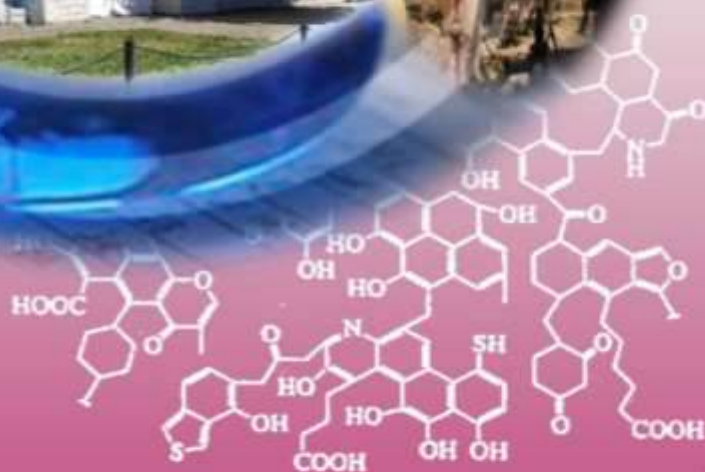




ISSN 1681-309X

ВуглеХімічний журнал



3 2026

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



Наказом МОН України від 02.07.2020 № 886

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

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

Вуглехімічний журнал індексується в міжнародній наукометричній базі

Index Copernicus

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор: с.н.с., к.т.н. О.Л. Борисенко (м. Харків).

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

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

ЕКСПЕРТНА ГРУПА

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

ВуглеХімічний журнал

3

Науково-виробничий
журнал

Виходить шість номерів
на рік

Заснований у вересні
1993 р

ЗАСНОВНИКИ:

Українська науково-
промислова
асоціація
«УКРКОКС»

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

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

При передруці матеріалів
посилання на журнал
обов'язкове.

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

Ціна договірна.

Зміст

стор.

- Зеленська Н.М., Мартинова А.Ю.* Розподіл складових мінеральної частини вугілля різного ступеня подрібнення методом рентгенофлуоресцентного аналізу 3
- Брик Д.В., Кальмук С.Д.* Фізичне моделювання процесу газифікації вугілля водяною парою при високих термобаричних параметрах 10
- Мірошніченко Д.В., Шмельцер К.О., Кормер М.В., Мукіна Н.В., Коваль В.В., Серкіз К.А., Мироненко А.В.* Розробка математичних і графічних залежностей прогнозу показників механічної і «гарячої» міцності доменного коксу, отриманого з трамбованої шихти 22
- Бічев М.С.* Вплив ітрію на корозійно-ерозійну стійкість наплавленого металу 07X19H11M3 в умовах сульфатного відділення коксохімічного виробництва 39
- Поліщук М.Ю., Рябченко М.О.* Дослідження процесів зшивання багатофункціональних композитів на основі ортофталевих поліестерних олігомерів, наповнених гуміновими речовинами та скловолоконом 48
- Сіробаба М.О.* Потенціал гудрону, отриманого з нафти монастирщенсько-софіївського нафтоносного району, як сировини для отримання дорожнього бітуму 54
- Григоров А.Б.* Виробництво адгезійної добавки для дорожніх бітумів шляхом переробки вторинного поліетилентерефталату (PET) 59

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-3-1-68

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



Journal of Coal Chemistry

3

Contents

page.

Bimonthly scientific and
technical journal
Founded in 1993

FOUNDERS:

Ukrainian Scientific-
Industrial
Association
«UKRKOKS»

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

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

Mention of the source when
reprinting papers is
obligatory.

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

The price is subject to agree-
ment.

- Zelenskaya N.M., Martynova A.Yu.* Distribution of the mineral part components in coal of various degrees of crushing using x-ray fluorescence analysis 3
- Bryk D.V., Kalmuk S.D.* Physical modelling of the coal gasification process with water vapour under high thermo-barometric conditions 10
- Miroshnichenko D.V., Shmeltser K.O., Kormer M.V., Mukina N.V., Koval V.V., Serkiz K.A., Myronenko A.V.* Development of mathematical and graphical relationships for predicting the mechanical and hot strength of blast-furnace coke produced from a stamped coal charge 22
- Bichev M.S.* Influence of yttrium on the corrosion and erosion resistance of the welding metal 07Kh19N11MZ in the conditions of the sulfate department of coke chemical production 39
- Polishchuk M.Y., Ryabchenko M.O.* Research of the processes of curing of multifunctional composites based on orthophthal polyester oligomers filled by humin substances and glass fiber 48
- Sirobaba M.O.* The potential of vacuum residue of oil from the monastyrshchensko-sofiivskyi oil-bearing area as a feedstock for road bitumen production 54
- Grigorov A.B.* Production of adhesion additive for road bitumens through the recycling of secondary polyethylene terephthalate (PET) 59

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-3-1-68

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

РОЗПОДІЛ СКЛАДОВИХ МІНЕРАЛЬНОЇ ЧАСТИНИ ВУГІЛЛЯ РІЗНОГО СТУПЕНЯ ПОДРІБНЕННЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ© Н.М. Зеленська¹*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*А.Ю. Мартинова²*ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна*¹ Зеленська Наталія Михайлівна, аспірантка кафедри технології переробки нафти, газу і твердого палива, ORCID: 0009-0008-0327-5137, e-mail: aisim@ukhin.org.ua² Мартинова Алла Юріївна, канд. техн. наук, зав. відділом аналітичних досліджень, стандартизації, метрології та екології, ORCID: 0009-0009-1288-7765, Scopus ID: 57203485255, e-mail: alla_martynova_aisim@ukr.net

