища в трьох неізольованих земляних ємностях (озерах-накопичувачах) ВАТ «Львівський нафтомаслозавод» накопичено близько 200,0 тис.м³ кислих гудронів, що утворювались протягом 70-80 років минулого століття. Збірники утворені греблями, побудованими в ярах, на земельній ділянці загальною площею 6,8 га, з яких 2,0 га належить ЛКП «Збиранка», решта земельної ділянки використовується без правостановлюючих документів. Загальна площа збірників орієнтовно 30 тис. кв. м.

Відповідно до ст. 17 ЗУ «Про відходи», власники відходів зобов'язані здійснювати організаційні, науково-технічні та технологічні заходи для максимальної утилізації відходів, реалізації чи передачі їх іншим підприємствам, установам та організаціям, що займаються збиранням, обробленням та утилізацією відходів, а також забезпечувати за власний рахунок екологічно обґрунтоване видалення тих відходів, що не підлягають утилізації; забезпечувати розробку в установленому порядку та виконання планів організації роботи у сфері поводження з відходами; мати ліцензії на здійснення операцій у сфері поводження з небезпечними відходами і дозвіл на експлуатацію об'єкта поводження з небезпечними відходами та виконувати інші обов'язки, передбачені законодавством, щодо запобігання забрудненню навколишнього природного середовища відходами.

Згідно з ст. 34 ЗУ «Про відходи», суб'єкт господарської діяльності, у власності або у користуванні якого є хоча б один об'єкт поводження з небезпечними відходами, зобов'язаний: забезпечити запобігання забрудненню ними навколишнього природного середовища, а у разі виникнення такого забруднення – ліквідувати забруднення та його наслідки для навколишнього природного середовища та здоров'я людини; вживати заходів, направлених на запобігання аваріям, обмеження і ліквідацію їх наслідків та захист людей і навколишнього природного середовища від їх впливу; забезпечувати експлуатацію зазначених об'єктів з небезпечними відходами з додержанням вимог природоохоронного законодавства та мати ліцензію на здійснення операцій у сфері поводження з небезпечними відходами.

З 2004 р. по даний час спостерігається зниження рівня рідини в озерах з кислими гудронами, витік фільтрату з вмістом сірчаної кислоти з цих озер, просочування гудронів до підземних рік та забруднення поверхневих вод і вод приватних криниць небезпечними складовими гудронів. За результатами проведених досліджень гудрони ВАТ «Львівський дослідний нафтомаслозавод» є дуже кислими та містять разом з органічними речовинами, близько 70% сірчаною кислоти, що свідчить про витікання сірчаної кислоти з накопичувачів.

При санації гудронових озер виникає питання, що робити з донними відкладеннями, які перемішалися із землею. Утилізувати їх економічно не вигідно. Тому заслуговують на увагу і способи затвердіння кислих гудронів для їх безпечного захоронення. Технологія була розроблена для знешкодження кислих гудронів, що утворюються при кислотною

очищення відпрацьованих моторних масел. Отримані відходи можуть бути розміщені на полігонах як відходи 2-го класу небезпеки. [4] Фірмою "Baufeld" при санації сірчаноокислотних ставків в районі Chemnitz [5] було оброблено, нейтралізовано, переведено в твердий стан і укладено в сховище 8 000 тон забруднених смолами матеріалів з укосів і днища ставка.

Розроблені в світовій практиці методи затвердіння промислових відходів гарантують їх безпечно зберігання та попереджають забруднення ґрунтових вод.

Ще одним методом використання «старих» кислих гудронів є їх застосування в процесі одержання бітумів з метою покращення характеристик останнього та розв'язання проблеми промислових відходів.

Зазначені підходи переробки, утилізації та захоронення відходів – важливий крок до Європейських стандартів і виконання зобов'язань України перед світовим товариством, а саме Директиви про відходи, яка вважається рамковою, оскільки встановлює межі та шаблони для законодавства. Один із найважливіших прописаних у ній принципів – це принцип створення "ієрархії пріоритетів поводження з відходами". Отож, перевага має надаватися запобіганню утворенню відходів, тобто головний пріоритет – повторне використання та переробка, а не спалювання та захоронення відходів на сміттєзвалищах, як це у нас переважно практикується. Директива запроваджує принципи "забруднювач платить" та "розширеної відповідальності виробника". Сенс першого полягає в тому, що особа, яка забруднює повітря, воду, ґрунт, є відповідальною за ліквідацію такого забруднення. Другий принцип створює модель, коли тягар та витрати на вирішення проблем з відходами покладається на виробника товару, після споживання яких утворюються відходи (упаковка, батарейки, електронне обладнання, оливи (мастила) тощо). Таким чином, ці норми зобов'язують виробників виробляти екологічну продукцію, мінімізується негативний вплив на довкілля, а також створюється система вторинної переробки виробленої продукції.

Отже, вирішення екологічних проблем, пов'язаних з промисловими відходами передбачає розробку нових технологій і технологічних процесів, які даватимуть змогу і сприятимуть повторному залученню відходів у виробничі процеси та енергоощадності.

The main problems connected with the formation of industrial waste oil are considered. The modern perspective approaches on the use of solid oil deposits and the application of acid tar is described. Keywords: waste, solid oil deposits, acidic tars.

Література:

- [1] Лотош В.Е.: Переработка отходов природопользования. Полиграфист, Екатеринбург, 2007.
- [2] Фридер І.В., Топільницький П.І., Гринишин О.Б., Використання кислих гудронів у виробництві нафтових бітумів //Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. - 2013. - № 761. - С. 452-457.
- [3] Юрченко А.А., Поляков А.А. Сернокислые гудроновые озера и методы их утилизации (режим доступа http://www.corvus.lv/files/pdf/3_Sulfuric_tar_lakes.pdf)
- [4] Maranci G. Technology for the treatment of acid sludge by mins of a mobile treatment plant. – Report from Conference “Contaminated sites assessment and remediation: new perspectives”. Milan, November 10, 2000.
- [5] Ditmar Gruss. Säureharzaltlasten. Innovative Technologien zur Sanierung und energetischen Verwertung. Terra Tech 3-4/2005.
- [6] Directive 2008/98/EC on waste

EXPIERANCE OF ORGANIC POLYMERS USAGE AT THE REFINERY WASTE WATER TREATMENT PLANTS

Sergii Vdovenko

«Ukrasprombud» LTD, Kopernyka 18, Kyiv; vdovenko1@gmail.com

Consider that there is a shortage of available raw water in many locations, and the fact that a typical refinery produces anywhere about 1m³ of wastewater per tonne of crude processed, the reuse of treated refinery wastewater is increasingly coming into focus. Contaminated wastewater is typically sent to either a wastewater treatment plant that is located at the facility, or it can be pretreated and sent to the third-party treatment facility for further treatment. Water that has not been in direct contact with hydrocarbons or which has only minimal contamination can be a source for reuse. Wastewater can sometimes also be reused after passing through the industrial wastewater treatment plant (IWWTP), sometimes requiring additional treatment to remove suspended solids (SS) and other contaminants.

An effective strategy for segregation of refinery wastewater is by the total dissolved solids (TDS) content of the wastewater. The sources of wastewater in a refinery can be categorized as follows:

- desalter effluent (high TDS);
- tank bottom sediment and water (high TDS);
- spent caustic (high TDS);
- stripped sour water (low TDS);
- stormwater (low TDS);
- miscellaneous wastewater (low TDS).

In a segregated system the refinery wastewater system would consist of two parallel trains with the same unit operations. Typical refinery IWWTP consist of primary and secondary oil/water separation, followed by biological treatment and tertiary treatment. In a refinery wastewater treatment system, two steps of oil removal are typically required to achieve the necessary removal of free oil from the collected wastewater prior to feeding it to a biological system. This oil removal is achieved by using an API separator followed by a dissolved air flotation (DAF) or induced air flotation (IAF) unit. The wastewater from the secondary oil/water separation unit is sent to the equalization system that is used to dampen out variations in flow and concentration in the refinery wastewater. The wastewater is then routed to the aeration tank with clarifier or MBR which constitutes the biological system. The effluent from the clarifier or MBR is then sent to tertiary treatment prior to discharge.

Dispersed particles (oil/solids) in the wastewater are stabilized by negative electric charges on their surfaces, causing them to repel each other. Since this prevents these charged particles from colliding to form larger masses, called flocs, they do not settle. To assist in the removal of colloidal particles from suspension, chemical coagulation and flocculation are required. These processes, usually done in sequence, are a combination of physical and chemical procedures. Chemicals are mixed with wastewater to promote the aggregation of the SS into particles large enough to settle or be removed. The actions of two types of polymer are often common:

- Organic coagulants, e. g. polyamines, polyDADMAC, etc., are used for treating water with low suspended solids content and they replace (completely or partly) the inorganic coagulants (e.g. aluminium sulphate, aluminium chloride and ferric chloride). Commercial polymers are used at a concentration of 1 to 10 ppm. For instance, recommended concentration of inorganic coagulants is 25 – 100 ppm.

- Organic flocculants, especially polyacrylamides and polyethylene oxides, are used for settling at concentrations of 0,1 to 10 ppm and for sludge treatment at 0,5 to 15 kg per tonne.

Biological treatment is necessary for deep removal of dissolved organic compounds out of refinery industrial wastewater. Also it should be noted that permissible oil content at the biological treatment stage should not exceed 25 mg/dm³ and supply of heavy oil is inadmissible to the biological aeration tanks, as it leads to contamination of the activated sludge and reduce its effectiveness for pollutants removing. Usage of inorganic coagulants at the pre-treatment stage is not recommended because activated sludge absorbs metal ions and at the certain their concentrations in the sludge mixture can inhibit of enzymatic reaction of aquatic organisms up to the biological sludge death. Also aluminum and iron-contained coagulants reduce the effectiveness of phosphate-contained biological additives which are very important because industrial wastewater has depleted content of phosphates.

Operating efficiency investigation of different types of organic polymers for industrial wastewater treatment is fulfilled at Turkmenbashi refinery. The existing IWWTP of Turkmenbashi refinery has only mechanical and physicochemical treatment stages but quality of treated water is not in compliance with the best international practice. For water treatment refinery applies only inorganic coagulants. Therefore the purpose of laboratory tests of organic polymers is increasing of refinery wastewater purification efficiency at the expense of usage of them and development of updated wastewater treatment process with new biological treatment stage by example of Turkmenbashi refinery.

The required dosage quantities of polymers can only be determined by laboratory tests or directly carrying out plant trials in each individual case. For the laboratory tests the following anionic and cationic polymers were used:

- Nalco flocculants: Ultimer ES6489A, Ultimer EC6029A, Ultimer EC6028A, Optimer 7139 plus, Optimer 7194 plus, Core Shell 71307, Core Shell 71303, Core Shell 71305, Core Shell 71309, Ultimer 7752, Ultimer 71458, Ultimer 1454;
- Nalco coagulants: Nalco 7135, Nalco 8190, Nalco 8103 plus.
- SNF flocculants: EM 640CT, EM340CT, EM440CT, EM340L, EM640L, EM441L.

Laboratory tests were carried out in two stages within 2016 year.

First stage. Polymers process solution preparation with concentration 0,1%(mass).

Considering that all polymers samples are highly concentrated for laboratory purposes are prepared flocculants process solutions 0,1% (mass) and coagulant solution 1%(mass). This concentration makes it possible both to reduce the size of the equipment and to increase the solubility of the polymer. In addition the viability of polymers process solutions is evaluated as the hard treated water using at refinery for dilution. Process solutions with concentration 0,1% must be minimum one day. Preparation time of solution is 5 - 10 minutes by using a mechanical agitator.

Second stage. Dosage polymers selection.

Selected Nalco and SNF polymers are tested by using a laboratory impeller flotation unit. This equipment is able to simulate the flocculation and floatation processes that occurs at the IWWTP. Starting dosage of polymers is 10 ppm as per recommendations of flotation equipment vendor. Also tests are conducted at dosage of 5 ppm to determine a sufficient dose for the influent treatment. Exposure time is 4 minutes, impeller rotational velocity is 1180 - 1220 rpm. The tested influents are taken after sand traps of existing IWWTP of Turkmenbashi refinery. The existing drainage system is common for all types of refinery waste water. The table1 and table 2 below shows the results of the laboratory analysis.

Table 1

The influent characteristics after flotation treatment @ 10ppm polymers dosage

Specimen	Oil, mg/dm ³	COD, mg/dm ³	SS, mg/dm ³	Clarification	Flotation sludge presence	Explanations
Initial specimen: sand trap outlet	8600	960	392	-	-	-
Core Shell 71303	5,1	300	62	Good clarification	No	Excessive dose
Core Shell 71307	1,96	400	60	Good clarification	No	Excessive dose
Core Shell 71307	9,12	370	98	Good clarification	No	Excessive dose
EM 441L	3,53	420	290	Good clarification	No	Optimal dose
EM 640L	3,92	300	20	Good clarification	No	Excessive dose
EM 340 L	2,43	280	112,5	Good clarification	No	Insufficient dose
EM 440CT	3,84	350	190	Good clarification	No	Dose is sufficient, but flocs are very broken
EM 340CT	1,96	270	94	Good clarification	No	Optimal dose
EM 640CT	4,31	60	102,5	Good clarification	No	Optimal dose

Table 2

The influent characteristics after flotation treatment @ 5ppm polymers dosage

Specimen	Oil, mg/dm ³	COD, mg/dm ³	SS, mg/dm ³	Clarification	Flotation sludge presence	Explanations
Initial specimen: sand trap outlet	8600	700	-	-	-	-
Ultimer 1454	15,7	140	142	Good clarification but flocs are small	No	Insufficient dose
Ultimer 7752	14,1	160	121	Good clarification but flocs are crumbled	No	Very high floculant's charge
EM 340 L	9,8	180	136	Good clarification	No	Optimal dose
EM 340CT	13,7	180	142	Good clarification but flakes are crumbled	No	Insufficient dose
Core Shell 71303	16,7	200	130	Good clarification but water is slightly turbid	No	Insufficient dose
Core Shell 71307	14,5	180	107	Good clarification, water is clean	Flotation sludge is formed but not stable	Optimal dose
Core Shell 71309	10,6	220	142	Good clarification	Flotation sludge is formed	Optimal dose

Also several tests were conducted for influents of separate process units.

- The consolidated influent after catalytic cracking, catalytic reforming, lubeoil units and steam boilers has temperature 40 - 45⁰C, yellowish color, large amount of suspended substances with different size and structure. Oil film is up to 1 mm thick. Suspensions are inclined to precipitation. The polymers Core Shell 71307, Core Shell and 71303, Core Shell 71309

have shown the best treatment result at 2 ppm dosage. The flocs generation speed is a very high for all three polymers.

- The influent after desalter of oil distillation unit №2 has temperature 90 - 100⁰C, yellow colour, comprises small amount of fine suspended substances. The emulsion is enough stable at high temperature. During the primary polymers selection the acceptable results have shown the following organic polymers: Core Shell 71307, Core Shell and 71303, Core Shell 71309, Ultimer EC 6029 A at 4 - 6 ppm dosage.
- The influent after desalter of oil distillation unit №6. In spite of the oil distillation process at the unit № 2 and unit №6 are very similar the influent characteristics after unit №6 are quite different. This flow is also rather hot (~100 ⁰C) with the dark brown color, a small amount of fine suspended solids and 2 mm oil film. Emulsion is well separated at settling. During the initial selection the good results demonstrated following products: Core Shell 71303, Core Shell 71307, Optimer 7194 plus at the dosage of 4 - 8 ppm. The best result showed polymer Core Shell 71309 at the dosage of 2 - 4 ppm.

Based on the above table 2 we can see that the Core Shell 71309 at the dose 5 ppm is the best decision for the wastewater treatment of existing IWWTP. This product is also the most competitive considering usage of enough rigid water for preparation of final solution and polyemer solution shelf life is 2 days without loss of effective flocculating ability. Viability of the other tested polymers ranged from 1 to 1,5 days.

Third stage. The new IWWTP trial in 2017-2018 years. In 2017-2018 years the full-scale reconstruction was conducted at Turkmenbashi refinery including the new oil precessing units construction in order to increase the depth of oil processing. After commissioning of new separate drainage systems for the collection of stormwater, industrial and domestic wastewater the composition and physico-chemical characteristics of the segregated wastewater also had been changed. Repeated laboratory tests during new IWWTP trial confirms high efficiency of preliminary selected polymer Core Shell 71309 at 5ppm dosage. The wastewater characteristics before and after flotation units of new IWWTP indicated in the table 3.

Table 3

The waste water characteristics before and after flotation units of new IWWTP @ 5ppm polymer dosage

Characteristic	Requirements for biological treatment first/second systems	First system		Second system	
		Before flotator	After flotator	Before flotator	After flotator
Oil, mg/dm ³	till 25/25	40–65	12–23	25–60	17–25
SS, mg/dm ³	till 40/60	31–93	17–39	20–88	15–35
COD, mg/dm ³	till 400/600-800	450–720	380–520	480–750	350–570
BOD ₅ , mg/dm ³	till 135/150-300	120–520	100–440	150–510	120–490
pH	7–8,5	7–8,5	7–8,5	7–8,5	7–8,5
Temperature, ⁰ C	till 10–35	30–42	30–42	35–40	35–40

Thus the laboratory comparative tests making it possible to classify the efficiency of the various polymers tested one with respect to another. On the base of laboratory tests and IWWP train it is proved that organic polymers have high effectiveness, low consumption and can be used for refinery industrial wastewater treatment instead of common used mineral coagulants. Optimized polymers dosage may also reduce the mass of contaminants in the treated effluents, thus improving the quality of a wastewater discharge and ultimately the environmental impact of a refinery discharge.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПОГЛИНАЧІВ НАФТОПРОДУКТІВ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУЮТЬ ПРИ ЛІКВІДАЦІЇ АВАРІЙ

Вікторія Луньова, Анатолій Ковбик

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет,
м. Дніпро, пр.. Гагаріна, 8. E-mail: kovbyk.aa@gmail.com*

Досліджено фізико-хімічні властивості сорбентів на основі графіту і торфу, а також покращення їх якісних показників обробкою модифікаторами. Визначена питома поверхня різних сорбентів при нормальних умовах, визначена адсорбційна ємність сорбентів щодо різних нафтопродуктів. Доведено, що адсорбційна ємність сорбентів зменшується з ростом молекулярної маси нафтопродуктів. Модифікація сорбентів розбавленим розчином полівінілацетату сприяє пігулкуванню, механічній міцності пігулок та їх плавучості. Модифікація пігулок торфу тетраоксісианом привела до росту плавучості сорбенту за рахунок підвищення гідрофобності поверхні.