У роботі досліджено розподіл основних неорганічних компонентів і мікроелементів між полярними гранулометричними класами коксівного вугілля (<0,5 мм та 13–25 мм), що формуються на стадіях відбору та первинної підготовки. Актуальність зумовлена обмеженістю системних даних щодо сегрегації елементів між пилоподібною та крупною фракціями, що ускладнює прогнозування показників процесів коксування. Експериментально визначено концентрації елементів методом РФА з подальшим аналізом різниці їх вмісту між класами крупності. Характер розподілу елементів між класами крупності визначається як їх геохімічною природою, так і формою знаходження у вугіллі (мінеральною чи органічною), а також особливостями мікроструктури та подрібнюваності конкретних зразків. Встановлено, що елементи мінеральної природи (Si, Al, Fe, Ca, K, Ti) у більшості випадків збагачуються у дрібному класі, що свідчить про селективне подрібнення та концентрацію мінеральної речовини у тонкодисперсній фракції. Найбільш виражене фракціонування характерне для Fe та Si, що пов'язано з поведінкою сульфідних і алюмосилікатних фаз. Водночас для окремих зразків зафіксовано протилежні тенденції, обумовлені морфологією мінеральних включень і характером зрощення «вугілля–порода». Для елементів із переважною органічною афінністю (Ni, Cr, Sr) різниця концентрацій є незначною і не демонструє сталості закономірності, що вказує на їх змішаний або рівномірний розподіл у вуглецевій матриці. Показано, що розподіл зольності та елементного складу визначається структурно-текстурними особливостями вугілля і не підпорядковується універсальним залежностям. Отримані результати розширюють уявлення про міжфазний розподіл елементів і можуть бути використані для оптимізації технологічних аспектів переробки вугілля.

Ключові слова: вугілля, мінеральна складова, зольність, петрографія, сегрегація, коксування.

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

Рукопис надійшов до редакції 18.05.2026

Прийнято до публікації 25.05.2026

Опубліковано 29.05.2026

Ця стаття ліцензується відповідно до міжнародної ліцензії CC BY 4.0

Дослідження мінералогічного складу вугілля розглянуто у безпосередньому зв'язку з явищем гранулометричної та компонентної сегрегації, котра неминує виникати під час відбору та первинної підготовки зразків. Механічний вплив на вугільну матрицю призводить до вивільнення мінеральних включень та їхнього нерівномірного перерозподілу між різними класами крупності. Аналіз сегрегаційних процесів дозволяє встановити, як саме подрібнення впливає на концентрацію неорганічних компонентів у дрібнодисперсних фракціях порівняно з кондиційним зерновим складом. Це має значення для розуміння механізмів поведінки мікроелементів у подальших хіміко-технологічних циклах.

Правильне застосування методів пробовідбору є критично важливим для технології переробки вугілля, оскільки лише воно гарантує отримання об'єктивних даних щодо його технологічних властивостей. Застосування валідних методів пробовідбору є критично важливим для вугільної галузі, оскільки це єдиний спосіб забезпечити репрезентативність даних про фізико-хімічні властивості зразків [1].

Забезпечення точності визначення показників якості вугілля безпосередньо залежить від репрезентативності відібраних проб. У сучасній промисловості для цих цілей використовується широкий спектр механічних пристроїв – пробовідбірники різних типів. Основна перевага таких систем полягає у можливості відбору проби з рухомого потоку та дотриманні фундаментального принципу, згідно з яким кожна частинка в загальній масі вугілля повинна мати однакову ймовірність потрапити до первинної проби [2].

Сегрегація під час механічного відбору проб є не лише можливою, а й однією з головних проблем систем пробовідбору. Попри технологічну перевагу динамічного відбору, на практиці також виникають ситуації, коли вугілля необхідно відбирати з вагонів, штабелів або бункерів. Мінеральний склад вугілля, представлений різномірними за щільністю та розміром неорганічними домішками, безпосередньо зумовлює інтенсивність сегрегації, що призводить до нерівномірного розподілу зольності в масі вугілля та суттєво ускладнює отримання репрезентативної проби.

Термін «мінеральна частина» охоплює три типи неорганічних речовин у складі вугілля: дискретні кристалічні мінеральні частинки, іони та неорганічні компоненти у вугільній воді, а також елементи, хімічно зв'язані з органічною масою мацералів [3]. Сучасні геохімічні дослідження дозволяють детально ідентифікувати елементний склад. Зокрема, у складі вугілля ідентифіковано та проаналізовано вміст 23-х слідових елементів (мікроелементів) (Ag, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zr, та Zn) і 7-ми основних елементів (Al, Ca, Na, K, Mg, Fe та P) [4].

Дослідження щодо розподілу елементів у вугіллі було проведено Г. Р. Парзентним. Встановлено, що мінеральна частина вугілля відіграє визначальну та стабільну роль у концентруванні таких елементів, як Cr, Co, As, Rb, Sr, Ba та Pb. Натомість органічна речовина виявляє стабільну здатність до накопичення олова (Sn), тоді як вплив органічної та мінеральної складових на процеси концентрування Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd та Sb у вугіллі є диференційованим [5].

У дослідженні [6] представлено аналіз закономірностей сегрегації важких елементів залежно від мінерального складу вугілля. форми знаходження елементів у вугіллі поділяються на три групи. Для елементів першої

групи (Fe, Ca, Zn, Mn, Co, S, P) характерним є зв'язок із мінеральною матрицею. Тонке подрібнення сприяє розкриттю цих мінеральних включень, що безпосередньо впливає на подальшу сегрегацію. Елементи другої групи (Hg, Rb, Pb, As, Ga) асоційовані з вугільною речовиною опосередковано. На відміну від першої групи, вони знаходяться у тісному фізико-хімічному контакті з пористою структурою та функціональними групами органічної маси. Елементи третьої групи (C, H, N) складають органічний скелет вугілля [6].

Для бурого вугілля встановлено, що макрокомпоненти та мінералоутворюючі елементи (Si, Al, Fe, Ca, K) в процесі подрібнення сегрегують у найдрібніші фракції. Натомість екзогенні мікроелементи та важкі метали (As, Pb, Hg, Cd, Rb) у вугіллі надтонкого помелу вивільнюються з внутрішньої структури та переходять у вільний стан, шлами або рідку фазу внаслідок інтенсивного розкриття пористої матриці та мінеральних включень [7]. Дослідження органічної спорідненості елементів у бурому вугіллі довело, що за формами зв'язку вони розподіляються між трьома основними фазами органічної речовини. Встановлено, що вугільна макромолекула має найміцніший зв'язок із Ni, Cr, V, Sb та Co; гумінові кислоти найбільш споріднені з Co, а фульвокислоти – з Co, V та Zn [8].

У дослідженні [9] елементи класифіковано за трьома групами залежно від їхньої спорідненості з органічною або мінеральною частинами вугілля. З мінеральними включеннями (силікатами, сульфідами, карбонатами) міцно зв'язані макрокомпоненти (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Ti), мікроелементи (As, Ba, Hg, Li, Mn, Ni, P, Pb, Se, Sn, Th, Zn) та рідкоземельні елементи (Ce, Ho, La, Nd, Pr, Sm, Eu, Tm). З вугільною матрицею та функціональними групами органічної речовини асоційовані сірка та низка мікроелементів (Be, Cr, Ge, Hf, Mo, Nb, Sb, V). До третьої групи належать елементи, чия форма знаходження є мінливою та може варіюватися між органічною і мінеральною фазами залежно від генезису вугілля (зокрема Ti та мікроелементи B, Cd, Co, Cu, Ta, Tl, W, Zr, Ga, Sr, U).

За результатами фракційного аналізу (фракції «спливання-осадження»), елементи за ступенем зв'язку з органічною масою вугілля розташовуються у наступному порядку [10]: $Ge > Be > (Ga, Ti, B, V) > Ni > (Co, Y) > Mo > Cu > Sn > La > Zn$. Це підтверджує, що германій та берилій є найбільш «органофільними», тоді як цинк має найнижчу спорідненість з органічною фазою і тяжіє до мінеральної фази.

Згідно з даними [11], у низькозольному вугіллі до 25 % рідкоземельних елементів (лантанодів) може бути пов'язано з органічною матрицею. У роботі [12] аналізується склад турецького вугілля та підтверджується, що макроелементи (Al, Fe, K, Na, Mg, P) та більшість мікроелементів міцно пов'язані з мінеральною части-

ною. Для стронцію (Sr) характерне існування як в органічній, так і в неорганічній формах. Органічна спорідненість елемента підтверджується його накопиченням у легких фракціях вугілля. У неорганічній частині стронцій асоціюється переважно з арагонітом, а також із гіпсом, кальцитом та польовим шпатом [13].

У роботі [14] застерігають від спрощеного поділу на "органічні" та "неорганічні" елементи, пропонуючи натомість використовувати термін "форми зв'язку". Неорганічний (мінеральний) зв'язок характерний для елементів, що входять до складу мінералів або аморф-

них мінералоїдів, які можна ідентифікувати візуально або мікроскопічно (наприклад, у формі прожилків піриту чи включень кварцу). Тісний органічний зв'язок притаманний наночастинкам мінералів, а також елементам, що адсорбовані на поверхні органічної речовини, розчинені у поровій воді або хімічно пов'язані з органічними сполуками. Безпосередньо органічний зв'язок притаманний елементам, які ковалентно сполучені з вуглецевим скелетом вугілля (наприклад, у формі карбосилатів).

Таблиця 1

Характеристика вугілля, використаного в експериментах

Показники	Номер зразка							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Постачальник, країна	Oliva Downs, (AU)	Ramsey, (US)	Lake Vermont, (AU)	Virginia Crews, (US)	Borynia, (PL)	Marfork, (US)	Welmore, (US)	GLV Nail Creek, (AU)
Марка	Не маркується	Ж	К (К2)	Ж	К (К1)	Ж	Ж	К (К2)
Гранулометричний склад:								
Фракція, мм	вміст, %							
13-25	1,99	12,1	7,8	0	7,0	18,1	8,8	12,5
6-13	11,40	14,1	12,1	3,1	4,7	15,8	13,9	13,3
3-6	11,33	14,7	11,6	5,5	9,9	13,5	16,1	11,0
1-3	26,57	24,7	21,0	39,3	22,5	20,5	25,9	21,7
0,5-1	16,15	11,8	13,6	22,9	16,4	9,8	11,3	12,2
< 0,5	32,56	22,6	33,9	29,2	39,5	22,3	24,0	29,3
Результати технічного та елементного аналізу								
Wa, %	1,6	0,9	1,0	0,6	0,60	1,4	0,80	1,0
Ad, %	10,23	6,7	8,03	8,57	5,15	8,44	11,52	10,00
Vdaf, %	21,4	32,9	24,1	27,8	25,1	34,8	33,2	22,7
Sdt, %	0,40	0,87	0,38	0,69	0,56	0,94	1,14	0,36
C, %	79,77	80,49	81,29	80,0	83,43	78,3	79,08	79,3
Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %								
Vt	63	78	56	60	72	81	79	64
Sv	2	0	1	1	1	0	0	1
I	35	20	43	38	26	17	18	35
L	0	2	0	1	1	2	3	0
ΣOK	37	20	44	39	27	17	18	36
R0, %	1,32	0,96	1,20	1,12	1,18	0,87	0,99	1,29
Стадії метаморфізму вітриніту, %:								
0,50-0,79	0	3	0	0	0	33	0	0
0,80-0,89	0	26	0	8	1	34	12	0
0,90-1,19	5	71	51	65	98	33	87	28
1,20-1,49	95	0	49	27	1	0	1	68
1,50-1,69	0	0	0	0	0	0	0	4
1,70-2,59	0	0	0	0	0	0	0	0

Попри значну кількість досліджень, присвячених загальному елементному складу вугілля, питання сегрегації мінеральних та слідових компонентів між полярними гранулометричними фракціями (< 0,5 мм та 13–25 мм), що утворюються безпосередньо в процесі відбору та первинної підготовки коксівного вугілля, залишається недостатньо висвітленим. Відсутність системних даних про перерозподіл елементів між крупними класами та пилоподібною фракцією обмежує можливість прогнозування екологічних показників коксування та ефективності подальшої очистки стічних вод і газових викидів. Суттєвою прогалиною залишається відсутність загальноприйнятих даних щодо форм знаходження та концентрації важких металів у вугіллі; неоднорідність і складність вугільної матриці не дозволяють дослідникам дійти єдиної думки щодо механізмів їхнього розподілу та міжфазної взаємодії.