У зв'язку з ростом кількості надзвичайних ситуацій, що пов'язані з розливом нафтопродуктів, актуальною є розробка нових методів ліквідації наслідків аварій. Всім добре відомо, що аварійні розливи нафти та нафтопродуктів шкідливо впливають на екосистеми, призводять до негативних економічних та соціальних наслідків.

Кожен рік тільки на поверхні Світового океану утворюється приблизно 180-240 тис. розливів нафти, що призводить до потрапляння 5-10 млн. тон нафти і нафтопродуктів у водне середовище. Екологи стверджують, що 1 тона нафти здатна покрити площу до 12 квадратних кілометрів[1], що може призвести до загибелі флори і фауни на забрудненій території.

Вирішення проблеми безпечної роботи з нафтопродуктами безпосередньо зв'язано із захистом навколишнього середовища від їх аварійного розливу. На сьогоднішній день ведуться розробки нових високоефективних і економічних методів збирання розливів нафтопродуктів і сорбентів для їх збирання, інтенсифікація рекультивації ґрунту, наукове обґрунтування вибору нових методів утилізації відібраних природоохоронних матеріалів в умовах ресурсозбереження та енергозбереження [2].

Існує декілька методів ліквідації розливу нафти і нафтопродуктів [3]: механічний; термічний; фізико-хімічний; біологічний.

Із існуючих методів найбільш розповсюдженими і доцільними є використання фізико-хімічних методів. Фізико-хімічні методи з використанням диспергентів і сорбентів є ефективними в тих випадках, коли механічний збір нафти та нафтопродуктів неможливий, наприклад, при малій товщині плівки. Сорбційні методи базуються на зміні фізичного стану забруднювачів. Як результат, одержують нетоксичні або менш токсичні сполуки. Особливо широко ці методи використовуються для очищення багатокomпонентних стічних вод з низькою концентрацією забруднювачів.

При виборі методу ліквідації розливу нафти та нафтопродуктів необхідно враховувати наступне [1,4]:

- всі роботи мають бути проведені в найкоротші терміни;
- проведення операції по ліквідації розливу нафти та нафтопродуктів не повинне завдати більшого екологічного збитку, ніж сам аварійний розлив.

Метою даної роботи було дослідження фізико-хімічних властивостей сорбентів на основі графіту та торфу, а також покращення їх якісних показників за рахунок модифікації.

В якості одного з об'єктів дослідження в даній роботі використовували сорбент вуглецевий екологічний (СВЕ) ТУ У 24.6–32196887–002:2009, який представляє собою порошкоподібний термічно розщеплений графіт і гранули полістиролу з макропористою структурою - фракція 3–4 мм. Сорбент СВЕ гідрофобний з 100 % плавучістю, порошкоподібний матеріал з насипною густиною 8–10 кг/м³.

Також в якості сорбенту використовували торф, який має такі характеристики: вологість - не більше 65 %; зольність - не більше 25 %; органічні речовини - не менше 75 %; Ph-сольове - 6–7,5.

Критеріями оцінки ефективності сорбенту є його питома поверхня, адсорбційна ємність та здатність утримуватись на робочій поверхні (плавучість). Саме визначення цих показників є метою даної роботи.

Величина адсорбції залежить від природи поверхні адсорбенту, природи адсорбату, його концентрації(тиску), температури та ін. Графічна залежність адсорбції від концентрації адсорбованої речовини при даній температурі характеризується ізотермою адсорбції.

Визначення параметрів адсорбції та питомої поверхні сорбентів проводили методом максимального тиску в бульбашці на установці Ребіндера[5]. Метод максимального тиску в бульбашці оснований на визначенні тиску, при якому відбувається відрив бульбашки повітря, яке вдувається в рідину через капіляр. Визначення питомої поверхні адсорбенту здійснювали через визначення поверхневого натягу розчину поверхнево-активної речовини. В якості поверхнево-активної речовини використовували ізоаміловий спирт.

Поверхневий натяг визначали для шести концентрацій ізоамілового спирту від 0 до 0,1 моль/л. За результатами визначення поверхневого натягу були побудовані ізотерми адсорбції і Ленгмюра з яких визначено значення граничної адсорбції поверхнево-активної речовини на одиниці поверхні адсорбент–розчин - Γ_{∞} .

Питому поверхню адсорбенту розраховуємо за формулою:

$$S_{\text{пит}} = \Gamma_{\infty} S_0 N_A,$$

де Γ_{∞} - максимальна адсорбція ПАР одиницею маси адсорбенту; S_0 – площа, яку займає молекула ПАР в поверхневому шарі; N_A – число Авогадро.

Адсорбційну ємність визначали гравіметричним методом, за зміною маси сорбенту до та після контакту з нафтопродуктом.

Плавучість визначали виходячи з максимального часу знаходження сорбенту на поверхні води.

При проведенні експерименту спостерігалася механічна нестійкість сорбенту, у вигляді осідання часточок графіту. Для усунення цього недоліку проводили модифікацію сорбенту полівінілацетатом та тетраетоксисиланом.

В першому випадку модифікацію здійснювали шляхом обробки адсорбенту 5-% розчином полівінілацетату з подальшим просушуванням його при 100⁰С протягом 5 хв. Це дозволило покращити механічні властивості сорбенту, при цьому збільшилась його питома поверхня до 361,2 м²/г і адсорбційна ємність.

Модифікація тетраетоксисиланом проводилась в паровій фазі(оскільки він достатньо леткий) протягом 30 хвилин. Ця модифікація дозволила значно збільшити гідрофобність сорбенту, при цьому питома поверхня його склала 469,6 м²/г. Плавучість сорбенту СВЕ на робочих поверхнях води до та після модифікацій залишалась абсолютною, що сприяє довготривалому контакту поглинача з нафтопродуктом.

Результати визначення параметрів адсорбції та питомої поверхні сорбентів наведено в таблиці 1.

Адсорбційні параметри ізоамілового спирту на сорбентах СВЕ

№ п/п	Сорбент	$\Gamma_{\infty} 10^4$, моль/г	V, л/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	Плавуність, хв
1	Сорбент 1	13,3	38	490	240,2	∞
2	Сорбент 1а	20,0	100	622	361,2	∞
3	Сорбент 1б	26,0	128	656	469,6	∞

Примітка: Сорбент 1 – сорбент СВЕ до модифікації; Сорбент 1а – модифікований полівінілацетатом; Сорбент 1б – модифікований тетраетоксісианом.

Для дослідження фізико-хімічних властивостей сорбентів на основі торфу спочатку використовувалася широка фракція з розміром часток <3 мм. Оскільки сорбент в природному повітряно-сухому стані є сипучим матеріалом, вдалося лише встановити величину питомої поверхні, яка дорівнює 117,4 м²/г. Цей сорбент практично відразу тонує при контакті з водою.

З метою підвищення можливості працювати з торфом, а також покращити його якісні показники, паралельно з модифікацією полівінілацетатом проводився процес пігулкування, тобто формування пігулок за допомогою зв'язуючого агента, яким і являвся полівінілацетат. В результаті цього питома поверхня зросла до 381,1 м²/г, а час плавуності склав 4 хвилини 30 секунд. Для підвищення плавуності цей сорбент додатково модифікувався тетраетоксісианом (табл.2). В результаті цієї обробки час знаходження пігулок торфу на поверхні води збільшився вдвічі, а ось адсорбційна ємність зменшилась в результаті зменшення питомої поверхні.

Адсорбційні параметри ізоамілового спирту на сорбентах на основі торфу

№ п/п	Сорбент	$\Gamma_{\infty} 10^4$, моль/г	V, л/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	Плавуність, хв
1	Сорбент 2	6,5	24	430	117,4	-
2	Сорбент 2а	21,1	5	218	381,1	4,5
3	Сорбент 2б	16,7	3	165	301,6	8,9

Примітка: Сорбент 2 – сорбент до модифікації; Сорбент 2а – модифікований полівінілацетатом; Сорбент 2б – модифікований полівінілацетатом і тетраетоксісианом.

Наступним етапом роботи було дослідження залежності показників адсорбції від початкової дисперсності сорбенту на основі торфу. Для цього використовувались фракції торфу 1-2 мм, 0,6-1 мм і 0,5-0,6 мм, з яких формувались за допомогою полівінілацетату пігулки. Пігулки модифікувались тетраетоксісианом. Результати досліджень показників адсорбції від дисперсності сорбенту наведено в таблиці 3.

Показники адсорбції для різних фракцій торфу

Показники	Фракції торфу, мм		
	0,5 – 0,6	0,6 – 1,0	1,0 – 2,0
Питома поверхня, г/г	444,3	265,5	101,1
Плавучість, хвилин	6	12	250

Результати досліджень показали, що зі зменшенням діаметру частинок торфу росте величина питомої поверхні. Плавучість пігулок зменшується, що можна пояснити збільшенням щільності спресованих частинок торфу в пігулках.

Адсорбційну ємність сорбентів визначали для товарного бензину, дизельного палива та нафти при нормальних умовах. Результати досліджень наведено у таблиці 4.

Таблиця 4

Адсорбційна ємність сорбентів для різних нафтопродуктів, кг/кг

Нафтопродукт	Сорбент 1	Сорбент 1а	Сорбент 1б	Сорбент 2	Сорбент 2а	Сорбент 2б
Бензин	-	-	-	-	0,39	0,29
Дизельне пальне	1,6	1,7	2,5	-	0,35	0,26
Нафта	1,2	1,3	2,3	-	0,31	0,25

Адсорбційна ємність сорбенту СВЕ росте з ростом питомої поверхні та модифікатора. Для модифікованого торфу адсорбційна ємність росте із зменшенням розміру фракції сорбенту для всіх видів нафтопродуктів. Крім того, спостерігається зменшення адсорбційної ємності з ростом молекулярної маси нафтопродукту.

Одержані результати досліджень свідчать про те, що модифікація сорбентів розбавленим розчином полівінілацетату сприяє пігулкуванню, збільшує механічну міцність сорбентів та їх плавучість.

Додаткова модифікація пігулок торфу тетраетоксісиланом призводить до росту плавучості сорбенту за рахунок збільшення гідрофобності поверхні.

Література

- [1] Ярмолина, В. Нефтяная ликвидация [Текст] / В. Ярмолина // НефтеРынок, 2012, №39.
- [2] Сироткина, Е.Е. Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов [Текст] / Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова // Химия в интересах устойчивого развития., 2005, № 13. – С.359–377.
- [3] Яковлев, С.В. Очистка производственных сточных вод [Текст]: 2-е изд./ С.В. Яковлев, Я.А. Карелин, Ю.М. Ласков, Ю.В. Воронов. – М.: Стройиздат, 1985. – 335 с.
- [4] Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды [Текст] / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
- [5] Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

ПЕРСПЕКТИВИ ВИРОБНИЦТВА БІОПАЛИВА З МІКРОВОДОРОСТЕЙ В УКРАЇНІ

Сергій Шаманський, Сергій Бойченко

*Національний авіаційний університет, пр. Космонавта Комарова, 1, м. Київ,
shamanskiy_s_i@ukr.net, chemmotology@ukr.net*

Традиційна технологія виробництва біодизеля з мікроводоростей включає культивування, збір врожаю, зневоднення і сушіння біомаси, отримання олій і подальша їх переробка з отриманням метилестерів і гліцерину. Залишкова біомаса (після вилучення олій) містить значну частину органічних речовин і може бути використана для виробництва біогазу. Це значно підвищує енергетичну цінність мікроводоростей.

Мікроводорості є ефективним конвертором сонячної енергії, що здатні відновлювати вуглекислий газ до цілого ряду складних енергоємних молекул, таких як вуглеводні, білки, ліпіди. Це дозволяє використовувати їх для подальшого виробництва біодизеля, біобутанола, біоетанола, водню, біогазу, вітамінів, антиоксидантів, амінокислот тощо [1-4]. Біомаса мікроводоростей може успішно використовуватися для виробництва напівпродуктів з подальшим синтезом з них полімерів, що біологічно розкладаються. До таких напівпродуктів можна віднести органічні кислоти, такі як молочна ($C_3H_6O_3$, або $CH_3CHCOOH$), фумарова ($C_4H_4O_4$, або $HOOCCH=CHCOOH$), бурштинова ($C_4H_6O_4$, або $HOOCCH_2CH_2COOH$), яблучна ($C_4H_6O_5$, або $HOOC-CH-CH_2-COOH$), аспарагінова ($C_4H_7NO_4$, або $COONCH_2CHNH_2COOH$); біополімери, такі як полігідроксиалканоати.

Шляхом змін умов культивування можна досягати у біомасі мікроводоростей різного вмісту вуглеводнів, білків та ліпідів [5]. Для цього необхідно забезпечити оптимальні параметри культивування для вибраної культури мікроводоростей, такі як початкова концентрація клітин у стічних водах, інтенсивність освітлюваності, температура середовища тощо. Змінюючи ці параметри можна направлено культивувати біомасу різного біохімічного складу.

Розрізняють фототрофний, гетеротрофний та міксотрофний способи живлення мікроводоростей. Фототрофний ґрунтується на отриманні необхідної енергії шляхом фотосинтезу. Джерелом вуглецю для таких організмів, як правило, вуглекислий газ. Гетеротрофний спосіб визначається отриманням енергії шляхом засвоєння органічних речовин. Міксотрофний являє собою комбінацію двох попередніх способів. У таблиці 1 наведено основні характеристики можливих методів культивування мікроводоростей [6].

Для підвищення швидкості росту біомаси фототрофних організмів можуть застосовуватися гетеротрофні та міксотрофні умови, оскільки значна кількість мікроводоростей мають властивості пристосування до нових режимів росту, переходячи на змішані способи живлення. Практика свідчить, що швидкість приросту біомаси *Chlorella vulgaris* у міксотрофних умовах порівняно з фототрофними умовами зростає у 9 ... 25 разів [7].

Для забезпечення процесів культивування необхідні витрати енергії, перш за все електроенергії. За існуючими технологіями питома витрата електроенергії при культивуванні у відкритих фотобіореакторів (ФБР) становить близько 1 Вт/м^2 площі культиватора, для закритих – 5 Вт/м^2 .

Після закінчення культивування клітини мікроводоростей повинні бути зібрані і піддані зневодненню. Для цього можна використовувати фільтрування або центрифугування. Оскільки необхідність зневоднення мікроорганізмів часто виникає в різних сферах господарської діяльності, на ринку є достатня кількість обладнання для виконання цього процесу.

Основні характеристики можливих методів культивування мікроводоростей

Метод культивування	Фототрофний	Гетеротрофний	Міксотрофний
Джерело енергії	Світло	Органічні речовини	Світло і органічні речовини
Джерело вуглецю	Неорганічні речовини (як правило CO ₂)	Органічні речовини	Неорганічні та органічні речовини
Швидкість приросту біомаси	Низька	Висока	Середня
Тип фотобіореактора	Відкритий, або закритий	Відкритий	Закритий
Приведена вартість	Низька	Середня	Висока

Згідно з даними відкритих джерел, середні значення енергетичних витрат, приведених до 1 м³ культурального середовища, складають: фільтр-преси – 1,8 МДж/м³ (ступінь зневоднення 80%); центрифуги – 3,6 ... 14,4 МДж/м³ (ступінь зневоднення 90%).

Ефективність видалення олій зі зневодненої біомаси мікроводоростей становить 90%. Енергія, необхідна для вилучення олій зі зневодненої біомаси при великих обсягах виробництва, може бути прийнята за аналогією видобутку рапсової олії з початкової біомаси. Середні питомі витрати на один кілограм отриманої олії становлять: 0,35 МДж/кг електричної енергії; 1,75 МДж/кг теплової енергії.

Енергетична ефективність переробки отриманих з мікроводоростей олій у біодизель становить 90%. Для великих обсягів виробництва середні питомі енергетичні витрати на виробництво одного кг біодизеля можна оцінити також за існуючими традиційними технологіями: 0,043 МДж/кг електричної енергії та 0,75 МДж/кг теплової енергії.

Енергетична ефективність переробки залишкової біомаси мікроводоростей (після видалення олій) в біогаз становить 90%. Середні питомі енергетичні витрати на виробництво одного нормального м³ біогазу, оцінені за існуючими традиційними технологіями і складають: 0,48 МДж/м³ електричної енергії і 1,5 МДж/м³ теплової енергії.

Загальна кількість потенційно отриманої енергії, запасеної в енергоносіях, виготовлених з культивованих мікроводоростей (біодизель та біогаз) становить: для закритих ФБР – 267,1 МДж/м²; для відкритих – 76,41 МДж/м².

Загальна кількість потенційно використаної електричної і теплової енергії відповідно, витраченої на культивування мікроводоростей і виробництво з них біопалива становить: для закритих ФБР – 172,38 МДж/м² і 19,72 МДж/м²; для відкритих – 44,43 МДж/м² і 5,65 МДж/м².

Відсоток енергії, яка витрачається на отримання біопалива стосовно енергії, запасеної в біопаливі становить: для закритих ФБР – 72%; для відкритих – 66%

Позитивний енергетичний баланс змінюється на негативний, якщо приймати, що споживана електрична енергія виробляється на теплових електростанціях, з огляду на їх низький ККД. Будемо вважати, що електроенергія вироблена на теплової електростанції з когенерацією, яка працює з ККД 60%. Кількість енергії, яке реально міститься в спожитій електричній енергії становить: для закритих ФБР – 287,3 МДж/м²; для відкритих – 74,05 МДж/м².

Відсоток витраченої енергії по відношенню до запасеної в біопаливі в цьому випадку складе: для закритих ФБР – 115%; для відкритих – 104%. Таким чином виробництво біопалива з мікрководоростей в умовах України стає енергетично і економічно неефективним.

З огляду на це, для підвищення економічної ефективності процесів культивування їх доцільно поєднати з процесами очищення комунальних стічних вод від біогенних елементів. Такі стічні води містять значну кількість сполук азоту та фосфору. Скидання цих елементів у відкриті водойми разом зі стічними водами часто є причиною евтрофікації. Мікрководорості є хорошими поглиначами біогенних елементів. Вони використовують азотні і фосфорні сполуки в процесі фотосинтезу. Їх видалення з стічних вод знижує ризики розвитку евтрофікаційних процесів у водоймах.

Біогенними є хімічні елементи, які постійно входять до складу живих організмів і виконують в них певні біологічні функції. До числа біогенних відносять: кисень, вуглець, водень, азот, фосфор, бор, сірку, кальцій, калій, натрій, хлор, а також йод, цинк, магній, марганець, залізо та інші хімічні елементи, необхідні організмам у невеликих кількостях.

Основними біогенними елементами у комунальних стічних водах азот та фосфор, що знаходяться там у вигляді різних сполук. Ці сполуки, попадаючи у водойми, призводять до їх евтрофікації. Вони збільшують швидкість розвитку фітопланктону на поверхні води. Через це знижується проникність води для світла та кисню. Недостатня інтенсивність світла призводить до пригнічення росту глибинних рослин та їх загибелі. Недостатня кількість кисню спричиняє загибель інших водних організмів. Крім того за таких умов відбуваються процеси відновлення деяких речовин з їх оксидів, таких як залізо, сірководень, амонійний азоту, марганець тощо. В результаті збільшується їх вміст у воді водойми. Наслідком евтрофікації є не тільки загибель риби у водоймах рибогосподарського призначення, але також призводять до зниження екологічної безпеки у випадку, якщо водойма використовується як рекреаційна (для водного туризму), або як поверхнєве джерело питного водопостачання. Ціанобактерії (синьозелені водорості), що накопичуються на поверхні водойми, виробляють такі вторинні метаболіти, як широкий спектр токсинів, відомих як ціанотоксини. Через те, що вони потенційно можуть негативно впливати на здоров'я людини, їх часто розглядають як патогенні організми, не дивлячись на те, що вони не розвиваються в організмі [8].

Кожний ціанотоксин може бути результатом метаболізму більш ніж одного виду ціанобактерій. І навпаки, деякі види ціанобактерій можуть продукувати більш ніж один вид ціанотоксинів. Деякі ціанотоксини та бактерії, наслідком метаболізму яких у річковій воді вони є, наведено в таблиці 2 [9].

Ціанотоксини можуть викликати у людей, тварин, птахів та риб гостре отруєння навіть з летальним результатом. Наприклад циліндроспермопсин добре розчиняється у воді, утворюючи стабільний розчин. Він є небезпечним для людини при контакті шкіри та особливо слизових оболонок з водою, а також при потраплянні всередину з їжею (риба та інші річкові продукти). Потрапляючи у організм, він викликає розлади у роботі печінки, пригнічує синтезування білків, що є результатом відмирання клітин.

Евтрофікація, через суттєве погіршення якості води, робить непридатними рекреаційні водойми для водного туризму, а також є причиною збільшення вартості питної водопровідної води через збільшення вартості реагентів для її очищення на станціях водопідготовки.

Деякі ціанотоксини та бактерії, наслідком метаболізму яких у річковій воді вони є

№ з.п.	Ціанотоксини	Бактерії, наслідком метаболізму яких вони є
1	Мікроцистин	Більшість <i>Microcystis</i> spp і <i>Planktothrix</i> spp, деякі <i>Anabaena</i> , <i>Nostoc</i> , а також <i>Synechocystis</i> , <i>Cyanobium bacillare</i> , <i>Arthrospira fusiformis</i> , <i>Limnothrix redekei</i> , <i>Phormidium formosum</i> , <i>Naupalosiphon hibernicus</i> .
2	Нодуляріни	<i>Nodularia spumigena</i> (як правило в гирлах річок)
3	Циліндроспермопсин	<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> , <i>Umezakia natans</i> , <i>Aphanizomenon ovalisporum</i> , <i>Aphanizomenon flos-aquae</i> , <i>Raphidiopsis curvata</i> , <i>Anabaena lapponica</i> , <i>Anabaena bergii</i>
4	Анатоксин-а	Більшість <i>Anabaena</i> spp, деякі <i>Aphanizomenon flos-aquae</i> і <i>Aphanizomenon issatschenkoi</i> , <i>Cylindrospermum</i> , <i>Microcystis</i> spp, <i>Planktothrix</i> spp, <i>Raphidiopsis mediterranea</i>
5	Гомоанатоксин-а	<i>Oscillatoria formosa</i> , <i>Raphidiopsis mediterranea</i>
6	Анатоксин-а(s)	<i>Anabaena flos-aquae</i> , <i>Anabaena lemmermannii</i>
7	Сакситоксини	<i>Aphanizomenon</i> , <i>Anabaena</i> , <i>Lyngbya</i> , <i>Cylindrospermopsis</i> spp.
8	LPS ендотоксини	Усі ціанобактерії
9	Аплізіатоксин, Лінгбіатоксин, Дебромоеплізіатоксин	<i>Oscillatoria nigro-viridis</i>
10	Мікровірідин	<i>Microcystis</i> spp
11	В-N-метиламіно-L-аланін (ВМАН)	<i>Microcystis</i> spp, <i>Anabaena</i> , <i>Nostoc</i> , <i>Planktothrix</i> spp, а також більшість тестованих симбіонтів ціанобактерій

Література

- [1] Becker E. W. Micro-algae as a source of protein [Текст] // *Biotechnol. Adv.* – 2007. – V. 25. – I. 2. – p. 207–210.
- [2] Guedes A. C., Amaro H. M., Malcata F. X. Microalgae as Sources of Carotenoids [Текст] // *Mar. Drugs.* – 2011. – V. 9. – I. 4. – p. 625–644.
- [3] Skjånes K., Rebours C., Lindblad P. Potential for green microalgae to produce hydrogen, pharmaceuticals and other high value products in a combined process [Текст] // *Crit. Rev. Biotechnol.* – 2013. – V. 33. – I. 2: – p. 172–215.
- [4] Halim R., Danquah M. K., Webley P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review [Текст] // *Biotechnol. Adv.* – 2012. – V. 30. – I. 3. – p. 709–732.
- [5] Цоглин Л. Н. Биотехнология микроводорослей [Текст] / Цоглин Л. Н., Пронина Н. А. – Москва: Научный мир. – 2012. – 182 с.
- [6] Chen C. Y., Yeh K. L., Aisyah R., Lee D. J., Chang J. S. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review [Текст] // *Bioresource Technol.* – 2011. – Vol. 102. – № 1. – p. 71–81.
- [7] Liang Y., Sarkany N., Cui Y. Biomass and lipid productivities of *Chlorella vulgaris* under autotrophic, heterotrophic and mixotrophic growth conditions [Текст] // *Biotechnol. Lett.* – 2009. – V. 31. – p. 1043 – 1049.
- [8] OECD. Emerging Risksto Water Supplies: Best Practice for Improved Management and Preparedness to Protect Public Helth, 2005. – Електронний ресурс [Режим доступу] www.oecd.org/sti/biotechnology.
- [9] Funari E., Testai E. Human health risk assessment related to cyanotoxins exposure // *Critical Reviews in Toxicology.* – 2008. – vol. 38. – pp. 97-125.

WASTEWATER TREATMENT OF OIL REFINERIES

Lesia Pavliukh, Sergii Boichenko

National Aviation University, 1, Kosmonavta Komarova Ave., Kyiv, 03058

In this work the current environmental problem, associated with waste treatment, in particular oily wastewater treatment, was considered. Influencing factors on water purification were analyzed. The impact of sawdust, peelings of sunflower, walnut shells thermal treatment on the wastewater purification degree was researched.

Among the main environmental problems of the present time, the problem of utilization of waste is dominated. For today there are many classification of waste by various features, among which the main attention should be paid to the danger level of waste.

Water quality standards breaking which leads to water ecosystems degradation, decreases reservoir productivity. Among the most dangerous impurities, that get into reservoirs, are oil products. Strong requirements concerning oil products concentration in quality of drinking household water dictate the necessity of new materials application and new technologies development complex solution of water reservoirs pollution problem.

In this article we would like to pay our attention to such class as oil-containing waste. Petroleum products are one of the main polluters of the environment. Oil-containing waste can be divided into the following main groups:

- 1) waste of reagentless and reagent treatment of oily wastewater;
- 2) mixed waste of hardly separable oil-containing materials (machine emulsions, synthetic surface-active substances etc.);
- 3) not accepted for oil regeneration and oil tank cleaning products.

Production, refining and conversion of crude oil to useful chemicals are associated with direct or indirect release of waste materials and pollutants into the environment. Water consumption in oil refineries is huge and so is the wastewater generation. At any enterprise waste management requiring system approach and must include the next methods:

- legal & regulatory
- economical
- informational
- technical
- organizational & managerial

To effectively dispose of waste, technologies that cause minimal environmental damage to the environment are required, with low capital costs and profits (Fig.1).

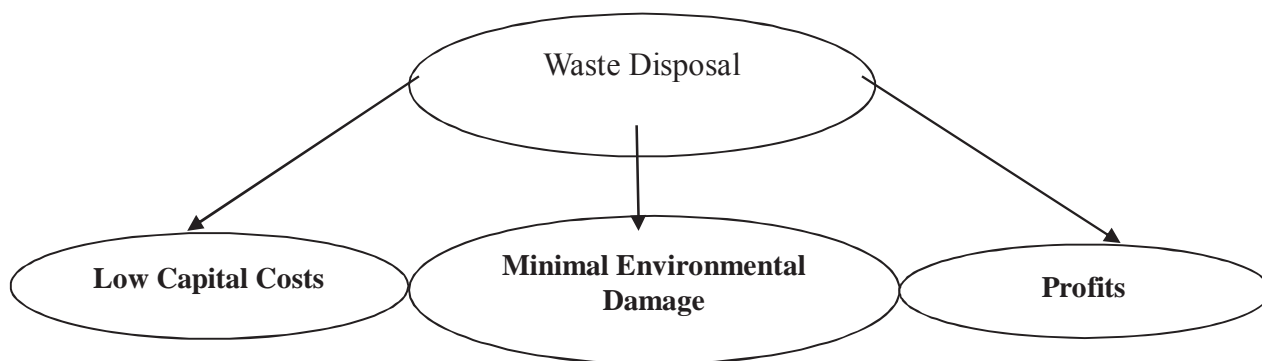


Fig.1. Waste Disposal Management

In order to develop a system for purifying sewage contaminated with petroleum products, many factors that have a direct impact should be taken into account. Since it concerns oil refineries, it is imperative to take into account the type, concentration of petroleum products and the state in which they are (dissolved, emulsified, filmy).

Difficult to remove types of impurities, as a rule, are in a drip (coarsely dispersed) state. Depending on their quantity, they can form on the water surface either a floating film or a single surface layer. Such impurities account for most of the oil contamination.

Easily separated impurities constitute a much smaller part. Basically, when they are combined with water, an emulsion forms. If the time is not taken to remove it, then, due to its high stability, it can persist in the water for a long time. However, the appropriate treatment of contaminated water emulsion translates this type of impurities into a state that can be easily removed.

Soluble compounds - even less, because the organic components that make up the structure of oil and petroleum products are poorly soluble in water. However, the concentration of oil products, more precisely - their water-soluble compounds, with prolonged contact of contaminants with water gradually increases.

Research show in the case of an increase in the duration of direct contact of water and oil products from two hours to five days, the concentration increases as follows:

Oil - from 0.2 to 1.4 milligrams per liter; Diesel fuel - from 0.2 to 0.8 milligrams per liter.

Knowledge the oil droplet size distribution in refinery wastewater is paramount to understanding the wastewater behavior in an oil/water separator. This size distribution is crucial for determining the proper oil/water separation system and its efficiency. Oil and grease present in the wastewater generated in the oil processing industries can be removed by various established or novel techniques. Many researchers tried to divide the oil droplets size spectrum and then propose an appropriate treatment technique for each section.

As can be seen from the scheme, presented in Fig. 2, as a finish stage treatment of sewage with carbon is used.

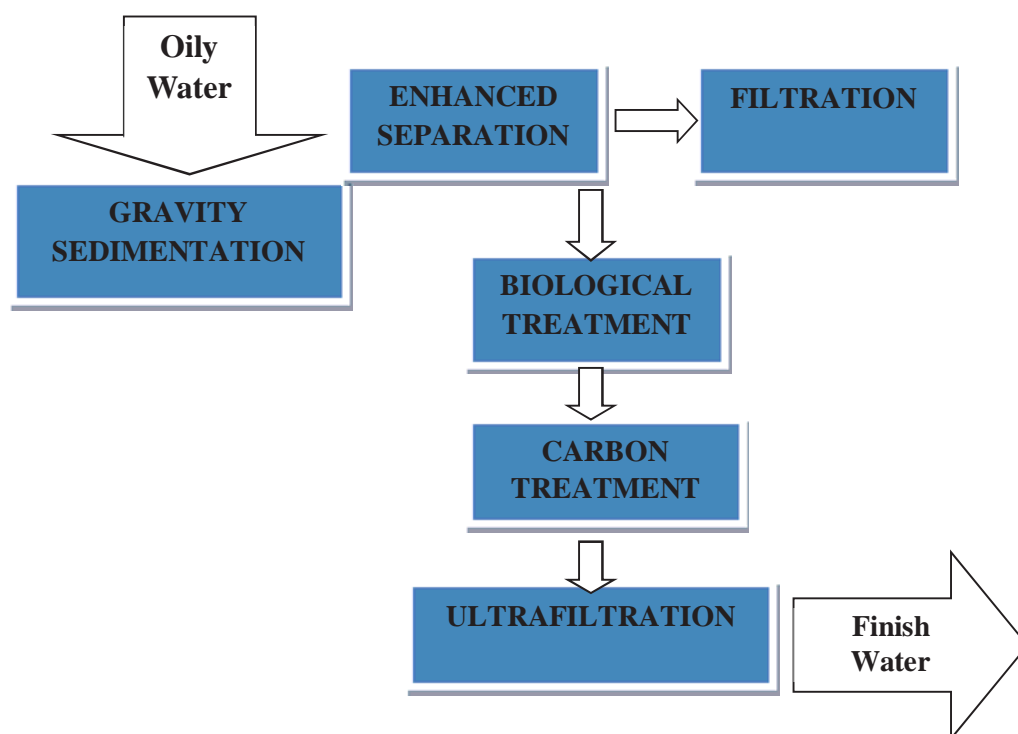


Fig. 2. Oily Water Treatment Techniques

Among the wide range of carbon-containing materials, which are used today for the purification of water used in various purposes, more and more attention is paid to plant waste as the most available source of sorbents for ecological needs. Due to the application of such base materials as husk of buckwheat, sunflower, oat, rice, walnut shells, maize waste, waste of grass processing, fallen leaves, straw, chitin, chitosan that are widely spread in comparison with other materials used for oil sorbent manufacturing.

Sorbents, used for waste water purification from pollution by oil products, must meet a number of requirements:

1. Sufficient raw material base.
2. High hydrophobicity and oil capacity.
3. High restorative properties (regeneration and utilization).
4. Low cost.

The raw plant material costs less in comparison with such well-known sorbent as active granulated carbon the technological production of which is complicated and requires expensive equipment.

Usage of plant materials provides better purification and gives the opportunity to remove the oil products from water, and, moreover, to eliminate agricultural wastes, that is hardly possible to achieve applying usual sorbents.

There is a number of works that research the methods of carbon materials receiving from husk of rice by means of different activators [1, 2]. Japan plays a leading role in the field of active carbon technologies development from rice husk and adsorbents [2].

Table 1

Influence of sawdust, peelings of sunflower, walnut shells thermal treatment on the wastewater purification degree

Material	Initial concentration of oil products, mg/l	Temperature of treatment, °C	Purification degree, %
Sawdust	1,88	20	8,5
		100	22,9
		200	50,4
Peelings of sunflower		20	19,4
		100	27,7
		200	56,8
Walnut shells		20	1,5
		100	13,6
		200	17,7

Another method of sorbents manufacturing is treatment by chemical reagents, mineral chemical compounds, organic acids. The main disadvantages of raw plant material chemical treatment are, mainly, toxic level and the complicity of the process.

CONCLUSION: waste management at any enterprise is complex issue, in particular oil-containing wastewater processing. Petroleum refinery effluents are hazardous compounds containing waste. The discharge of these waste waters into the environment adversely affects the ecosystem. That's why so many scientific research are devoted to this sphere. To minimize negative impact of oil refineries on the environment it is ought:

1. To analyze the quality of acting legislative acts, to remove divergences and to introduce necessary changes. To consider the main directions of: developing economic regulation

- mechanisms in waste product management, stimulating the development of progressive technologies and equipment for waste product treatment and creating a market of services in this sphere.
2. To develop mechanisms of regulating the economy of primary material resources in manufacturing and their replacement with corresponding secondary material resources.
 3. To consider emissions into the atmosphere and water basins as waste product pollution. To implement a system of statistical reporting and pollution indices based on contemporary global standards.
 4. To develop a national program of toxic and dangerous waste product and sustainable organic pollutants treatment, directed towards efficiently resolving principle tasks and ensuring it's financing.
 5. To perform engineering inspections of wastewater treatment systems and to forbid their use without the necessary equipment, in order to prevent negative effect on surrounding natural environment.

References

- [1]. Павлюх Л.І. Удосконалення технології очищення нафтовмісних стічних вод сорбентами рослинного походження: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 21.06.01 “Екологічна безпека” / Л.І. Павлюх. – Київ, 2012. – 23 с.
- [2]. Каменщиков Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. – Москва-Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2005. – 268 с.
- [3]. Павлюх Л. І. Математична модель процесу очищення нафтовмісних стічних вод / Л. І. Павлюх, С. В. Бойченко, О. Г. Кучер // Вісник НАУ. – № 1(50). – 2012. – С. 182–188.
- [4]. Павлюх Л. І. Перспективи використання сорбентів на основі рослинної сировини для очищення стічних вод від нафтопродуктів / Л. І. Павлюх, С. В. Бойченко // Нафтова та газова промисловість України. – № 3. – 2011. – С. 54–56.
- [5]. Павлюх Л. І. Фактори впливу на нафтопоглинальні властивості органічних сорбентів рослинного походження / Л. І. Павлюх, С. В. Бойченко // Вопросы химии и химической технологи. – № 6. – 2011. – С. 126–129.
- [7]. Buckles, J., A. Kuljian, K. Olmstead, and S. Hester. 2004. “Full-Scale Treatment of a Petroleum Industry’s Wastewater Using an Immersed Membrane Biological Reactor,” presented at WEFTEC® 2004, October 2-6, 2004.
- [8]. Bagajewicz, M., 2000. A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants. *Comp. Chem. Eng.* 24, 2093–211.
- [9] Lesia Pavliukh. Methods of oil sorbents manufacturing from raw plant materials for ecological problems solution / Lesia Pavliukh, Sergiy Boychenko // *Systems and means of motor transport*. – Rzeszow (Poland): Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Lukaszewicza, 2013. – С. 399-402.
- [10] L. Pavliukh. Oil sorbents manufacturing from plant material for water reservoirs ecological improvement / Lesia Pavliukh // Вісник НАУ. – № 1(54). – 2013. – С. 106-108.

ЗАСТОСУВАННЯ РОСЛИННИХ ТЕСТЕРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ТОКСИЧНОСТІ МОТОРНИХ ПАЛИВ

Ігор Трофімов

*Національний авіаційний університет, Київ, проспект Космонавта Комарова 1,
e-mail: troffi@ukr.net*

Анотація. Досліджено можливість застосування рослинних тестерів для визначення токсичності бензину, дизельного палива та авіаційного палива JET A-1. Отримано залежність між реакцією рослини на стресовий фактор і дозою фактора. У результаті проведених досліджень виявлено специфічність і чутливість фітотестів: салат «Лолла Біонда» та «Латук Сніжинка».