Задачею дослідження було експериментально визначити вміст основних неорганічних компонентів та мікроелементів у пробах вугілля класів 13–25 мм та < 0,5 мм, порівняти отримані спектри розподілу та встановити схильність окремих груп елементів до накопичення у дрібнодисперсних продуктах відсіву.

Дослідження проводили на зразках вугілля, характеристики яких наведено в табл. 1.

Для проведення технічного та елементного аналізів досліджуваного вугілля здійснювали відбір і підготовку

проб із різних гранулометричних фракцій. Для всіх зразків відсівали фракцію 13–25 мм, а також відбирали фракцію з розміром частинок менше 0,5 мм. З метою проведення технічного аналізу відібрані фракції додатково подрібнювали до розміру частинок менше 0,2 мм на валковій дробарці. Для петрографічного аналізу фракцію 13–25 мм подрібнювали до розміру менше 1 мм на валковій дробарці. Петрографічні дослідження фракції менше 0,5 мм проводили без додаткової підготовки.

Отриману дрібнодисперсну фракцію використовували для елементного аналізу рентгенофлуоресцентним методом. Рентгенофлуоресцентний аналіз є експресним і точним методом, що дозволяє визначити елементний склад без складного розчинення проби. Аналітичні дослідження елементного складу здійснювалися з використанням рентгенофлуоресцентного спектрометра ElvaX ProSpector 2 від вітчизняного виробника ТОВ «Елватех». Технічні можливості апарата, оснащеного вольфрамовим анодом та PIN-діодним детектором (енергетична роздільна здатність <180 eV), дозволяють ідентифікувати елементи в широкому діапазоні – від магнію до урану. Експлуатаційні параметри вимірювань включали напругу до 40 кВ та силу струму до 100 мкА.

Результати визначення вмісту золи у зразках за фракціями наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Розподіл зольності вугілля за альтернативними класами крупності

Показники	Вугілля						
	Oliva Downs (AU)	Ramsey (US)	Lake Vermont (AU)	Virginia Crews (US)	Borynia (PL)	Marfork (US)	Welmore (US)
Ad(13-25мм), %	8,51	13,43	7,28	12,83	5,24	6,13	12,14
Ad(<0,5мм), %	8,98	8,65	8,09	8,27	4,6	12,15	16,86
ΔAd , %	0,47	-4,78	0,81	-4,56	-0,64	6,02	4,72

Як свідчать наведені дані, розподіл зольності за класами крупності є складним і не підпорядковується однозначній закономірності. У літературі наведено взаємовиключні тенденції: для частини зразків спостерігається зростання зольності зі зменшенням розміру частинок (наприклад, до 36 % у класі < 0,5 мм) [15], тоді як для незбагаченого, засміченого породою високозольного вугілля характерне підвищення зольності у крупних класах (+50 мм – до 85 %) порівняно з дрібними (< 0,5 мм – близько 48 %) [16]. Відповідно, для окремих фракцій (зокрема 25–50 мм) фіксується не лише підвищений середній вміст золи (13,1 % мас.), але й значна варіабельність показника (6,8–32,1 % мас.) [17]. Міне-

ральні домішки можуть бути як тонкодисперсними, так і у вигляді крупних включень, що при дробленні призводить до їх концентрації або в дрібних, або в крупних класах залежно від характеру зрощень «вугілля–порода». Таким чином, встановлення універсальної залежності між зольністю та крупністю є ускладненим.

За результатами визначення концентрацій елементів методом рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) обчислено різницю між їх вмістом у класі менше 0,5 мм та у класі 13–25 мм. У табл. 3 наведено результати для елементів, які, згідно з джерелами [9, 10, 12, 13], переважно пов'язані з мінеральною складовою вугілля.

Таблиця 3

Різниця концентрацій між дрібним і крупним класами для елементів, що мають переважну спорідненість до мінеральної частини досліджуваних зразків вугілля

Елемент	Вугілля								
	Oliva Downs (AU)	Ramsey (US)	Lake Vermont (AU)	Virginia Crews (US)	Borynia (PL)	Marfork (US)	Welmore (US)	GLV Hail Greek (AU)	Середнє значення
Si	0,34	0,65	0,68	0,06	-0,62	1,02	1,20	-0,25	0,38
Al	0,06	0,09	0,16	-0,02	-0,18	0,21	0,20	-0,03	0,06
Fe	0,78	0,61	0,80	0,32	0,02	0,05	3,55	0,13	0,78
Ca	0,05	0,07	0,32	0,10	-0,30	0,01	0,07	0,11	0,05
K	0,05	0,09	0,02	0,03	-0,03	0,11	0,17	-0,01	0,05
S	0,08	0,20	0,10	0,07	-0,04	0,09	0,04	0,04	0,07
Ti	0,01	0,01	0,03	-0,05	0,01	0,04	0,03	0,05	0,02
Mg	0,03	0,01	0,08	-0,07	0,03	0,02	0,19	-0,04	0,03
Mn	0,01	0,013	0,016	0,009	0,003	1×10^{-4}	0,0324	0,001	0,01

Для більшості елементів (Si, Al, Fe, Ca, K, S, Ti, Mg, Mn) спостерігаються переважно додатні значення різниці, що свідчить про їх збагачення у дрібному класі. Це узгоджується з уявленням про те, що мінеральна речовина вугілля (глинисті мінерали, кварц, карбонати, сульфід) концентрується у тонких фракціях внаслідок більш інтенсивного руйнування та селективного подрібнення. Найбільш виражений ефект спостерігається для Fe (середнє значення 0,78) та для Si (0,38), що може свідчити про перерозподіл кварцу та алюмосилікатів. Для Al, K та Ti значення різниці є відносно невеликими, але стабільно додатними, що добре корелює з їх входженням до складу глинистих мінералів (каолінит, ілліт), які, як відомо, схильні до накопичення у тонкодисперсних фракціях.