Вступ. Забруднення ґрунтів нафтопродуктами є вагомою невирішеною екологічною проблемою сьогодення. Деградація рослинного покриву та ґрунтів унаслідок техногенної діяльності людини є однією з найважливіших екологічних проблем сьогодення. Рослинність і ґрунти - могутній біохімічний бар'єр, який концентрує на собі повітряні мігранти і забруднювачі різного походження.

Захист навколишнього середовища можливий лише за достовірної інформації про екологічний стан забрудненого ґрунту. Хіміко-аналітичні методи не оцінюють екосистеми з біологічних позицій, не враховують ефекти синергізму, антагонізму і сумарної дії токсикантів [1-5]. Саме тому сучасний екологічний моніторинг у разі забруднення нафтопродуктами оптимально має включати не лише дослідження рівня нафтохімічного забруднення та змін фізико-хімічних властивостей ґрунтів, а й екологічну оцінку, проведenu методами біотестування та біоіндикації. Перспективним є використання рослинних тест-об'єктів завдяки доступності, простоті проведення досліджень, економічності, достовірності. Однак, на сьогодні питання екологічної оцінки нафтозабруднених ґрунтів з використанням рослин залишається не вирішеним.

У зв'язку із цим актуальним напрямком наукових досліджень є екологічна оцінка ґрунтів забруднених нафтопродуктами з використанням рослинних тест-об'єктів, що повинна стати першим етапом діагностики якості ґрунту і можливих наслідків його впливу на живі організми.

Сучасні магістральні та регіональні літаки потребують великих запасів палива у баках, що у свою чергу зумовлює наявність об'ємних нафтобаз та складів паливно-мастильних матеріалів недалеко від аеропортів. Враховуючи великі об'єми авіаційних палив під час їх транспортування, зберігання та видачі, завжди є великий ризик проливу палив та попадання у відкритий ґрунт великими об'ємами. Тож, актуальним залишається питання оцінки токсичності не тільки бензинів та дизельного палива, а й авіаційних палив.

1. Аналіз останніх досліджень та публікацій. Як відомо, у разі забруднення нафтопродуктами відбувається порушення структурних та функціональних характеристик ґрунтової екосистеми, зниження продуктивності земель, зміна морфологічних характеристик, фізико-хімічних та біологічних властивостей ґрунтів [1-2, 6].

До морфологічних змін відносять: більш темний колір в порівнянні з незабрудненим ґрунтом, велику щільність, наявність масляних плівок, появу стовпчастої структури в нижній частині профілю ґрунтів, посилення. У нафтозабруднених ґрунтах переважають чорні, сіро-коричневі відтінки в верхній частині профілю і темно-бурі, коричнево-бурі, буро-охристі - в нижній. Зміна кольору поверхні ґрунту в результаті обгортання ґрунтових

частинок нафтовою плівкою призводить до зниження його спектральної відбивної здатності, а отже до більшого його прогрівання [6].

Вплив нафтового забруднення на рослини відбувається двома шляхами: безпосередньо, внаслідок проникнення компонентів нафти через кореневу систему або продири листків з включенням їх у метаболізм та опосередковано, через зміни фізико-хімічного складу ґрунту і відповідно порушення його біотичних властивостей. Проникнення компонентів рідких фракцій нафтопродуктів у рослинний організм через кореневу систему зумовлює мутагенні реакції, морфогенетичні і фенологічні відхилення від нормального розвитку [5].

З аналізу публікацій, можна з впевненістю зробити висновки, що правильним є використання кількох видів рослин в якості фітотестів, який з більшою ймовірністю дозволяє вловити «мінімально» діючий токсичний компонент в умовах комплексного забруднення середовищ. Чутливість певного виду рослин до одного забруднювача часто не поширюється на інші речовини. Питання про можливість використання рослин для біотестування певного класу речовин залишається відкритим і потребує розробки оптимальних тест-систем до конкретних забруднень. Вцілому, рослини є перспективними тест-об'єктами для біомоніторингу завдяки високій чутливості до змін довкілля, що відбуваються під впливом антропогенних чинників.

2. Мета та задачі дослідження. Мета роботи полягала в оцінці токсичності бензину, дизельного палива і авіаційного палива із застосування рослинних тест-об'єктів.

Для досягнення поставленої мети були визначені такі задачі:

1. Виявити рослинні тест-об'єкти чутливі до забруднення бензином, дизельним паливом, авіаційним паливом на ранніх стадіях проростання. Встановити взаємозв'язок між вмістом моторних палив у ґрунті та початковими ростовими параметрами тестових рослин.

2. Встановити рослину-індикатор забруднення моторним паливом, яка реагує на низький вміст палива у ґрунті, на рівні орієнтовно допустимої концентрації.

3. Матеріали та методика проведення досліджень. Для експериментальних досліджень у цій роботі використовувалися рослини, які за аналізом літературних джерел найкраще показали себе для біотесту ґрунтів забруднених нафтою: насіння салату «Лолла Росса», салату «Латук Сніжинка».

Для досліджень використовували штучно-забруднені паливами ґрунти, які готували за наступною схемою: у повітряно-сухий дерново-підзолистий чистий ґрунт, просіяний через сито з отворами 1 мм, вносили бензин А-92, дизельне паливо та авіапаливо марки JET A-1. Досліди проводилися у лабораторії Альтернативних моторних палив Національного авіаційного Університету м. Київ. Зразок №1 поливали чистою водою постійно. Під час висадки: зразок №2 поливали водою до якої добавляли 5мл бензину, №3 - водою до якої добавляли 10мл бензину, №4 - водою до якої добавляли 20мл бензину, №5 - водою до якої добавляли по 5мл дизельного палива, №6 - водою до якої добавляли 10мл дизпалива, №7 - водою до якої добавляли 20мл дизпалива, №8 – водою до якої добавляли по 5мл авіапалива JET-A1, №9 – водою до якої добавляємо 10 мл авіапалива JET-A1, №10 - водою до якої добавляємо 20 мл авіапалива JET-A1. Далі все описане вище було повторено з насінням другого салату.

Із рис. 1 видно, що додавання бензину в різній кількості впливає на ріст салату «Лолла Біонда». Для досліду використовувались такі концентрації бензину: 5, 10 і 20 мл. Також для порівняння зміни росту рослини, одну з проб поливали чистою водою.

Можна зробити висновок, що у разі збільшення концентрації бензину, ріст рослини зменшується. Із рис. 2 можна зробити висновок, що при збільшенні концентрації бензину,

ріст рослини зменшується. Проба, яка поливалася чистою водою гарно проросла, через 2 дні мала висоту – 1,1 см, через 4 – 3,4, через 6 днів – 4,8 см, через 8 – 6,5 см. Також, в порівнянні з рис. 1, помітно, що при додованні бензину концентрацією 10 і 20 мл, висота рослини (салат «Латук Сніжинка») вища, чим салату «Лолла Біонда».

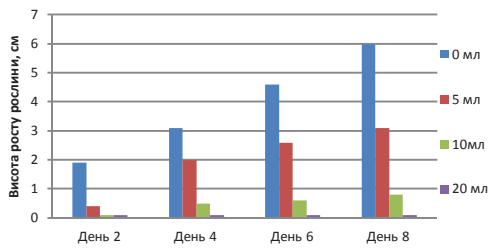


Рис. 1. Залежність впливу бензину на висоту росту салату «Лолла Біонда»

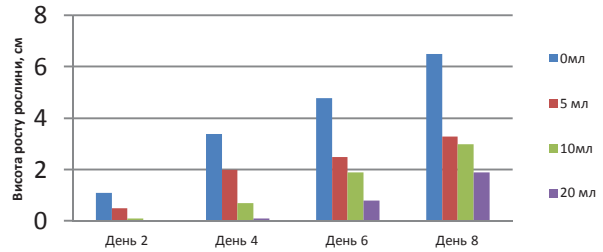


Рис. 2. Залежність впливу бензину на висоту росту салату «Латук Сніжинка»

На рис. 3. показано, як авіапаливо JET A-1 впливає на ріст салату «Лолла Біонда». Для досліду використовувались такі концентрації авіапалива: 5, 10 і 20мл. Із графіку можна зробити висновок, що при збільшенні концентрації авіапалива JET A-1, ріст рослини зменшується, а при додованні авіапалива JET A-1 концентрацією 10мл рослина взагалі не виростає.

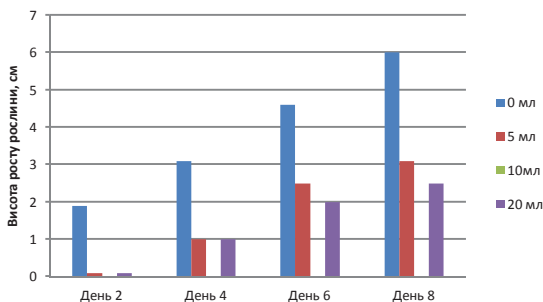


Рис. 3. Залежність впливу авіапалива JET A-1 на висоту росту салату «Лолла Біонда»

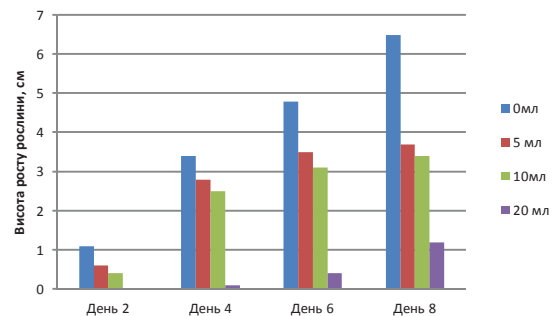


Рис. 4. Залежність впливу авіапалива TC-1 на висоту росту салату «Латук Сніжинка»

В пробах з додованням авіапалива концентрацією 5 та 20мл помітно по два стебла з різною вистою проростання. В порівнянні з незабрудненою пробєю, висота салату зменшилася в 2 рази. На графіку рис. 4 видно, що у разі додовання авіапалива концентрацією 5 та 10мл ріст рослини зменшився в 2 рази, а при додованні 20мл – рослина майже не виростає, її висота склала 1,2 см. На 2 день висота стеблин салату политого концентрацією 5 мл складала – 0,6 см, политого концентрацією бензину 10 мл – 0,4 см, концентрацією 20 мл – рослина не виростає. На 4 день висота стеблин салату политого концентрацією 5 мл складала– 2,8 см, политого концентрацією бензину 10 мл – 2,5 см, концентрацією 20 мл – 0,1. На 6 день висота стеблин салату политого концентрацією 5 мл складала – 3,5 см, политого концентрацією бензину 10 мл – 3,1 см, концентрацією 20 мл –

0,4 см. На 8 день висота стеблин салату политого концентрацією 5 мл – 3,7 см, политого концентрацією бензину 10 мл – 3,4 см, концентрацією 20 мл – 1,2 см.

На рис. 5 можемо простежити, як додавання дизпалива в різних концентраціях (5, 10, 20 мл) впливає на ріст салату «Лолла Біонда».

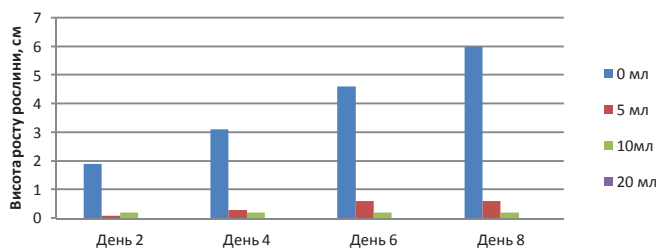


Рис. 5. Залежність впливу дизельного палива на висоту росту салату «Лолла Біонда»

У разі додавання 5 і 10мл дизпалива виявлено сповільнення росту і проростання стеблин. При додаванні концентрації 20мл рослина не виросла. На 8 день висота стеблин салату политого концентрацією дизпалива 5мл складала – 0,6 см, политого концентрацією 10мл – 0,2 см. Як бачимо при додаванні 5 та 10мл дизпалива рослина дуже погано розвивається, а при додаванні 20мл взагалі не проросла. В порівнянні з незабрудненою пробою, висота салату зменшилася в декілька раз.

Висновки. На основі результатів експериментальних даних було отримано залежність між реакцією рослини на стресовий фактор і дозою фактора. Для цього зіставили відповідні параметри (схожість, довжину стебла тощо) з відповідними дозами (концентраціями) фактора з отриманням залежності «доза-ефект» («концентрація-ефект»).

У результаті проведених досліджень виявлено специфічність і чутливість фітотестів (салат «Лолла Біонда» та «Латук Сніжинка»), що вказує на можливість їхнього використання для оцінки токсичності нафтозабруднених ґрунтів.

Література

- [1] Бубнов А. Г. Биотестовый анализ – интегральный метод оценки качества объектов окружающей среды : уч.-метод. пособие / [А. Г. Бубнов, С. А. Буймова, А. А. Гуцин и др.]; под общ. ред. В. И. Гриневича; Иван. гос. хим. – технол. ун-т. – Иваново, 2007. – 112 с.
- [2] Васильев А. В. Экологический мониторинг токсического загрязнения почвы нефтепродуктами с использованием методов биотестирования [Электронный ресурс] / А. В. Васильев, В. В. Заболотских, О. В. Тупицына, А. М. Штеренберг // Нефтегазовое дело. – 2012. – №4. – С.242249. Режим доступа: URL: http://ogbus.ru/authors/VasilyevAV/VasilyevAV_1.pdf
- [3] Маячкина Н. В. Особенности биотестирования почв с целью их экотоксикологической оценки / Н. В. Маячкина, М. В. Чугунов // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2009. – № 1. – С. 84-93.
- [4] Саксонов М. Н. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли. Физико-химические и биологические методы: учеб. Пособие / М. Н. Саксонов, А. Д. Абалаков, Л. В. Данько, О. А. Бархатова, А. Э. Балаян, Д. И. Стом. – Иркутск: Иркут. ун-т, 2005. – 114 с.
- [5] Шевчик Л.З. Екологічна оцінка та фітореємедіація нафтозабруднених ґрунтів / Л.З. Шевчик // Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата біологічних наук. – Львів 2017. Режим доступа: URL: http://www.dnu.dp.ua/docs/ndc/dissertations/D08.051.04/dissertation_5902f7c3b8f84.pdf.
- [6] Шамраев А. В. Влияние нефти и нефтепродуктов на различные компоненты окружающей среды / А. В. Шамраев, Т. С. Шорина // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2009. – № 6(100). – С. 642-645.

ОЦІНЮВАННЯ БЕЗПЕКИ САПЕРНИХ ПІДРОЗДІЛІВ ПРИ РОЗПІЗНАВАННІ, РОЗМІНУВАННІ ТА ОЧИЩЕННІ ТЕРИТОРІЙ ВІД ВИБУХОВИХ І НЕБЕЗПЕЧНИХ ПРЕДМЕТІВ

Емілія Янечко, Яцек Міхалскі

Жешувська політехніка, Польща, jmichals@prz.edu.pl

Представлено найважливіші юридичні акти, що стосуються, розмінування і очищення територій від вибухових і небезпечних предметів. Ті дії виконуються найчастіше саперним патрулем Інженерних Військ. Оцінено ризик аварії під час перевезення, завантаження або розвантажування вибухових і небезпечних матеріалів. Піддано аналізу стан загрози екіпажу при детонації вибухових предметів, що перевозяться.

Військові бойові ресурси з плином часу не втрачають принципово своїх властивостей. Польська земля має багато небезпечних залишків з воєнних часів. Більш раннє їх викриття і потім усунення зменшує ризик та запобігає серйозним втратам. У 1944-1994 роках в результаті детонації вибухових і небезпечних предметів смерть забрала 658 саперів, які проводили очищення, також понад тисяча лишилося пораненими. Убитими лишилося 3833 цивільних (зокрема 3189 дітей) осіб, також 8221 особи (зокрема 6656 дітей) були поранені. Після закінчення II світової війни виявлено на просторі Польщі декілька мільйонів протипіхотних і бронейних мін, а також снарядів, які не розірвались. Понад 80 % території Польщі вимагало докладної перевірки з метою знаходження небезпечних для людського життя предметів і матеріалів. Патрулі розмінування Збройних Сил Польської Республіки приймають щороку близько 7-8 тисяч заявок про знаходження вибухових предметів піднімаючи в середньому 700-800 тисяч вибухових і небезпечних предметів, які необхідно транспортувати до визначених місць знищення/нейтралізації. Наприклад у 2011 році кількість реалізованих заявок до патрулів розмінування Сухопутних Військ і Інспекторату Підтримки становило 8142, у свою чергу кількість знищених матеріалів становила 713586 штук. У 2017 році патрулі розмінування і групи водолазів-мінерів в цілій Польщі усунули понад 26000 вибухових і небезпечних предметів (понад 1800 авіабомб і 4700 гранат, майже 1500 ручних гранат і 800 мін, понад 16000 артснарядів і майже 800 куль до гранатомета, понад 250 ракетних куль, 2 торпеди). Під час реалізації цих завдань не зазначено жодного негативного випадку щодо людського життя та здоров'я.

Очищення території від вибухових і небезпечних предметів є законним завданням Збройних Сил Республіки Польща. Патрулі розмінування і групи водолазів-мінерів, розташовані на території південної і північної Польщі: Сухопутні Війська, Інспекторат Підтримки Збройних Сил, Військово-морський Флот і Повітряні Сили, загалом 39 штатних патрулів розмінування.

Відповідне саперне забезпечення реалізовується через перевірку і очищення території як берегової зони, так і морського простору зони захисту Військово-морського Флоту від вибухових і небезпечних предметів на різній їх глибині підняття.

Завданням саперного патруля розмінування, мінерного патруля очищення є ліквідація вибухових і небезпечних предметів військового походження в мирний і військовий час. Сфера здійснюваних патрулем завдань обіймає: розпізнання вибухових і небезпечних предметів, їх підняття з місця викриття, перевезення їх до районів знищення, знищення, нейтралізація або утилізація. Вибухові і небезпечні предмети перевозяться до визначених місць/районів знешкодження, знищення або зберігання, згідно з правилами дорожнього руху, законами морської навігації, а також відповідно до умов руху транспортних спеціальних засобів автошляхами, суден розмінування через акваторії, згідно з визначеними юридичними актами. Вибухові і небезпечні предмети перевозяться за допомогою

спеціально до того пристосованих транспортних вантажних або особово-місцевих засобів. Юридичні акти це закони, розпорядження Міністрів Національного Захисту також Внутрішніх Справ і Адміністрації, угоди тощо.