Водночас у ряді зразків (особливо Borynia та частково GLV Hail Greek) фіксуються від'ємні значення для окремих елементів (Si, Al, Ca), що свідчить про іншу морфологію мінеральної речовини – більш грубодисперсні включення або слабший зв'язок мінералів з органі-

чною матрицею, внаслідок чого вони концентруються у крупному класі. Елементи Ca та Mg демонструють значну варіабельність, що може бути пов'язано з різною формою їх присутності (карбонати, іонообмінні форми), а також частковою асоціацією з органічною речовиною. Сірка (S) у більшості випадків також збагачується у дрібному класі (середнє 0,07), що підтверджує її часткову асоціацію з мінеральною фазою (пірит), хоча не виключає присутності органічно зв'язаної сірки.

Таким чином, отримані дані підтверджують, що дрібні класи вугілля є більш збагаченими мінеральною складовою, проте ступінь цього збагачення та характер розподілу елементів суттєво залежать від генетичних особливостей вугілля та морфології мінеральних включень.

У табл. 4 наведено результати визначення різниці концентрацій між дрібним і крупним класами для елементів, які мають переважну спорідненість до органічної фази вугілля.

Таблиця 4

Різниця концентрацій між дрібним і крупним класами для елементів, що характеризуються переважною спорідненістю з органічною частиною досліджуваних зразків вугілля

Елемент	Вугілля								
	Oliva Downs (AU)	Ramsey (US)	Lake Vermont (AU)	Virginia Crews (US)	Borynia (PL)	Marfork (US)	Welmore (US)	GLV Hail Greek (AU)	Середнє значення
Ni	-5×10^{-4}	5×10^{-4}	2×10^{-4}	-6×10^{-3}	1×10^{-4}	-1×10^{-4}	5×10^{-4}	2×10^{-4}	-6×10^{-4}
Cr	4×10^{-4}	0,0	1×10^{-3}	-9×10^{-4}	4×10^{-4}	8×10^{-4}	2×10^{-3}	-3×10^{-4}	4×10^{-4}
Zr	2×10^{-4}	-2×10^{-4}	2×10^{-3}	0,0	0,0	0,0	1×10^{-4}	1×10^{-3}	4×10^{-4}
Sr	-3×10^{-3}	1×10^{-3}	-6×10^{-4}	1×10^{-3}	-3×10^{-2}	2×10^{-4}	4×10^{-3}	-3×10^{-3}	-3×10^{-3}

Для цирконію простежується залежність між різницею концентрацій у дрібному та крупному класах і вмістом вітриніту у вугіллі, що надає підстави припустити наявність структурно-текстурної або генетичної асоціації з вітринітовою складовою. Загалом величини різниць є на порядок меншими, ніж для елементів мінеральної фази, і коливаються переважно в межах 10^{-4} – 10^{-3} , що свідчить про значно слабше фракціонування цих елементів під час подрібнення. Це узгоджується з їх більш рівномірним розподілом у вуглецевій матриці або з тонкодисперсними мінеральними носіями. Таким чином, на відміну від елементів мінеральної фази, для розглянутих елементів не спостерігається чітко вираженої закономірності розподілу між класами крупності. Це підтверджує їх або часткову асоціацію з органічною речовиною, або локалізацію у специфічних мінеральних формах, що не демонструють селективного подрібнення.

Висновки

1. Розподіл зольності за класами крупності визначається передусім морфологією та характером зрощення мінеральної і органічної складових вугілля, внаслідок чого він є варіабельним і не підпорядковується універсальній закономірності.
2. Елементи, пов'язані з мінеральною складовою (Si, Al, Fe, Ca, K, Ti тощо), у більшості випадків збагачуються у дрібному класі (<0,5 мм), що підтверджує селективний характер подрібнення вугілля та концентрацію мінеральної речовини у тонких фракціях.
3. Елементи, віднесені до органічно афінних (Ni, Cr, Zr, Sr), демонструють значно менші величини різниці концентрацій (порядку 10^{-4} – 10^{-3}) і не мають чітко вираженої тенденції до накопичення у певному класі крупності, що свідчить про їх більш рівномірний розподіл або змішаний характер локалізації.
4. У цілому результати експериментів підтверджують, що характер розподілу елементів між класами крупності визначається як їх геохімічною природою, так і формою знаходження у вугіллі (мінеральною чи органічною), а також особливостями мікроструктури та подрібнюваності конкретних зразків.

Бібліографічний список

1. Mahapatra D. A Review on Steam Coal-Sampling & Preparation / D. Mahapatra // *American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics*. – 2016. – Vol. 13(1). – P. 1–9. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.34672.97288>.
2. Speight J. G. Handbook of Coal Analysis / J. G. Speight. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015. – 350 p. <https://doi.org/10.1002/9781119037699>.
3. Susilawati R. Mineral matter in coal / R. Susilawati // *Buletin Sumber Daya Geologi*. – 2015. – Vol. 10(1). – P. 1–14. <https://doi.org/10.47599/bsdg.v10i1.134>.
4. Altıkulaç A. Assessment of the Enrichment of Heavy Metals in Coal and Its Combustion Residues / A. Altıkulaç, Ş. Turhan, A. Kurnaz, E. Gören, C. Duran, A. Hançerlioğulları, F. A. Uğur // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7(24). – P. 21239–21245. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02308>.
5. Parzenty H. R. Spatial Macroscale Variability of the Role of Mineral Matter in Concentrating Some Trace Elements in Bituminous Coal in a Coal Basin – A Case Study from the Upper Silesian Coal Basin in Poland / H. R. Parzenty // *Minerals*. – 2020. – Vol. 10. – P. 1–25. <https://doi.org/10.3390/min10050422>.
6. Liu J. Size segregation behavior of heavy metals in superfine pulverized coal using synchrotron radiation-induced X-ray fluorescence / J. Liu, X. Jiang, Y. Zhang, H. Zhang, L. Luo, X. Wang // *Fuel*. – 2016. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.115>.
7. Zhang L. Distribution of heavy metals and release mechanism for respirable fine particles incineration ashes from lignite / L. Zhang, Z. Chen, J. Guo, Z. Xu // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2021. – Vol. 166. – P. 105282. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105282>.
8. Zhao F. Quantitative study of organic affinity of elements in low rank coals / F. Zhao, S.-P. Peng, D.-H. Li, Y. Tang, D.-Y. Ren, D.-W. Xu // *Fuel*. – 2003. – Vol. 32. – P. 18–22.
9. Querol X. Determination of element affinities by density fractionation of bulk coal samples / X. Querol, Z. Klika, Z. Weiss, R. B. Finkelman, A. Alastuey, R. Juan, A. López-Soler, F. Plana, A. Kolker, S. R. N. Chenery // *Fuel*. – 2001. – Vol. 80(1). – P. 83–96. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00059-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00059-4).
10. Zubovic P. Physicochemical Properties of Certain Minor Elements as Controlling Factors in their Distribution in Coal / P. Zubovic // *Advances in Chemistry*. – 1966. – Vol. 55. – P. 221–231. <https://doi.org/10.1021/ba-1966-0055.ch013>.
11. Lin R. Organic and Inorganic Associations of Rare Earth Elements in Central Appalachian Coal / R. Lin, T. L. Bank, E. A. Roth, E. J. Granite, Y. Soong; U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. – Pittsburgh, 2017 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1375797>.
12. Karayiğit A. I. Coal characteristics, elemental composition and modes of occurrence of some elements in the İsaalan coal (Balıkesir, NW Turkey) / A. I. Karayiğit, C. Bircan, M. Mastalerz, R. G. Oskay, X. Querol, N. R. Lieberman, I. Türkmen // *International Journal of Coal Geology*. – 2017. – Vol. 172. – P. 43–59. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.01.016>.
13. Eskenazy G. On the geochemistry of strontium in Bulgarian coals / G. Eskenazy, E. Minčeva // *Chemical Geology*. – 1989. – Vol. 74(3–4). – P. 265–276. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(89\)90037-5](https://doi.org/10.1016/0009-2541(89)90037-5).
14. Dai S. Modes of occurrence of elements in coal: A critical evaluation / S. Dai, R. B. Finkelman, D. French, J.

C. Hower, I. T. Graham, F. Zhao // *Earth-Science Reviews*. – 2021. – Vol. 222. – P. 103815. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103815>.

15. Yang Z. Understanding the difficult selective separation characteristics of high-ash fine coal / Z. Yang, M. Liu, G. Chang, Y. Xia, M. Li, Y. Xing, X. Gui // *Physico-chemical Problems of Mineral Processing*. – 2020. – Vol. 56, No. 5. – P. 874–883. <https://doi.org/10.37190/ppmp/126427>.

16. Nhu D. K. T. Recovery of clean coal from the contaminated waste of Coc Sau coal mine / D. K. T. Nhu // *Journal of Mining and Earth Sciences*. – 2017. – Vol. 58, No. 6. – P. 1–6.

17. Коваль В. В. Вплив сегрегації вугілля на фізико-хімічні властивості шихти у процесі завантаження коксових батарей / В. В. Коваль, Д. В. Мірошніченко, І. М. Авдеюк, О. В. Космінський // *Chemistry, Technology and Application of Substances*. – 2025. – Vol. 8, No. 1. – P. 74–89. <https://doi.org/10.23939/ctas2025.01.074>.

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-3-3-9

Specialty G1(161). U.D.C. 662.74

DISTRIBUTION OF THE MINERAL PART COMPONENTS IN COAL OF VARIOUS DEGREES OF CRUSHING USING X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

© N.M. Zelenskaya¹

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

A.Yu. Martynova²

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

¹ Zelenskaya Nataliia Mykhaylivna, Postgraduate Student of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, ORCID: 0009-0008-0327-5137, e-mail: aisim@ukhin.org.ua

² Martynova Alla Yuriivna, Ph.D. in Technical Sciences, Head of Department of Analytical Research, Standardization, Metrology and Ecology, ORCID: 0009-0009-1288-7765, Scopus ID: 57203485255, e-mail: alla_martynova_aisim@ukr.net

This study investigates the distribution of major inorganic elements and trace elements among the fine and coarse particle size fractions of coking coal (<0.5 mm and 13–25 mm) formed during the screening and primary preparation stages. The relevance of this study stems from the limited availability of systematic data on the segregation of elements between fine and coarse fractions, which complicates the prediction of coking process parameters. Element concentrations were experimentally determined using XRF, followed by analysis of the differences in their content between particle size classes. The distribution of elements between particle size classes is determined by their geochemical nature, their form in coal (mineral or organic), as well as the microstructural characteristics and grindability of specific samples. It has been established that elements of a mineral nature (Si, Al, Fe, Ca, K, Ti) are in most cases enriched in the fine fraction, which indicates selective grinding and concentration of mineral matter in the finely dispersed fraction. The most pronounced fractionation is characteristic of Fe and Si, which is associated with the behavior of sulfide and aluminosilicate phases. At the same time, opposite trends have been observed in some samples, due to the morphology of mineral inclusions and the nature of “coal–rock” intergrowth. For elements with a predominant affinity for organic matter (Ni, Cr, Zr, Sr), the difference in concentrations is insignificant and does not demonstrate a consistent pattern, indicating their mixed or uniform distribution in the carbon matrix. It has been shown that the distribution of ash content and elemental composition is determined by the structural and textural characteristics of coal and does not follow universal relationships. The results obtained expand our understanding of the interphase distribution of elements and can be used to optimize the technological aspects of coal processing.