Патрулі розмінування реалізують свої завдання інтервенційним методом. Кожен снаряд, який не вибухнув, після прийняття заявки усувається до сімдесяти двох годин, при цьому вилучення небезпечних предметів в публічних місцях (школах, автошляхи, квартирні мікрорайони) вважається терміною інтервенцією, до реалізації якомога у найкоротший термін, але не пізніше ніж за 24 години.

Польське законодавство накладає на власників нерухомості та інвесторів, а також виконавців будівельних робіт ряд зобов'язань, пов'язаних із забезпеченням безпеки осіб, які перебувають або виконують різні роботи на території будови, а також обов'язків, пов'язаних з рекультивацією ґрунту. За охорону знайденого місця до часу приїзду патруля розмінування відповідає поліція.

Невибух – кожен предмет, що має вибуховий матеріал у вільному стані, який повинен детонувати, однак крім створення необхідних умов для цього процесу не дійшло до вибуху. Це боєдатна ракета, граната, бомба або подрібнювальний вантаж. Цивільні невибухи – то, руйнівні вибухові матеріали в шахтах, піротехнічні ресурси, як ресурси, що вводять в дію механізми або застосовувані у видовищних цілях. Причиною виникнення невибуху може бути неспрацювання або погана дія детонатора, хімічні зміни в самому вибуховому матеріалі та багато інших чинників. Інколи за невибухи предмети приймаються такі, які можуть детонувати, незважаючи на те, що первинно не були для того призначені. Наприклад, повітряна подушка автомобіля, яка не спрацювала і в кожен момент може вибухнути.

Осічка – амуніція, що містить заряд (вибухаючий з силою меншою від детонації, займистий або зі стиснутим газом), який не згорів, незважаючи на створення відповідних для цього процесу умов. Це є патрон, який не спрацював внаслідок осічки зброї або неполадок амуніції. До осічок зараховується також запалювальні засоби, напр. легкі факели, димові свічки (*шашки*) тощо. У свою чергу артснаряд може бути з огляду на металевий вантаж - осічкою, а з огляду на розривний вантаж - невибухом.

Згодом був досліджений ризик втратити здоров'я або життя саперного патруля під час транспортування боєприпасів, які не розірвались, за допомогою таких методів: порядок несправностей, порядок подій та імовірний метод.

На основі проведених досліджень зроблено наступні висновки.

Вибухові та небезпечні предмети створюють великий ризик втрати життя або здоров'я для людей. Найуразливішими особами, джерелом загрози для яких є невибухи і осічки, є оператори земляних і дорожніх машин під час проведення будівельних робіт, особи, які виконують землеробські роботи та діти, з низькою свідомістю безпеки, яка їм загрожує. Стосується це також лісників на територіях колишніх полігонів і військових частин, що керуються через Державні Ліси, осіб на території морських пляжів і приморських територіях, матросів і солдатів у морських акваторіях, закритих просторах військових портів, районах тимчасового розташування одиниць Військово-морського Флоту і Повітряних Сил. Транспортування невибухів і осічок особливо небезпечно для воєнних залишків великого калібру і чималих розмірів, таких як: артилерійська амуніція, міни, авіабомби, торпеди, ракети і гранати. Вибухові і небезпечні предмети транспортується до визначених місць знешкодження, знищення або зберігання, якими є найчастіше військові полігони, згідно з положеннями дорожнього руху, технічними умовами руху дорогами транспортних спеціальних засобів, згідно з визначеними юридичними актами Міністра Національного Захисту та Міністра Внутрішніх Справ і Адміністрації. Транспорт є одним з найбільш ризикованих моментів очищення території.

ОЦІНКА КОНЦЕНТРАЦІЇ ПИЛУ РОЗМІРОМ 10 МКМ В ПОВІТРІ В НАСЕЛЕНИХ ПУНКТИВ

Юстина Яворська, Артур Яворський
Жешувська політехніка, Польща, ajaworsk@prz.edu.pl

У статті представлено результати вимірів концентрацій завислого пилу розміром 10 мкм в повітрі м.Жешува та м.Богухвала. Концентрація пилу в населених пунктах пов'язана з важкими викидами, до яких відносяться викиди автомобільного транспорту. Аналіз результатів підтверджує, що в опалювальний період викиди дрібного пилу з автомобільного транспорту незначно впливають на міський смог.

Забруднення повітря пов'язане з місцевими проблемами (смог, кислотні дощі) та глобальними (парниковий ефект, озонові діри). Концентрація пилу в житлових приміщеннях пов'язана з важкими викидами, що включають викиди з автомобільного транспорту та місцевих котельень. Опалювальний сезон в Польщі пов'язаний зі значним погіршенням якості повітря. У приватних будинках основним паливом є тверде паливо та різні види відходів, що спалюються в печах центрального опалення, викиди з яких не відповідають стандартам. Це пов'язано зі збільшенням у викидах суспендованого пилу (PM_{2.5}, PM₁₀), NO_x, CO, HC (C₆H₆) та діоксинів. Ці забруднювачі негативно впливають на здоров'я людини, викликають збільшення захворюваності респіраторними захворюваннями, захворювань системи кровообігу та раку. Внаслідок поганої якості повітря у Польщі померло понад 40 000 людей.

Домішки, які присутні у повітрі проникають в інші компоненти навколишнього середовища - воду і ґрунт, а далі поглинаються рослинами, які є основою харчового ланцюга в екосистемах. Особливо небезпечні забруднюючі речовини пилу, які є сумішшю частинок пилу розміром менше 10 мкм (PM₁₀) та менше 2,5 мкм (PM_{2,5}). Тверді частинки забруднюючих речовин мають здатність адсорбувати на своїй поверхні інші дуже шкідливі сполуки, такі як, діоксини і фурани, важкі метали, поліциклічні ароматичні вуглеводні (бенз(α)пірен). Тонкий пил дуже негативно впливає на здоров'я людини. Через малий розмір частинок він потрапляє в легені, викликаючи отруєння, запалення, інфекції верхніх дихальних шляхів, силікоз, рак легенів, алергічні захворювання та астму. Особливо небезпечним є PM_{2,5}, який може увійти в альвеоли (викликає незворотні пошкодження), і, таким чином, потрапити до серцево-судинної системи.

Враховуючи ступінь шкідливості забруднення для здоров'я людини та навколишнього середовища впроваджено так званий Індекс якості повітря, який залежить від концентрації забруднюючих речовин в повітрі. У Польщі була прийнята 6-ти ступенева шкала якості для пилу.

Було проаналізовано результати випробувань станції Державної системи моніторингу навколишнього середовища (PSMŚ), розташованої в Жешуві. Увага приділялась щогодинному вимірюванню концентрації пилу PM₁₀ в добовому циклі в певні дні опалювального сезону (1-3 березня 2018), і неопалювального сезону (1-3 червня 2017), а також їх зміни, з особливим акцентом на годину пік. Передбачається, що пікові години у Жешуві у будні приходяться на «Автобусні смуги» (тобто, ранковий час пік трафіку, з 6:30 до 9:30, а в другій половині дня з 14:30 до 17:30).

Аналізуючи результати, можна побачити, що під час пікових годин руху транспорту рівень пилу частинок PM₁₀ в повітрі, як взимку, так і влітку, не збільшується. Іноді

спостерігається зменшення концентрації пилу PM10, як у ранкові, так і у післяобідні години пік. У літній сезон не було чіткої різниці між концентрацією PM10 у робочі дні (зі збільшенням трафіку) та вихідними. Найбільше збільшення концентрації пилу в повітрі спостерігаються під час опалювального сезону, увечері та вночі. Це дозволяє зробити висновок, що домінуючий вплив на забруднення повітря пилом пов'язаний з викидами від стаціонарних джерел, зокрема від печей центрального опалення на твердому паливі, викиди з яких не відповідають стандартам. Рівень забруднення протягом опалювального сезону показав, що повітря є неякісним, а в аналізовані дні періодично перевищувалося значення концентрації пилу 200 мкг/м^3 , що свідчить про дуже низьку якість.

Слід враховувати, що величина концентрації пилу в повітрі, окрім величини викидів від окремих джерел, залежить від місця розташування датчика, від метеорологічних чинників (тобто перш за все температури повітря та температури інверсійних шарів, напряму та швидкості вітру, атмосферних опадів і атмосферного тиску).

Вимірювальна станція для контролю якості повітря в Жешуві розташована в житловому комплексі, де квартири підігріваються з опалювальної мережі. Тому, вона відокремлена від приватних житлових масивів, де переважають індивідуальні системи опалення з печами центрального опалення для твердого палива. Проведення вимірювань у приватному житловому комплексі в місті та в приміських зонах дозволить визначити реальну якість повітря, яким їхні мешканці дихають.

Тому, беручи до уваги важливість частки низьких викидів в забруднення атмосфери, пов'язаних з центральним опаленням будинків для однієї сім'ї, порівняльна оцінка викидів забруднюючих речовин в зимовий період була зроблена за допомогою вимірювача Looko2v3. Він використовує лазерний датчик для вимірювання концентрації пилу Plantower PMS5003, дані якого включені в посібник. Необхідно зазначити, що вимірювання проводились за допомогою різних датчиків.

На основі проведеного аналізу сформульовано наступні висновки:

1. Леткий пил у Жешуві та в Богухвалі, являють істотну загрозу екологічній безпеці мешканців у зимовому періоді.

2. Датчик PM10 на станції моніторингу WIOŚ у Жешуві, не виявив істотного впливу збільшеного транспортного руху, однаково в часах як ранішнього, так і післяобідньої піку, на величину концентрації леткого пилу PM10.

3. Середня добова концентрація пилу PM10 у повітрі Жешува в певні дні опалювального сезону була поміркована, достатня або погана, проте в неопалювальний сезон дуже добра.

4. Принциповий вплив на рівень концентрації леткого пилу PM10 мають викиди не тільки автомобільного транспорту, але й з котелень, які використовують паливо поганої якості, та з печей, в яких використовують відходи, що не відповідають нормам.

5. Для поліпшення якості повітря в Подкарпатському регіоні необхідно ввести так звані "Антисмогові резолюції", які будуть обмежувати емісію газоподібних і пилових забруднювачів з печей центрального опалення, що використовуються в житлових будинках.

6. Більша увага повинна приділятися скороченням викидів газоподібних забруднюючих речовин від автомобільних транспортних засобів. Вони також шкідливі для здоров'я людини та навколишнього середовища, включаючи сприяння утворенню фотохімічного смогу та кислотних опадів.

НАДЛУЖНІ МІЦЕЛЯРНІ СИСТЕМИ ТА НАНОСТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ КАРБОНАТНИХ ЯДЕР ДЛЯ КИСЛОТ C18

Олег Міщук, Євген Кобилянський, Зоя Яворська

Лабораторія трибології та хімії поверхонь, Науково-дослідний інститут «МАСМА»,
Міністерство енергетики та вугільної промисловості України, проспект Академіка
Палладіна, 46, 03142 Київ, Україна; mishchuk@masma.ua

Перебіг процесів карбонатації в залежності від умов та властивостей межі поділу фаз здатен відбуватися за різними кінетичними механізмами. Орієнтація полярних груп та вуглеводневих радикалів у молекулах поверхнево-активних речовин (ПАР) сприяє переважним напрямкам росту кристалічної фази карбонату. Це у випадку синтезу нанофрагментованих функціональних матеріалів на основі реакцій карбонування зумовлює аспект впливу молекулярної будови та властивостей ПАР на тип поліморфної кристалічної структури та розмір зерна синтезованого нанокорбонату.

Для надлужних мастильних систем карбонатного типу, отримуваних методом карбонатації зворотних мікроемulsій водних розчинів гідроксиду кальцію у вуглеводневому середовищі, що містить поверхнево-активні кислоти, внаслідок опрацювання значної бази експериментальних даних були виявлені чіткі кореляційні тенденції між просторовими характеристиками використаних ПАР (зокрема, як наслідок молекулярної будови кислот, їх молекулярною масою) та ефективними розмірами карбонатних наноміцел. Подібні кореляції засвідчили наявність ефективної нанорозмірності міцел - самоорганізації процесів карбонатації та утворення міцелярної будови на квантовому рівні (рис. 1,а).

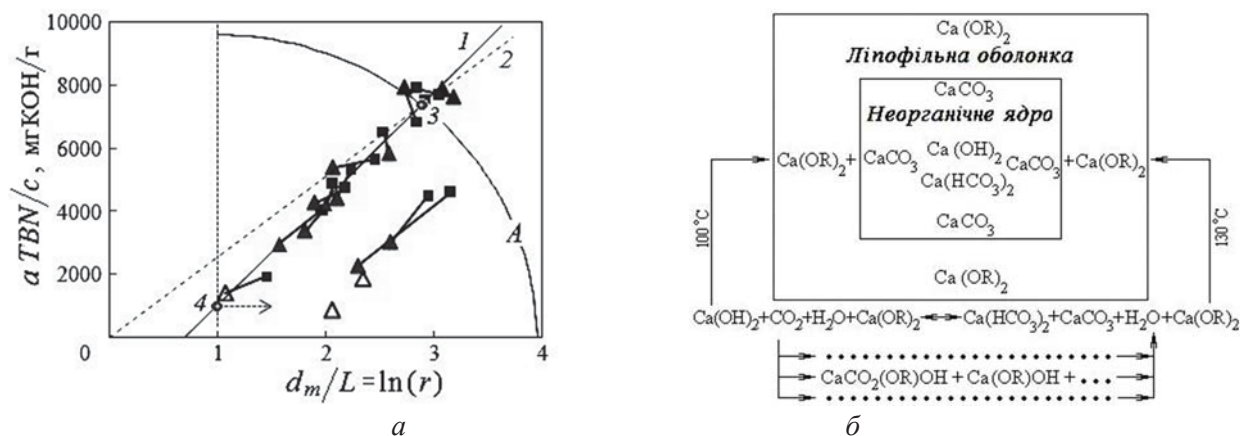


Рис. 1. (а) Кореляція між «нанорозмірністю» та лужними характеристиками міцел у випадку надлужних мастильних систем на основі карбонату кальцію [1], синтезованого в середовищі оливи методом карбонатації. (б) Схематичне відображення процесу карбонатації та утворення надлужних міцел нанокорбонату кальцію, що ілюструє як багатоваріантність реакції утворення олеофільних міцел, так й композиційну неоднорідність неорганічного ядра наноміцели [2]. Позначення [3]: d_m - діаметр наноміцели; L - мінімальна квантова розмірність наноміцели, в нм; a – відношення молекулярних мас органічної кислоти до карбонату; r – молярне відношення карбонату до кислоти; TBN – загальне лужне число мастильної системи; c – концентрація надлужного компонента; 1 та 2 - фазові траєкторії кореляційної діаграми; 3 - полюс перетину фазових траєкторій; 4 - полюс, що відповідає мінімальному розміру міцели ($d_m=L$); A - траєкторія полюсу.

Наноміцели суттєво реагують на зовнішнє оточення, зокрема змінюють вказані на рис. 1,а характеристики зі зміною їх ефективного діаметру під час екстракції надлужного компоненту з мастильного середовища [1]. Всебічний аналіз результатів рентгено-структурних досліджень та вивчення електрохімічних процесів під час титрування зразків вказаних надлужних систем сприяли висновку про те, що активна структурна перебудова карбонатних наноядер міцел під впливом ПАР та зовнішнього середовища зумовлена їх наноконпозиційною комплексною будовою з наявними залишками зв'язаних молекул води (структурної води) та нестабільних (активних) структурних компонент, таких як залишковий гідроксид і, особливо, перехідний гідрокарбонат кальцію [2] (рис. 1,б). До перехідних наноструктурних фаз слід віднести також наявні нанокластери фатериту та залишковий аморфний карбонат.

Розвиток наукових концепцій щодо наноміцелярної будови колоїдних систем, отриманих методом карбонатації, тісно пов'язаний з розвитком сфери їх функціонального застосування в паливно-мастильних матеріалах. Для випадку надлужних мастил нами виявлено [3], що їх експлуатаційні властивості суттєво залежать від характеристик дисперсної фази, а ключові показники якості цих мастил покращуються із зростанням ефективного діаметру карбонатних наноміцел екстраполяційно в діапазоні 10-65 нм. Тому характерно [4-10], що розвиток відповідних мастильних технологій тривалий час відбувався в напрямку збільшення лужності комплексних додатків (пакетів) у оливах та лужності дисперсної фази (надлужного компоненту) в надлужних мастилах (загальна тенденція зростання TBN у діапазоні від 50 до 900 мгКОН/г), що відповідало зміні ефективного діаметру наноміцел карбонату в діапазоні від 3,8 до 22 нм і вище (див. табл.).

Динаміка зацікавленості системами на основі колоїдного карбонату кальцію

Початок періоду. Рік	Функціональне застосування	Тип міцел карбонату кальцію в мастильних матеріалах	Лужність, TBN, мг КОН/г	Ефективний діаметр міцели, нм
1933 [4]	Детергентно-диспергувальні добавки	(Поверхнево-активні речовини в оливах)	0-1	-
1942 [4]	Те ж	Міцели основного типу	≤ 50	3,8-6,4 [4]
1961 [4]	Те ж	Високолужні та надлужні міцели	150-400	(15-150) [5]
1985 [6]	Дисперсна фаза (загущувач) мастила	Надлужні сульфонати Са	400	-
1999 [7]	Те ж	Надлужні комплексні сульфонати Са	500-600	18-22 [3]
2005	Те ж	Надлужні комплексні алкілсаліцилати Са	600-700	13-16 [3]
2006	Те ж	Надлужні комплексні феноляти кальцію	700-900	11-13 [3]
2009 [8]	Те ж	Надлужні комплексні олеати кальцію	330	(14-16)
2012 [9]	(Олео-мастила)	Надлужні Са-системи на оліях та тваринних жирах	-	(20)
2015 [11] та пізніше	Різні дисперсні фази мастила на карбонових кислотах C ₁₈	Надлужні комплексні рициноляти, стеарати та гідроксистеарати Са	(550-700)	(7,4-10) (14-17)

Поштовхом для розвитку мастильних технологій стала висока трибологічна ефективність середньо та високолузних детергентно-диспергувальних додатків до моторних олів, виявлена приблизно в середині 90-х (див., зокрема, [10]). Дещо пізніше це також підтвердилось для надлужних комплексних сульфонатних мастил [7] та надлужних мастил з іншим кислотним аніоном [3, 9, 11]. Результати дослідження тонкоплівкової перебудови сталевих поверхонь [3, 10], що виникає внаслідок механохімічного перетворення поверхні металу та мастильного середовища в тертьових контактних зонах, акцентували увагу на наявності нанокластерів (нанопелюстків) кальциту в структурі міцелярних ядер та сприяли активним рентгеноструктурним дослідженням наноміцелярної будови надлужного компонента, екстрагованого з колоїдних систем.