Keywords: coal, coking, mineral component, ash content, petrography, segregation

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

Manuscript received 2026/05/18

Accepted for publication 2026/05/25

Published 2026/05/29

This article is licensed under a CC BY 4.0 license

ФІЗИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ ВОДЯНОЮ ПАРОЮ ПРИ ВИСОКИХ ТЕРМОБАРИЧНИХ ПАРАМЕТРАХ© Д.В. Брик¹, С.Д. Кальмук²

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, 79060, м. Львів, вул. Наукова, 3а, Україна

¹ Брик Дмитро Васильович, докт. техн. наук, с.н.с., зав. відділу проблем геотехнології горючих копалин, ORCID: 0000-0003-2352-9911, Scopus ID: 14627218200, e-mail: dmytrobryk@ukr.net² Кальмук Соломія Дмитрівна, провідний інженер лабораторії проблем геоелектрохімії при відділі геології і геохімії твердих горючих копалин, ORCID: 0000-0002-1350-9696, Scopus ID: 16402143600, e-mail: solomiya.kalmuk@gmail.com

Проведено фізичне моделювання процесу газифікації вугілля Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну з використанням як основного реагента водяної пари при високих термобаричних розрахункових параметрах (при температурі 850-1000 °С, тиск 25-4 МПа відповідно).

Для цього було здійснено низку експериментальних досліджень в лабораторних умовах при фіксованих термобаричних параметрах: тиски 0,4; 1,2; 3,6 МПа і температура 850, 900, 950 °С. Основним вузлом лабораторної установки був спроектований та сконструйований нами реактор-газогенератор, виготовлений із жароміцної сталі ХН35ВТЮ, розрахований на високі термобаричні параметри (при T_{max} -1000 °С тиск P_{max} -4,0 МПа, при T -850 °С тиск P_{max} -25 МПа).

Було спроектовано, розроблено та змонтовано лабораторну експериментальну установку, забезпечено її вимірювальною апаратурою, розроблено і вдосконалено методика досліджень з газифікації вугілля із врахуванням підземних умов, виконано аналіз отриманої інформації. Проведено аналізи вихідної сировини, отриманого горючого газу, смоли та конденсату.

Визначено оптимальні режими технологічного процесу газифікації вугілля водяною парою, що забезпечують максимальне наближення якості і кількості кінцевої продукції до граничних теоретично можливих показників. Перевірено вплив температури, тиску, витрат і якості реагенту на вихід, склад та калорійність синтезованих горючих газів.

Виконано матеріальний баланс процесу. Величина розбалансування мас свідчить про величину сумарних похибок, котрі допущені при проведенні експериментів. Так, сумарна похибка загального матеріального балансу процесу змінювалася за абсолютною величиною від 0,7 до 6,3 %. Сумарна похибка на завантажене вугілля для всіх експериментів змінювалася за абсолютною величиною від 0,4 до 5,9 %. Наведені величини розбалансування (сумарних похибок) свідчать про вірогідність даних, що отримані при проведенні експериментів. З метою визначення помилки експерименту та перевірки на адекватність було проведено два експерименти (№ 9, № 14) при однакових умовах (вугілля, реагент, тиск, температура). Сумарні похибки по завантаженому вугіллю складають -2,4 та -0,8 %, а по матеріальному балансу процесу -1,3 та -0,5 % відповідно, що свідчить про задовільну точність експериментів.

Наведено методика та розрахунок теплового балансу процесу газифікації, запропоновані всі необхідні співвідношення для обчислення теплових та енергетичних показників газифікації вугілля в моделі для стадії піролізу (1) і стадії власне газифікації (2) і процесу в цілому.

Вказано на великі теплові втрати лабораторного реактора-газогенератора, що зумовило низькі теплові та енергетичні показники процесу. Зазначено, що в умовах вугільного пласта, де теплоізоляція є на порядок вищою, теплові показники ПГВ будуть набагато кращими.

Обґрунтовано оптимальні технологічні режими для подальших пілотних випробувань в натурних умовах, тобто в умовах вугільного пласта.

Ключові слова: вугілля, газифікація, водяна пара, високі термобаричні параметри, методика розрахунку, матеріальний баланс, тепловий баланс.

Автор для листування С.Д. Кальмук, e-mail: solomiya.kalmuk@gmail.com

Рукопис надійшов до редакції 16.03.2026

Прийнято до публікації 25.05.2026

Опубліковано 29.05.2026

Ця стаття ліцензується відповідно до міжнародної ліцензії CC BY 4.0

Вступ. У продовження попередніх робіт щодо засад екологічної конверсії вугілля, світової енергетики та видобутку і споживання енергії в Україні, процесів підземної газифікації вугілля (ПГВ) на водокисневому та водяному (водяній парі) реагентах [1], а також щодо питання термодинамічної рівноваги в складних хімічних системах із складанням рівнянь стану, які можна використати для розрахунку процесу ПГВ водяною

парою [2], автори пропонують наступне дослідження, а саме – лабораторне моделювання процесу газифікації вугілля водяною парою.