Згідно з проілюстрованою на рис. 1,а кореляційною діаграмою ефективний діаметр міцел нанокарбонату кальцію зростає в залежності від природи використаних під час синтезу ПАР у напрямку феноляти→алкілсаліцилати→сульфонати в діапазоні 11-22 nm [3]. Виявлено, що структурні зміни в ядрах міцел під час екстракції надлужного компоненту з вуглеводневого середовища відбуваються в напрямку полюсу 3 [1]. Але на сьогодні безпосередньо в околі полюсу 3 зареєстровано точки діаграми тільки для ПАР сульфонатного типу. Цікаві властивості, пов'язані з наноструктурними особливостями міцелярного ядра, спостерігали для оливо-розчинних міцел цього ж типу [12].

Другою особливою ділянкою кореляційної діаграми (рис. 1,а) є полюс 4. В його фазовій точці досягається мінімальний («квантовий») розмір наноміцел ($d_m=L$), після чого, очевидно, відбуваються процеси їх коагуляції та утворення комплексних наноміцел більшого розміру - нові точки потрапляють на зсунуту вправо (на рис. 1 не проілюстровано) паралельну фазову траєкторію кореляційної діаграми. Цю нову фазову траєкторію утворюють вже деякі зразки міцел з ПАР фенолятного типу [3]. Також сюди віднесено практично всі досліджені в літературі міцели нанокарбонату з олеатом кальцію, розмір яких за рахунок коагуляції сягає 16 nm (табл.) та більше. Виникло питання структурних змін ядра під час коагуляції міцел.

Синтез надлужних комплексних кальційових систем на основі різних карбонових кислот C_{18} (стеаринової, 12-гідроксистеаринової, рицинолевої та олеїнової) виявився складнішим завданням, яке, однак, нами було успішно розв'язане [11]. Зразки надлужних мастильних систем та екстрагованого надлужного компоненту досліджували методами потенціометричного титрування та ширококутового розсіювання (WAXS) рентгенівських променів. Для всіх чотирьох типів кислотних аніонів були виявлені подібні тенденції зміни композиційної будови та провідної кристалічної структури міцелярного карбонатного ядра, які проілюстровано на рис. 2 на прикладі міцел зі стеаратами кальцію.

Аналіз дифрактограм засвідчив, що нами вперше синтезовано структуру нанокарбонату кальцію для надлужних систем з мінімальним розміром міцел (табл.), що відповідає полюсу 4 кореляційної діаграми (рис. 1,а). Провідною є специфічна структура фатеритного типу (рис. 2,а, дифрактограма 1). Синергетичний вплив моношару стеаринової кислоти на утворення структури фатериту, осащеної з пересиченого розчину карбонату кальцію, вже відомий [13]. Синтезована нами фатеритна структура нанокарбонату є нестійкою та з часом після коагуляції наноміцел у мастильному середовищі релаксує до структури кальциту (дифрактограма 2).

Відзначимо, що загалом на сьогодні наноміцели карбонатного типу, розмір яких скеровано змінюється внаслідок присутності в міцелярному ядрі нестабільних структурних компонентів та задається під впливом природи ПАР (рис. 1,б), викликають значний інтерес у різноманітних інших галузях застосування як перспективні наноконкомпозити неорганічно-

органічного типу, як квантові точки, що мають нанорозмірність (перехідні квантові властивості від поєднання нуль-мірної та тримірної геометрії), як ефективні наноматеріали в процесах біомінералізації тощо.

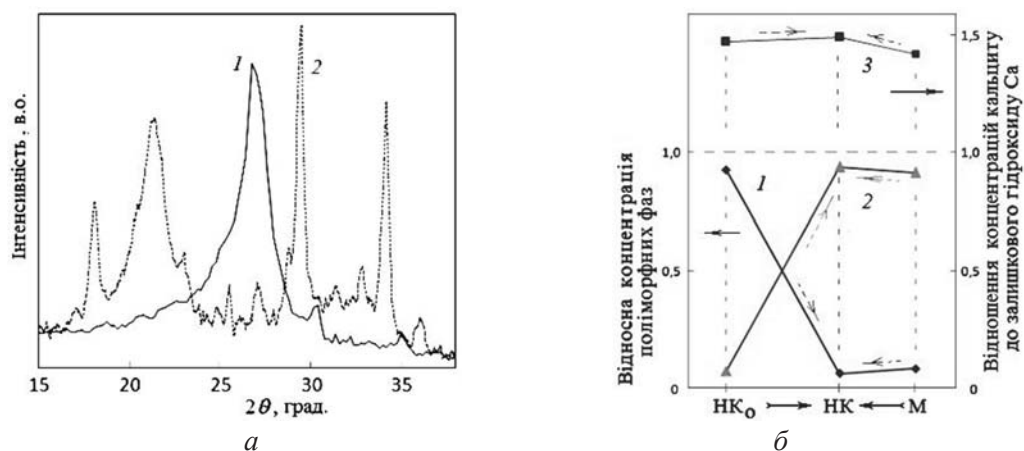


Рис. 2. (а) WAXS дифрактограми зразків надлужного компоненту, екстрагованого з надлужного комплексного стеаратного мастила М: 1 - відразу після синтезу/виготовлення мастила (надлужний компонент НК₀) та 2 - через 8 місяців зберігання цього ж мастила (надлужний компонент НК). (б) Тенденції, розраховані за даними рентгеноструктурного аналізу, для об'ємних концентрацій 1 (фатериту) та 2 (кальциту в сукупності з залишковим гідроксидом) та співвідношення 3 для кальциту та залишкового гідроксиду кальцію в мицелярних наноядрах надлужного компоненту.

Література:

- [1] Міщук О., Кобилянський Є, Іщук Ю.: Поступ в нафтогазопереробній та нафтовім. промисловості, Тези VIII Міжн. н.-т. конф., м. Львів, 16-21 травня 2016 р. Вид. Львівської політехніки, Львів, 2016. - С. 28. - <http://apgip.org.ua/wp-content/uploads/2016/05/apgip-8-abstracts.pdf>
- [2] Mishchuk O.A., Kobylyansky E.V., Tsapliy M.P., Ishchuk Yu.L.: Abs. Ukr.-Germ. Symp.on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, Kyiv, Ukraine, Sep. 21-25, 2015. TOV "TIM-SERVIS", Kyiv, 2015. – P. 74.
- [3] Kobylyansky E., Mishchuk O., Ishchuk Yu.: Chem. & Chem. Tech., 2011, 5 (2), 231. - http://science2016.lp.edu.ua/sites/default/files/Full_text_of_%20papers/full_text_386.pdf
- [4] Главати О.Л.: Физико-химия диспергирующих присадок к маслам. Наукова думка, Киев, 1989.
- [5] Brooks B.W., Shilimkan R.V.: Colloidal & Polymer Science, 1979, 257 (9), 981. - <https://doi.org/10.1007/BF01520725>
- [6] Muir R. , Blokhuis W.: US Patent 4560489, 1985.
- [7] Кобилянський Є., Македонський О., Міщук О., Іщук Ю.: Поступ в нафтогазопереробній та нафтохім. промисловості, Тези II н.-т. конф., м. Львів, 14-17 вересня 1999 р. Львів, 1999. – С. 94.
- [8] Zhang R.: ELGI Eurogrease, 2009, (4), 15.
- [9] Железний Л.В., Велигорская Ю.В., Мищук О.А., Папейкин А.А.: Проблемы машиноведения, Трибология - машиностроению, Т. 2 / Тр. Всерос. н.-т. конф., г. Москва, 29-31 октября 2012 г. Ин-т машиноведения РАН, Москва, 2012. – С. 20-22.
- [10] Vipper A.B., Cook S.J., Karaulov A.K., Moreton D.J., Mischuk O.A., Leahy R.: Lubrication Science, 1997, 9 (2), 207. - Doi: 10.1002/ls.3010090209
- [11] Кобилянський Є., Яворська З., Пшеничка О., Міщук О.: Поступ в нафтогазопереробній та нафтовім. промисловості, Тези VIII Міжн. н.-т. конф., м. Львів, 16-21 травня 2016 р. Вид. Львівської політехніки, Львів, 2016. - С. 95. - <http://apgip.org.ua/wp-content/uploads/2016/05/apgip-8-abstracts.pdf>
- [12] Mishchuk O.A., Yarmolyuk B.M., Bereza L.I.: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018), Abs. Int. Res.-Pract. Conf., Kyiv, Ukraine, August 27-30, 2018. – <http://nano-conference.iop.kiev.ua/en>
- [13] S. Mann, B.R. Heywood, S. Rajam, J.D. Birchall.: Nature, 1988, 334, 692. - Doi: 10.1038/334692a0

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

AUTHOR'S INDEX

- Andrzejewski J. 189
Aneli J. 169, 334, 338
Anyszka R. 20, 165, 347
Astakhova O. 211
- Barantsova A.** 390
Barsky V. 287, 290
Bashta B. 211
Bieliński D.M. 20, 165, 177, 186, 214, 346, 347
Boichenko S. 25, 73, 473
Boiko N. 373
Boiko V. 415
Borzędowska K. 14
Bouyahyi M. 146, 205, 376, 377
Bratychak M. 30, 152, 211
Brostow W. 145, 374
Brzezinski K. 24
Busko N. 390
Buzaladze G. 169
- Chaikivskiy T. 194
Chlibyshyn Y. 194
Cichosz S. 193
Czyrko J. 24
- Danylo I.** 61
Datta J. 182
Demchyna O. 382
Dmitrieva T. 415
Duchateau R. 146, 205, 376, 377
- Falchenko Z. 390
Fałtynowicz H. 35, 446
Figovsky O. 18
- Garamus V.M.** 373
Gaździk B. 95, 99
Gencel O. 374
Głowińska E. 182
Gnativ Z. 194
Golych Yu. 12
Gopi S. 182
Gora M. 376, 377
Gospodarek B. 173
Gozdek T. 214
Grishchenko V. 390
Grytsyna I. 373
Gubanska I. 360
Gudzenko N. 390
Gulyaev V. 283
- Авраменко А. 79
Андріянова М. 298
Астахова О. 258, 261
Баб'як Л. 422
Бабатунде О.О. 237
Баран Н. 405, 414
Баранцова А. 394
Барський В. 236
Бедльовська Х. 414
Білушак Г. 137
Боброва К. 198
Бодачівська Л. 224
Бойко В. 398
Бойченко С. 469
Бортник М. 122
Братичак М. 258
Братичак Мих. Мих. 402
Буклів Р. 122
Бусько Н. 394
Ващук К. 354
Венгер І. 228
Вилческу Г. 239
Внуков О. 215
Волкова Л. 265
Волошина Ю. 83, 254
Воронов А. 356
Воронов С. 202, 356
Вуйцик Л. 198
Гальченко Г. 418
Гаргай Х. 202
Гевусь О. 198
Глуханюк А. 425
Голич Ю. 43
Головенко В. 298
Гордієнко О. 110
Гранчак В. 330
Григоров А. 250, 386
Гринда Ю. 314
Гринишин О. 133, 141
Грищенко О. 414
Грищенко В. 310, 330, 394, 398
Гудзенко Н. 394
Гуменчук О. 110
Гунька В. 129
Гуревіна Н. 298
Давиденко С. 418
Давидов С. 277
Давискиба П. 330
Данилюк Р. 318
Данчук І. 302
Демчук З. 356
Демчук Ю. 129
Дзіняк Б. 306, 326

Нарониук J. T. 146, 182, 205, 377
Нархай К. 159, 372
Невус О. 159, 372
Нимерсен Н. 207
Хьюз З. 374

Іаковлев-Барський Д. 283
Імієла М. 20, 346, 347
Івашків О. 146, 205, 376, 377

Јајор Р. 446
Јанік Н. 14
Јасинська-Вальс Л. 146, 205, 376, 377
Језіорська Р. 147, 178
Јумаділов Т. 155, 207

Качмарczyk J. 446
Кавлін В. 65
Кемпінський Р. 95, 99
Хакімжанов С. 155, 207
Хіміяк Y.Z. 372
Кінаш Н. 159
Клајн К. 214
Клівчівська О. 372
Кобєдза Р. 342, 378
Кондауров Р. 155, 207
Копбайєва М. 207
Корзенієвська Е. 186
Косхелюк С. 12
Косунів А. 207
Козанецький М. 154, 371
Козьяков Р. 415
Кравченко А. 287, 290
Крутко І. 61, 65
Кучінська-Ліпка Ј. 360, 363
Кулаژیński М. 35, 433, 441, 445, 446
Кушмірек М. 346

Лавнічак Р. 173
Лейда К. 73
Левандовська А. 360
Левандовський К. 375
Лохсе С. 145, 374
Лохсе С.
Лукашевич М. 445, 446
Луžны Р. 35, 433, 437, 453

Маркарашвілі Е. 169, 338
Масек А. 193
Мелник Y. 200
Мітіна Н. 159, 372, 373
Мукбаніані О. 169, 338
Мушак В. 415
Місіуківіч О. 8, 173

Дзяман І. 404
Діденко Н. 110
Дмитренко Д. 261
Дончак В. 202
Дудок Г. 350
Дулебова Л. 405
Дунаєвська Н. 57, 103
Ємельяненко В. 277
Єфіменко В. 294
Єфіменко О. 294
Жильцова С. 314
Завалій К. 219
Замікула К. 87, 114
Запорожець А. 236
Зеленський О. 273
Земке В. 402, 405
Зінь О. 429
Знак З. 122, 429
Зубаль О. 258
Зубенко С. 79
Зублев Д. 236
Івасів В. 219
Івашук О. 425
Ільницький З. 322
Калімон Я. 122
Камєєва В. 39
Катрук Д. 354
Кеуш Л. 69
Кінаш Н. 198
Кінгслі К. 356
Кір'янчук В. 356
Кічура Д. 326, 406
Кобілянський С., 485
Ковальчук А. 425
Ковбик А. 465
Коверя А. 69
Когут А. 356
Конда Т. 429
Коновалов С. 79
Корчак Б. 133
Кочетова Я. 394
Кравченко О. 236
Красінський В. 405
Крилова М. 254
Кузьменко О. 57
Кусняк І. 410
Кустовська А. 294
Кучеренко А. 404
Кушнір Ю. 215
Левицька Х. 350
Левицький В. 203, 354
Левтеров А. 79
Ліпка Ю. 129
Лубенець В. 198
Луньова В. 465

Nadashkevich Z. 372
Narowska B. 445
Nebesnyi R. 161
Nykulyshyn I. 194

Okraska M. 186
Olejnik A. 342, 378
Osmanson A.T. 145, 374

Paiuk O. 159
Pajda M. 95, 99
Pavliukh L. 473
Perek P. 346
Piechocki K. 154, 371
Pikh Z. 161
Pirof F. 376, 377
Piszczek K. 148, 375
Pomykała K. 95, 99
Przybytek A. 363
Pstrowska K. 35, 441, 449, 453
Ptak S. 95, 99
Pyshyev S. 30

Razmazashvili M. 169
Riabtseva A. 373
Ripak O. 30
Rymsha K. 382

Satsiuk K. 65
Sayana S. 145
Shamanauri L. 334
Shyshchak O. 211
Siciński M. 177, 214
Sienkiewicz M. 14
Sknar Y. 283
Skórczewska K. 148, 375
Skorokhoda V. 200
Smejda-Krzewicka A. 342, 378
Spasówka E. 178
Sterzyński T. 8, 148, 173
Stoika R. 372, 373
Stolarski M. 35, 453
Stryhanyuk H. 373
Strzelec K. 342, 378
Suberlyak O. 200
Szadkowska A. 178
Szczehowicz M. 177
Szostak M. 189

Максимович Б. 77
Мамренко О. 418
Мардупенко О. 250
Масаковська Л. 418
Масюк А. 203, 354, 404
Матвієнко А. 314
Мацьків О. 422
Мельник С. 318
Мельник Ю. 318, 410
Мірошниченко Д. 49
Міщук О., 485
Міхалскі Я. 481
Моравський В. 404
Мотруніч О. 425
Нагурський А. 141
Намеснік Я. 261
Небесний Р. 219
Ніколайчук Ю. 232
Опарін С. 277
Опейда Й. 265
Опейда Л. 314
Оробчук О. 306
Охріменко М. 79
Паньків М. 404
Папейкін О. 228
Патриляк Л. 79, 83, 254
Пертко О. 83, 254
Пиш'єв С. 129, 137, 239
Пиш'єва А. 137
Підсадюк М. 306
Пінчук С. 418
Поліщук С. 57
Полюжин І. 322
Похмурська А. 414
Почапська І. 457
Присяжний Ю. 137
Пушак А. 107
Ранський А. 110
Ріпак Л. 202
Ріпак О. 258, 261
Романчук В. 43, 126, 237
Рослик І. 418
Рудкевич М. 137
Сафронов О. 228
Семенюк Н. 350
Сисюк В. 310, 330
Сідун Ю. 129
Сімонов О. 418
Сінкевич І. 250
Скібіцький Р. 198
Скорохода В. 350
Скорохода Т. 410
Слюзар А. 122
Солодкий С. 322
Стройвас А. 103
Суберляк О. 405, 414

Tatishvili T. 169, 338
Teslya Y. 283
Tlashadze A. 338
Tobola D. 374
Tomaszewska J. 148, 375
Tomczyk M. 186
Trojanowska D. 376, 377

Vdovenko S. 461
Vlasov G. 287, 290
Vovk O. 73

Walendziewski J. 35, 433, 437, 441
Weathers D.L. 374
Witowska K. 189
Wolski K. 193
Wręczycki J. 165

Yakovlieva A. 25, 73
Yavir K. 65
Yeskalieva G. 155, 207
Yevchuk I. 382

Zaichenko A. 159, 372, 373
Zajchowski S. 148, 375
Zhyhailo M. 382
Zinchenko O. 47
Żubrowska M. 178

Субтельний Р. 306
Суहाцький Ю. 429
Тамко В. 269
Тарнавчик І. 356
Тертишна О. 87, 114
Тертишний О. 114
Тітов Т. 110
Топільницький П. 43, 126, 237
Торянік Е. 246
Трофімов І. 477
Фатенко С. 53
Фатеев А. 57
Фідчунов О. 242
Філіпович А. 310
Хавунко О. 314
Хлібшин Ю. 141, 457
Холявченко Л. 277
Цвик В. 402
Цюпко Ф. 322
Чераньов Р. 215
Червінський Т. 133
Черняк Л. 118
Чопик Н. 402
Шаманський С. 469
Шаповал К. 350
Швед М. 137
Шевкопляс В. 269
Шевченко О. 39, 302
Шевчук О. 356
Шендрік Т. 57, 103, 269
Шепелюк І. 410
Шимушовський І. 281
Шищак О. 258, 261
Шищак О.
Шкільнюк І. 91
Шкробтак В. 239
Шпирка І. 219
Щербій В. 318
Щудло Т. 103
Яворська Ю. 483
Яворська З., 485
Яворський А. 483
Якимович А. 198
Яковенко А. 79
Янечко Е. 481

ЗМІСТ

CONTENTS

Програмний комітет конференції	3
Scientific committee	4
Спонсори конференції Sponsors.....	5
ПЛЕНАРНІ ДОПОВІДІ PLENARY PRESENTATIONS	7
STRUCTURE - PROPERTIES RELATIONSHIP IN PHYSICALLY MODIFIED SEMI-CRYSTALLINE POLYMERS Tomasz Sterzyński, Olga Mysiukiewicz	8
PJSC "Ukratnafta" – STAGES OF DEVELOPMENT AND TRANSITION TO THE GAS AND DIESEL FUELS EXTRACT IN ACCORDANCE WITH EURO 5 REQUIREMENT Sergei Koshelyuk, Yuri Golych	12
POLYMER MODIFIED BITUMEN Helena Janik, Maciej Sienkiewicz, Kaja Borzędowska	14
ORGANIC WATER SOLUBLE SILICATES FOR THE PROTECTIVE COATINGS MANUFACTURE Oleg L. Figovsky	18
CERAMIZABLE POLYMER COMPOSITES – POSSIBILITIES AND CHALLENGES Dariusz M. Bieliński, Rafał Anyszka, Mateusz Imiela	20
METAL-CATION-BASED REGULATION OF ENZYME DYNAMICS Krzysztof Brzezinski and Justyna Czyrko	24
CONCEPTUAL FUNDAMENTALS OF ALTERNATIVE MOTOR FUELS IMPLEMENTATION: MODERN CHALLENGES, PROBLEMS AND PERSPECTIVES Sergii Boichenko, Anna Yakovlieva	25
УСНІ ДОПОВІДІ ORAL PRESENTATIONS	29
Перероблення нафти та газу	
Oil and gas processing	30
OBTAINING AND APPLICATION OF COUMARONE-INDENE RESINS ON THE BASIS OF LIQUID PRODUCTS COKING PROCESS Serhiy Pyshyev, Oresta Ripak, Michael Bratychak	30
CATALYTIC AFTERBURNING OF VOLATILE POLLUTANTS FROM BIOMASS COMBUSTION Marek Kułażyński, Jerzy Walendziewski, Katarzyna Pstrowska, Hanna Fałtynowicz, Rafał Łuzny, Marek Stolarski	35
МОДИФІКАЦІЯ ДИЗЕЛЬНИХ ПАЛИВ ОРГАНІЧНИМИ КОМПОНЕНТАМИ З НЕХАРЧОВОЇ СИРОВИНИ Олена Шевченко, Валерія Каменєва	39
ЗНЕВОДНЕННЯ ПАСТКОВИХ ПРОДУКТІВ ТА АМБАРНИХ НАФТ Юрій Голич ¹ , Петро Топільницький ² , Вікторія Романчук ²	43
FITTING LABORATORIES OF PJSC “UKRTATNAFTA” WITH MODERN EQUIPMENT GUARANTEES HIGH PRODUCT QUALITY Olena Zinchenko	47
ЕФЕКТИВНЕ ВИКОРИСТАННЯ ОКИСНЕНОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ДОМЕННОГО КОКСУ Денис Мірошніченко	49
ВУГІЛЬНІ ШИХТИ З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ ГАЗОВОГО ВУГІЛЛЯ Сергій Фатенко	53
СКЛАД ВОДНИХ ЕКСТРАКТІВ СОЛОНОГО ВУГІЛЛЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ УТИЛІЗАЦІЇ Антон Фатєєв, Олександр Кузьменко, Тетяна Шендрік, Сергій Поліщук, Наталія Дунаєвська	57
USE OF CHEMICAL BLOWING AGENT FOR FOAMING MODIFIED COAL TAR PITCH Iryna Danylo, Iryna Krutko	61
LOW-TEMPERATURE THERMOCHEMICAL TRANSFORMATIONS OF THE COAL TAR PITCH BY THE CHEMICAL ADDITIVES Iryna Krutko, Viacheslav Kaulin, Kateryna Yavir, Kostiantyn Satsiuk	65
ОТРИМАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ З БІОМАСИ Ліна Кеуш, Андрій Коверя	69
STUDY OF LOW-TEMPERATURE PROPERTIES OF AVIATION BIOFUELS Anna Yakovlieva ¹ , Oksana Vovk, Sergii Boichenko, Kazimierz Lejda	73
ПЕРСПЕКТИВИ НАФТОГАЗОВОГО КОМПЛЕКСУ УКРАЇНИ Богдан Максимович	77
ПОРІВНЯЛЬНІ МОТОРНІ СТЕНДОВІ ВИПРОБУВАННЯ СУМІШЕВИХ ПАЛИВ НА ОСНОВІ ЕТИЛОВИХ ТА БУТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ Сергій Коновалов, Любов Патриляк, Степан Зубенко, Михайло Охріменко, Анжела Яковенко, Антон Левтеров, Андрій Авраменко	79
APGIP-9	
Ukraine, Lviv, May 14–18, 2018	

КОКСОУТВОРЕННЯ НА КАТАЛІЗАТОРАХ З ДЕЗАКТИВОВАНОЮ ЗОВНІШНЬОЮ ПОВЕРХНЕЮ Олександра Пертко, Юлія Волошина, Любов Патриляк	83
ПІДГОТОВКА НАФТИ ДО ТРАНСПОРТУВАННЯ І ЗБЕРІГАННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДІВ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ Костянтин Замікула, Олена Тертишна	87
ВПЛИВ МІКРОБІОЛОГІЧНОГО ЗАБРУДНЕННЯ НА КОМПОНЕНТНИЙ СКЛАД АВІАЦІЙНИХ ПАЛИВ Ірина Шкільнюк	91
INNOVATIVE CORROSION INHIBITOR FOR HYDROCARBON STREAMS IN REFINERY INDUSTRY AND OIL-FIELD APPLICATIONS Roman Kempniński, Barbara Gaździk, Stefan Ptak, Kamil Pomykała, Michał Pajda.	95
INNOVATIVE CORROSION INHIBITOR AND SCALE INHIBITOR/ DISPERSANT PACKAGE FOR WATER COOLING SYSTEMS IN REFINERY, POWER PLANTS AND CRUDE OIL PRODUCTION Barbara Gaździk, Roman Kempniński, Michał Pajda, Stefan Ptak, Kamil Pomykała	99
ОСОБЛИВОСТІ СУМІСНОГО ТЕРМОЛІЗУ ВИСОКОМЕТАМОРФІЗОВАНОГО ВУГІЛЛЯ З РІЗНИМИ ВИДАМИ БІОМАСИ Анджей Стрйвас, Тарас Щудло, Тетяна Шендрік, Наталя Дунаєвська	103
НОВІТНІ РОЗРОБКИ, ДОСЯГНЕННЯ ТА ПРОДУКТИ ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ БУРІННЯ ТОВ «ПАЛТЕХ» Андрій Пушак	107
ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ НА ТРИБОТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ІНДУСТРІАЛЬНИХ ОЛИВ Анатолій Ранський, Ольга Гордієнко, Тарас Тітов, Наталя Діденко, Олександр Гуменчук	110
АГРЕГАЦІЯ АСФАЛЬТЕНІВ У НАФТОВИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ Костянтин Замікула, Олена Тертишна, Олег Тертишний	114
СУЧАСНІ СПОСОБИ ЗАПОБІГАННЯ ВТРАТАМ БЕНЗИНІВ. ЕКОЛОГІЧНИЙ АСПЕКТ Лариса Черняк	118
ХІНГІДРОННИЙ МЕТОД ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ГАЗІВ ВІД СІРКОВОДНЮ. ВИБІР МАСООБМІННОГО ОБЛАДНАННЯ Андрій Слюзар, Ярослав Калимон, Зеновій Знак, Роксоляна Буклів, Марія Бортник	122
ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ НАФТОЗАВОДСЬКОГО ОБЛАДНАННЯ НА ОСНОВІ ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ СИРОВИНИ Петро Топільницький, Вікторія Романчук	126
МОДИФІКУВАННЯ ДОРОЖНИХ НАФТОВИХ БІТУМІВ СМОЛАМИ, ОТРИМАНИМИ З ФЕНОЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ Володимир Гунька, Юрій Демчук, Юрій Липко, Юрій Сідун, Сергій Пиш'єв	129
РЕГЕНЕРАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ НАФТОВИХ ОЛИВ: АКТУАЛЬНІСТЬ, ПРОБЛЕМИ ТА ШЛЯХИ ЇХ ВИРІШЕННЯ Богдан Корчак, Олег Гринишин, Тарас Червінський	133
ОПТИМАЛЬНІ УМОВИ ПРОЦЕСУ ОКСИДАЦІЙНОГО ЗНЕСІРЧЕННЯ ВУГІЛЛЯ З МЕТОЮ ОДЕРЖАННЯ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПИЛОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА Юрій Присяжний, Марія Швед, Сергій Пиш'єв, Галина Білушак, Анастасія Пиш'єва, Мар'ян Рудкевич ²	137
ВИКОРИСТАННЯ ГУМОВОЇ КРИХТИ ДЛЯ МОДИФІКУВАННЯ БІТУМІВ, ОДЕРЖАНИХ З ЗАЛИШКІВ ПЕРЕРОБКИ ПАРАФІНІСТИХ НАФТ Андрій Нагурський, Юрій Хлібишин, Олег Гринишин	141
Нафтохімія	
Petrochemistry	145
FLEXIBILITY OF POLYMERS AND POLYMER-BASED COMPOSITES Witold Brostow, Sven Lohse, Allison T. Osmanson and Susmitha Sayana	145
SYNTHESIS AND APPLICATION OF FUNCTIONALIZED POLYOLEFINS Lidia Jasinska-Walc, Ostap Ivashkiv, Miloud Bouyahyi, Jozef T. Haponiuk, Rob Duchateau	146
SPHERICAL NANOSILICA BASED NANOSTRUCTURED COMPOSITES Regina Jeziórska	147
THERMAL EFFECTS OF PVC BY ITS STRUCTURE AND COMPOSITION MODIFICATION Jolanta Tomaszewska, Tomasz Sterzyński, Katarzyna Skórczewska, Kazimierz Piszczek, Stanisław Zajchowski	148
FUNCTIONAL OLIGOMERS BASED ON PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS Michael Bratychak	152
IMPACT OF SOME NSAIDS ON VOLUME PHASE TRANSITION IN POEGMAS HYDROGELS Krzysztof Piechocki, Marcin Kozanecki	154

SELECTIVITY OF INTERGEL SYSTEM BASED ON HYDROGELS OF POLYACRYLIC ACID AND POLY-4-VINYLPYRIDINE TO NEODYMIUM AND CERIUM IONS Jumadilov T.K., Kondaurov R.G., Yeskalieva G., Khakimzhanov S.A.	155
MOLECULAR ASSEMBLAGE OF BLOCK/COMB-LIKE POLYAMPHIPHILS AND SELF-ASSEMBLIES IN LIQUIDS AND ON SURFACES Alexander Zaichenko, Nataliya Mitina, Khrystina Harhay, Olena Paiuk, Nataliya Kinash, Orest Hevus	159
ACRYLIC ACID SYNTHESIS. CONVENTIONAL (OIL-BASED) METHOD VS NEW APPROACHES Roman Nebesnyi, Zoryan Pikh	161
SULFUR/ORGANIC COPOLYMERS AS VULCANIZING AGENTS FOR RUBBER Jakub Wręczycki, Dariusz M. Bieliński, Rafał Anyszka	165
COMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF RENEWABLE RAW MATERIALS O. Mukbaniani, J. Aneli, E. Markarashvili, T. Tatrishvili, M. Razmazashvili, G. Buzaladze	169
EFFECT OF POLYMERIC MATRIX ON CONDUCTIVE NETWORK CREATION AND ELECTRICAL, RHEOLOGICAL, MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON BLACK-FILLED COMPOSITES Olga Mysiukiewicz, Bartosz Gospodarek, Paweł Ławniczak, Tomasz Sterzyński	173
ELASTOMER COMPOSITES OF BUTADIENE ACRYLONITRILE RUBBER CONTAINING GRAPHENE NANOPATELETS Maja Szczechowicz, Dariusz Bieliński, Mariusz Siciński	177
POLYLACTIDE AND THERMOPLASTIC STARCH BLENDS PLASTICIZED WITH SILANE COMPOUNDS Agnieszka Szadkowska, Regina Jeziórska, Ewa Spasówka, Magdalena Żubrowska	178
GOOD HEALTH PRODUCTS AND POLYMER COMPOSITES OBTAINED WITH THE USE OF NATURAL ORIGIN MICRO- AND NANOFIBERS Józef T. Haponiuk, Sreeraj Gopi, Ewa Głowińska, Janusz Datta	182
LASER TEXTURIZING OF RUBBER SURFACE Michał Okraska, Dariusz Bieliński, Ewa Korzeniewska, Mariusz Tomczyk	186
THE PREPARATION AND PROPERTIES OF HIGHLY FILLED INJECTION MOLDED POLYPROPYLENE COMPOSITES. COMPARISON OF NATURAL FILLERS: WOOD FLOUR AND BUCKWHEAT HUSK Jacek Andrzejewski, Kamila Witowska, Marek Szostak	189
INNOVATIVE CELLULOSE FIBRE REINFORCED ETHYLENE-NORBORNENE COPOLYMER COMPOSITES Stefan Cichosz, Anna Masek, Korneliusz Wolski	193
INNOVATIVE PERSPECTIVES OF USING HEAVY PYROLYSIS RESIN Irena Nykulyshyn, Taras Chaikivskiy, Zoriana Gnativ, Yuriy Chlibyshyn	194
НОВІ СУЛЬФУРОВМІСНІ САХАРИДИ: СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ Орест Гевусь, Наталія Кінаш, Лідія Вуйцик, Катерина Боброва, Роман Скібіцький, Андрій Якимович, Віра Лубенець	198
POLYVINYLPYRROLIDONE AS A REACTING MODIFIER IN POLYMER CHEMISTRY Oleh Suberlyak, Volodymyr Skorokhoda, Yuriy Melnyk	200
ОСОБЛИВОСТІ СУСПЕНЗІЙНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ СТИРЕНУ В ПРИСУТНОСТІ АМФІФІЛЬНИХ ОЛІГОПЕРОКСИДІВ Володимир Дончак, Христіна Гаргай, Любов Ріпак, Станіслав Воронов	202
ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ З МОДИФІКОВАНИМИ МЕТАЛОВМІСНИМИ СИЛКАТНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ Володимир Левицький, Андрій Масюк	203
POLYOLEFIN-BASED BLENDS; PREPARATION AND THEIR PERFORMANCE ANALYSIS Ostap Ivashkiv, Lidia Jasinska-Walc, Miloud Bouyahyi, Jozef T. Haponiuk, Rob Duchateau	205
FEATURES OF SAMARIUM IONS SORPTION BY INTERGEL SYSTEM BASED ON RARE-CROSSLINKED POLYMER HYDROGELS OF POLYACRYLIC ACID AND POLY-4-VINYLPYRIDINE Jumadilov T.K., Kosunov A.O., Kondaurov R.G., Kopbayeva M.P., Yeskalieva G.K., Himersen H., Khakimzhanov S.A.	207
OLIGOMERS WITH FREE CARBOXY AND EPOXY GROUPS AS AN ADDITIVE FOR POLYMER MODIFIED BITUMEN Olena Shyshchak, Olena Astakhova, Bogdana Bashta, Michael Bratychak	211
VULCANIZATES OF SBR FILLED WITH MODIFIED GROUND TYRE RUBBER Katarzyna Klajn, Tomasz Gozdek, Mariusz Siciński, Dariusz M. Bieliński	214
ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО ЗАЛІЗНОГО ПОРОШКУ З ВІДХОДІВ ПРОКАТНОГО ВИРОБНИЦТВА Роман Чераньов, Олександр Внуков, Юлія Кушнір	215
СУМІСНЕ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ ТА МЕТИЛАКРИЛАТУ ОКИСНЮВАЛЬНОЮ КОНДЕНСАЦІЄЮ МЕТАНОЛУ З ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ Ірина Шпирка, Роман Небесний, Володимир Івасів, Катерина Завалій	219

	СТЕНДОВА СЕСІЯ POSTER PRESENTATIONS	223
P1	Перероблення горючих копалин	
	Oil and gas processing	224
	РОЗРОБЛЕННЯ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДНИХ МІКРОЕМУЛЬСІЙНИХ МАСТИЛЬНО-ХОЛОДИЛЬНИХ РІДИН НА ОСНОВІ БІОКОМПОНЕНТІВ Лариса Боначівська	224
	ЛІТІЙОВІ МАСТИЛА НА МИЛАХ ГІДРОКСОКИСЛОТ ОЛІЙ Олексій Папейкін, Олег Сафронов, Ірина Венгер	228
	ТЕМПЕРАТУРА ЗАЙМАННЯ ВУГІЛЛЯ. ПИТАННЯ АДДИТИВНОСТІ Юрій Ніколайчук	232
	ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ КОКСОВИХ БАТАРЕЙ Зублев Д.Г., Барський В.Д., Кравченко О.В. Запорожець А.Й.	236
	ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАФТ НІГЕРІЇ ТА ШЛЯХИ ЇХ ПЕРЕРОБКИ Бабатунде Олаулава Олуфемі, Топільницький Петро, Романчук Вікторія	237
	УСТАНОВКА АДСОРБЦІЙНОЇ ОСУШКИ ПРИРОДНОГО ГАЗУ Сергій Пиш'єв, Василь Шкробтак, Габріель Вилческу	239
	РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РУХУ КОКСУ НА МАСШТАБНІЙ 3D МОДЕЛІ УСГК Олексій Фідчунов	242
	СТАБІЛЬНІСТЬ ВИРОБНИЦТВА ТА ЯКОСТІ ДОМЕННОГО КОКСУ Едуард Торянік	246
	ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ УСТАНОВОК КАТАЛІТИЧНОГО КРЕКІНГУ Андрій Григоров, Ірина Сінкевич, Олексій Мардупенко	250
P2	Нафтохімія і вуглехімія	
	Petrochemistry and coal chemistry	254
	ІЗОМЕРИЗАЦІЯ ЛІНІЙНОГО ГЕКСАНУ НА НІКЕЛЬВМІСНОМУ МОРДЕНІТІ Любов Патриляк, Марія Крилова, Олександра Пертко, Юлія Волошина	254
	ІНДЕН-КУМАРОНОВІ СМОЛИ З ЕПОКСИДНИМИ ГРУПАМИ НА ОСНОВІ ЛЕГКОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНО-ВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ Олена Астахова, Ореста Ріпак, Олена Шищак, Ольга Зубаль, Михайло Братичак	258
	ІНДЕН-КУМАРОНОВІ СМОЛИ З КАРБОКСИЛЬНИМИ ГРУПАМИ НА ОСНОВІ ЛЕГКОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ Ореста Ріпак, Олена Астахова, Олена Шищак, Яцек Намеснік, Дарина Дмитренко	261
	ПРО МЕХАНІЗМ ОКИСЛЕННЯ НАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ В КОНЦЕНТРОВАНІЙ СІРЧАНІЙ КИСЛОТІ Лариса Волкова, Йосип Опейда	265
	СМОЛИ СУМІСНОГО ТЕРМОЛІЗУ ВУГІЛЛЯ І ВІДХОДІВ КХЗ Тетяна Шендрік, Володимир Шевкопляс, Василь Тамко	269
	ОТРИМАННЯ ДОМЕННОГО КОКСУ З МОДИФІКОВАНОЇ ТРАМБОВАНОЇ ШИХТИ Олег Зеленський	273
	ПАРОВА ПЛАЗМА В ТЕХНОЛОГІЯХ ТЕРМОХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ ВУГЛЕЦЕВМІСНИХ СЕРЕДОВИЩ Леонід Холявченко, Сергій Опарін, Володимир Ємельяненко, Сергій Давидов	277
	ТОВ «КСМ ПРОТЕК» Шимушовський Ігор	281
	NEW TEMPERATURE DEPENDENCE OF VAPOR PRESSURE (REFERENCE DATA) Denis Iakovlev-Barsky ^a , Vitaliy Gulyaev ^a , Yuriy Sknar ^b , Yevgeny Teslya ^b	283
	ABOUT ONE PARTIAL SIMILARITY CRITERION OF CHEMICAL TECHNOLOGICAL PROCESS Vadim Barsky, Alexander Kravchenko, Gennady Vlasov	287
	ONCE MORE ABOUT CRITERIA OF CHEMICAL SIMILARITY Vadim Barsky, Alexander Kravchenko, Gennady Vlasov	290
P3	Хімотологія горючо-мастильних речовин і технічних рідин	
	Chemmotology of lubricants and technical liquids	294
	ВИЗНАЧЕННЯ ЗМІНИ ОСНОВНИХ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ МОТОРНОЇ ОЛИВИ CASTROL MAGNETEC SAE 5W-30 В ПРОЦЕСІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ Валерій Єфименко, Антоніна Кустовська, Олександр Єфименко, Наталія Атаманенко	294
	УТИЛІЗАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ШИН ШЛЯХОМ ПІРОЛІЗУ ТА АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ОТРИМАНИХ ПРОДУКТІВ Віталій Головенко, Наталія Гуревіна, Марина Андріянова	298
	ВЛАСТИВОСТІ БЕНЗИНІВ РЕФОРМУЛЬОВАНИХ ВТОРБУТАНОЛОМ Ігор Данчук, Олена Шевченко	302
	APGIP-9	

P4	Продукти органічного синтезу	
	Organic synthesis products	306
	ХІМІЧНА СТІЙКІСТЬ ТА ВОЛОГОПОГЛИНАННЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СМОЛ Роман Субтельний, Михайло Підсадюк, Оксана Оробчук, Богдан Дзіняк	306
	ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЕПОКСИУРЕТАНІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ ТА АЛІФАТИЧНИХ ЦИКЛОКАРБОНАТНИХ ОЛІГОМЕРІВ Валентина Сисюк, Андрій Філіпович, Володимир Грищенко	310
	ІНІЦЮВАННЯ РІДИННОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ КУМОЛУ ПЕРМАНГНАТОМ КАЛІЮ Любов Опейда, Юрій Гринда, Оксана Хавунко, Анатолій Матвієнко, Світлана Жильцова	314
	ОДЕРЖАННЯ ЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ З ВІДХОДІВ ПЕРЕРОБКИ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ Юрій Мельник, Степан Мельник, Роман Данилюк, Валентина Щербій	318
	ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ НОВИХ ПРОМИСЛОВИХ АКТИВАТОРІВ МІНЕРАЛЬНОГО ПОРОШКУ ДЛЯ АСФАЛЬТОБЕТОНУ Зеновій Ільницький, Ігор Полюжин, Федір Цюпко, Сергій Солодкий	322
	ОДЕРЖАННЯ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ОЛІГОМЕРІВ Дарія Кічура, Богдан Дзіняк	326
P5	Полімери, композити і нанокompозити	
	Polymeric materials, composites and nanocomposites	330
	РОЗРОБКА ФОТОПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ МОДИФІКАТОРІВ ДЛЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ЗАПИСУ ІНФОРМАЦІЇ Валентина Сисюк, Василь Гранчак, Петро Давискиба, Володимир Грищенко	330
	COMPOSITES BASED ON SECONDARY POLYETHYLENE AND GEORGIAN MINERALS Lana Shamanauri and Jimsher Aneli	334
	FLUORINE CONTAINING SILOXANE BASED POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANES O. Mukbaniani, J. Aneli, T. Tatrishvili, E. Markarashvili, A. Tlashadze	338
	NEW RUBBER PRODUCTS WITH HIGHER FLAME RESISTANCE PRODUCED FROM BUTADIENE ELASTOMER Anna Olejnik, Aleksandra Smejda-Krzewicka, Piotr Kobędza, Krzysztof Strzelec	342
	INFLUENCE OF COMILLING AND VARIOUS CONTENT OF MICA AND FLUXING AGENT IN CERAMIZABLE ELASTOMERIC COMPOSITES Małgorzata Kuśmierk, Mateusz Imiela, Paulina Perek, Dariusz M. Bieliński	346
	PROPERTIES OF CERAMIZABLE STYRENE-BUTADIENE RUBBER COMPOSITES CONTAINING GRAPHITE Mateusz Imiela, Rafał Anyszka, Dariusz M. Bieliński	347
	ВПЛИВ ПРИРОДИ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ ТА НАПОВНЮВАЧА НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ОСТЕОПЛАСТИЧНИХ ПОРИСТИХ КОМПОЗИТІВ Володимир Скорохода, Наталія Семенюк, Галина Дудок, Христина Левицька, Катерина Шаповал	350
	ПОЛІЕСТЕР-ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНІ КОМПОЗИТИ З ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ Діана Катрук, Андрій Масюк, Катерина Ващук, Володимир Левицький	354
	СИНТЕЗ АКРИЛІОЛІАМІНОЕТИЛІОЛІВАТУ З ТРИГЛІЦЕРИДІВ ОЛИВКОВОЇ ОЛІЇ ТА ЙОГО ВІЛЬНОРАДИКАЛЬНОЇ ГОМО – ТА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ Васирина Кір'янчук, Зоряна Демчук, Ігор Тарнавчик, Кайл Кінгслі, Ананій Когут, Олег Шевчук, Андрій Воронов, Станіслав Воронов	356
	DEGRADABLE POLY (ESTER ETHER) URETHANES (PEEURS) AS A NOVEL MATERIALS FOR BONE TISSUE ENGINEERING Lewandowska A., Gubanska I., Kucińska-Lipka J.	360
	DEGRADATION STUDY AND IMPACT ASSESSMENT OF THE TPS/PLA/PVA COMPOSITIONS ON THE MARINE FLORA POPULATION Agnieszka Przybytek, Justyna Kucińska-Lipka	363
	CARBOCHAIN POLYMERS WITH AZOFRAGMENTS AS SIDE MOIETIES Syromyatnikov V.G., Savchenko I.O., Tarasenko V.V., Davidenko N.O., Studzinsky S.L.	367
	IRRADIATION DOSE USED FOR ELECTRON BEAM IRRADIATION VS POGMA HYDROGELS PROPERTIES Krzysztof Piechocki, Marcin Kozanecki	371
	LUMINESCENT POLYMER-SIO ₂ NANOCOMPOSITES FOR CELL LABELING Nataliya Mitina, Olga Klyuchivska, Khrystyna Harhay, Rostyslav Stoika, Zoryana Nadashkevich, Orest Hevus, Yaroslav Z. Khimiyak, Alexander Zaichenko	372

COMB-LIKE SURFACTANTS COMBINING SIDE POLYETHYLENE GLYCOL AND POLYELECTROLYTE BRANCHES: SYNTHESIS, CHARACTERISTICS, AND APPLICATION AS NANOREACTORS AND CARRIERS Nataliya Mitina, Anna Riabtseva, Iryna Grytsyna, Nataliya Boiko, Vasil M. Garamus, Hryhoriy Stryhanyuk, Rostyslav Stoika, Alexander Zaichenko	373
IMPLANTATION OF HE AND KR IONS IN METALS AND POLYMERS Witold Brostow, Osman Gencel, Zachary Hughes, Sven Lohse, Allison T. Osmanon, Daniel Tobola and Duncan L. Weathers	374
HYBRID POLYMER COMPOSITES WITH WOOD AND GRAPHITE FILLERS Jolanta Tomaszewska, Kazimierz Piszczek, Stanisław Zajchowski, Katarzyna Skórczewska, Krzysztof Lewandowski	375
FUNCTIONALIZED POLYOLEFINS; SYNTHESIS AND PERFORMANCE OF OH- AND COOH-FUNCTIONALIZED POLYPROPYLENE Fanny Pirot, Miloud Bouyahyi, Lidia Jasinska-Walc, Dagmara Trojanowska, Magdalena Gora, Ostap Ivashkiv, Rob Duchateau	376
COMPATIBILIZATION OF POLYOLEFIN-BASED BLENDS; PREPARATION AND THEIR PERFORMANCE ANALYSIS Dagmara Trojanowska, Lidia Jasinska-Walc, Miloud Bouyahyi, Fanny Pirot, Magdalena Góra, Ostap Ivashkiv, Jozef T. Haponiuk, Rob Duchateau	377
ELASTOMERIC BLENDS CONTAINING CHLOROSULFONATED POLYETHYLENE AND STYRENE-BUTADIENE RUBBER Piotr Kobedza, Aleksandra Smejda-Krzewicka, Anna Olejnik, Krzysztof Strzelec	378
THE DEVELOPMENT OF PROTON CONDUCTIVE HYBRID ORGANIC-INORGANIC MEMBRANES Mariia Zhyhailo, Oksana Demchyna, Khrystyna Rymsha, Iryna Yevchuk	382
ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ПЕРЕРОБКИ ПОБУТОВИХ ПОЛІМЕРНИХ ВІДХОДІВ Андрій Григоров	386
CHARACTERIZATION OF POLYMERIC MATERIALS BASE ON THE OLYGOMERS WITH TERMINAL FUNCTIONAL GROUPS Antonina Barantsova, Vladimir Grishchenko, Nataliya Busko, Nataliya Gudzenko, Zoya Falchenko	390
СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОЛІГОМЕРНИХ ТЕРМО-ФОТОІНІЦІАТОРІВ ТА БЛОККОПОЛІМЕРІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ Наталія Бусько, Володимир Грищенко, Антоніна Баранцова, Наталія Гудзенко, Ярослава Кочетова	394
ПЕРОКСИД ВОДНЮ ЯК АГЕНТ ПЕРЕДАЧІ ЛАНЦЮГА ПРИ РАДИКАЛЬНІЙ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ДІЄНІВ Віталій Бойко, Володимир Грищенко	398
СТРУКТУРУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК В ПРИСУТНОСТІ МОДИФІКОВАНОЇ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ МЕТОДОМ УФ-ОПРОМІНЕННЯ Михайло Мих. Братичак, Вікторія Земке, Наталія Чопик, Володимир Цвик	402
МЕТАЛОНАПОВНЕНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИТИ Володимир Моравський, Анастасія Кучеренко, Ірина Дзяман, Андрій Масюк, Марія Паньків	404
НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІАМІДУ ТА МОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ Володимир Красінський, Олег Суберляк, Наталія Баран, Вікторія Земке, Людмила Дулебова	405
ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ НАФТОХІМІЇ Дарія Кічура	406
ПОЛІМЕР-ДЕРЕВИННІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ Ірина Шепелюк, Ірина Кусняк, Юрій Мельник, Тарас Скорохода	410
НОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПВП ТА ВИРОБІВ НА ЇХ ОСНОВІ Олександр Грищенко, Олег Суберляк, Анна Похмурська, Христина Бедльовська, Наталія Баран	414
POLYMERIC COMPOSITES BASED ON LIQUID RUBBERS AND SECONDARY POLYETHYLENE Myshak Vladimir, Kozyakov Pavel, Boiko Vitali, Dmitrieva Tatiana	415
Р6 Екологічні аспекти виробництва та використання продуктів нафтопереробки і нафтохімії Ecological aspects of petroleum industry and petrochemistry	418
ДОСВІД ЗАСТОСУВАННЯ КОМПЛЕКСНОГО ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ НАСОСНО-КОМПРЕСОРНИХ ТРУБ ПРИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ В СВЕРДЛОВИНАХ ЛУЦЕНКІВСЬКОГО ГАЗОКОНДЕНСАТНОГО РОДОВИЩА Софія Пінчук, Євген Давиденко, Галина Гальченко, Олексій Сімонов, Людмила Масаковська, Олександр Мамренко, Рослик Ірина	418
ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИКОРИСТАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ НАФТОПРОДУКТІВ Людмила Баб'як, Олена Мацьків	422
ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ КАВІТАЦІЇ В РІДКИХ СЕРЕДОВИЩАХ Олександр Івашук, Андрій Ковальчук, Анна Глуханюк, Олександр Мотруніч	425

ЗНЕШКОДЖЕННЯ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ СТИЧНИХ ВОД ПІДПРИЄМСТВ НАФТОХІМІЇ У КАВІТАЦІЙНИХ ПОЛЯХ Зеновій Знак, Юрій Сухацький, Ольга Зінь, Тетяна Конда	429
HYDROREFINING OF TYRE PYROLYSIS DERIVED LIQUID FRACTIONS Rafal Luzny, Jerzy Walendziewski	433
REMOVAL OF METHANE FROM VENTILATION AIR STREAMS Rafal Luzny, Marek Kulazynski, Jerzy Walendziewski	437
PROPERTIES OF THE GASOLINE FRACTION OBTAINED FROM THE PYROLYSIS OF TIRES Katarzyna Pstrowska, Marek Kułazyński, Jerzy Walendziewski	441
ACTIVATED CARBON AS A SUPPORT FOR BASE CATALYST IN THE TRANSESTERIFICATION REACTION OF VARIOUS VEGETABLE OILS Beata Narowska, Marek Kułazyński, Marcin Łukaszewicz	445
SUPERCRITICAL CO ₂ EXTRACTION AS A METHOD OF SURFACTIN SEPARATION AFTER BIOSYNTHESIS Hanna Fałtynowicz, Paweł Jajor, Jan Kaczmarczyk, Marek Kułazyński, Marcin Łukaszewicz	446
INFLUENCE OF SULFUR ADDITION ON THE RUTILIZATION PROCESS AND TiO ₂ photo-oxidizing properties Katarzyna Pstrowska	449
HYDROGENATION OF BENZENE ON NICKEL CATALYSTS SUPPORTED ON SPHERICAL CARBON AEROGEL Rafał Łużny, Katarzyna Pstrowska, Marek Stolarski	453
СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО УТИЛІЗАЦІЇ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ НАФТОПЕРЕРОБКИ Юрій Хлібишин, Ірина Почапська	457
EXPIERANCE OF ORGANIC POLYMERS USAGE AT THE REFINERY WASTE WATER TREATMENT PLANTS Sergii Vdovenko	461
ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПОГЛИНАЧІВ НАФТОПРОДУКТІВ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУЮТЬ ПРИ ЛІКВІДАЦІЇ АВАРІЙ Вікторія Луньова, Анатолій Ковбик	465
ПЕРСПЕКТИВИ ВИРОБНИЦТВА БІОПАЛИВА З МІКРОВОДОРОСТЕЙ В УКРАЇНІ Сергій Шаманський, Сергій Бойченко	469
WASTEWATER TREATMENT OF OIL REFINERIES Lesia Pavliukh, Sergii Boichenko	473
ЗАСТОСУВАННЯ РОСЛИННИХ ТЕСТЕРІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ТОКСИЧНОСТІ МОТОРНИХ ПАЛИВ Ігор Трофімов	477
ОЦІНЮВАННЯ БЕЗПЕКИ САПЕРНИХ ПІДРОЗДІЛІВ ПРИ РОЗПІЗНАВАННІ, РОЗМІНУВАННІ ТА ОЧИЩЕННІ ТЕРИТОРІЙ ВІД ВИБУХОВИХ І НЕБЕЗПЕЧНИХ ПРЕДМЕТІВ Емілія Янечко, Яцек Міхалскі	481
ОЦІНКА КОНЦЕНТРАЦІЇ ПИЛУ РОЗМІРОМ 10 МКМ В ПОВІТРІ В НАСЕЛЕНИХ ПУНКТІВ Юстина Яворська, Артур Яворський	483
НАДЛУЖНІ МІЦЕЛЯРНІ СИСТЕМИ ТА НАНОСТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ КАРБОНАТНИХ ЯДЕР ДЛЯ КИСЛОТ C18 Олег Мішук, Євген Кобилянський, Зоя Яворська	485
Авторський покажчик Author's index	489
Зміст Contents	493

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

IX МІЖНАРОДНА НАУКОВО-ТЕХНІЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ

**«Поступ
в нафтогазопереробній
та нафтохімічній промисловості»**

МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ

Львів, 14–18 травня 2018 р.

IX INTERNATIONAL SCIENTIFIC-TECHNICAL CONFERENCE

**«Advance
in Petroleum and Gas Industry
and Petrochemistry»**

PROCEEDINGS

Lviv, May 14–18, 2018

Відповідальний за випуск *О. Гринишин*
Комп'ютерне верстання *Ксенії Чернобай*
Художник-дизайнер *Уляна Келеман*

Здано у видавництво 25.04.2018. Підписано до друку 4.05.2018.

Формат 60×84¹/₈. Папір офсетний. Друк офсетний.

Умовн. друк. арк. 58,1. Обл.-вид. арк. 34,8.

Наклад 150 прим. Зам. 180643.

Видавець і виготівник: Видавництво Львівської політехніки
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4459 від 27.12.2012 р.

вул. Ф. Колесси, 4, Львів, 79013
тел. +380 32 2582146, факс +380 32 2582136
vlp.com.ua, ел. пошта: vmr@vlp.com.ua