Лабораторна установка. Авторами була розроблена, виготовлена і змонтована відповідна лабораторна установка, схема якої наведена на рис. 1. Основні вузли та агрегати установки наступні:

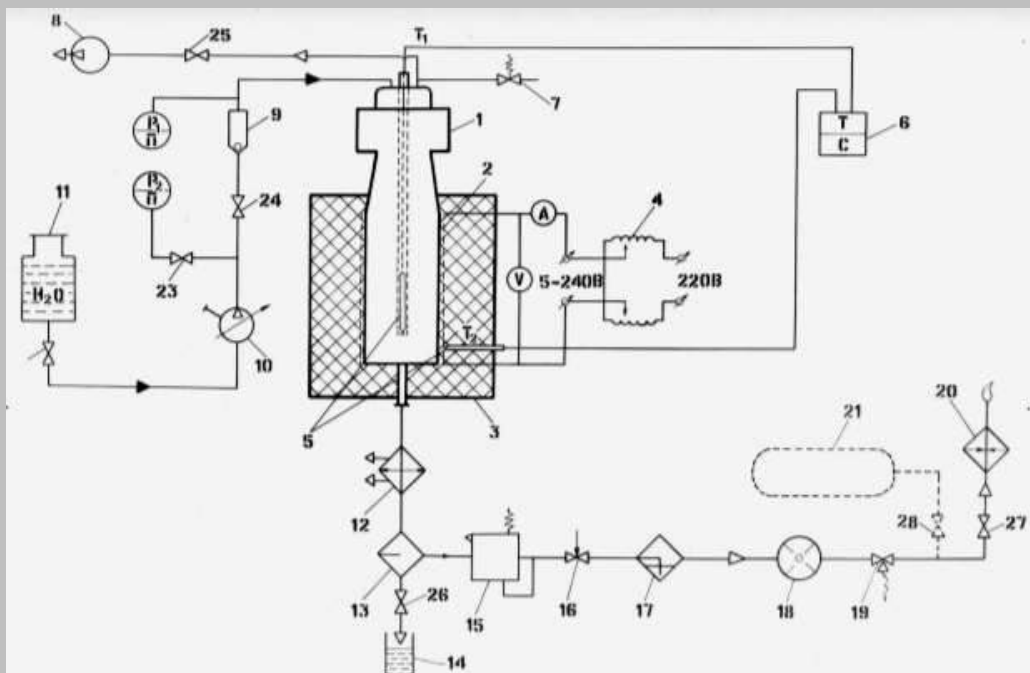


Рис. 1 Схема лабораторної установки газифікації вугілля водяною парою з високими термодинамічними параметрами

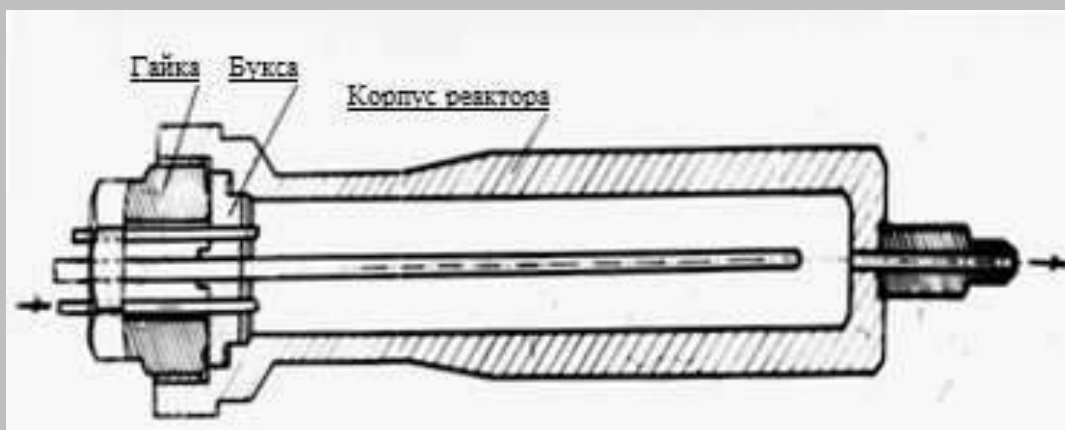


Рис. 2 Розріз реактора-газогенератора у зібраному вигляді (без теплоізоляції)



Рис. 3 Зовнішній вигляд реактора-газогенератора
а – до термобаричного розриву стінки
б – після термобаричного розриву стінки
($P=9,6$ МПа, $T=980$ °С)

1 – реактор-газогенератор (в подальшому реактор) – основний і найвідповідальніший вузол установки (рис. 2). Реактор – це товстостінний точений циліндр високого тиску з жароміцної та жаростійкої сталі ХН 35 ВТЮ, внутрішнім об'ємом 289 см^3 , розрахований нами на робочий тиск $4,0$ МПа при робочій температурі матеріалу стінки 1000 °С. Розрахунок проведено на підставі робіт [3, 4];

2 – електронагрівач. Накладають ззовні на корпус реактора на довжину приблизно 200 мм від нижнього вихідного кінця реактора;

3 – теплоізоляція електронагрівача;

4 – автотрансформатор типу АОСН-20-220-75УЧ, призначений для плавного регулювання напруги змінного струму промислової частоти 50 Гц. Вимірювання струму і напруги проводиться за допомогою амперметра типу Е30 і вольтметра типу Е378;

5 – дві термопари типу хромель-алюмель (ХА): одна слугує для вимірювання температури всередині реактора, друга – для контролю температури ніхромової спіралі електронагрівача;

6 – потенціометри типу КСП2-024 для вимірювання і записування температури всередині реактора та на спіралі електронагрівача;

7 – запобіжний клапан, розрахований на тиск $0,4-25$ МПа;

8 – вакуумний насос, випробуваний на нагнітання $0,3$ МПа і на розрідження $0,1$ мм рт. ст. або $13,3$ Па;

9 – зворотний клапан;

10 – прес (насос) УІРП-3. Використовується для закачування рідини під необхідним тиском в реактор-газогенератор, об'єм циліндра $0,2$ л. Одна поділка на шкалі відповідає $1 \cdot 10^{-3}$ л, одна поділка лімба – $1 \cdot 10^{-5}$ л;

11 – ємність для зберігання рідини, що досліджується (подається в реактор);

12 – повітряний холодильник;

13 – газосепаратор високого тиску для відділення газової фази від рідкої. Газосепаратор – це точена ємність високого тиску з титано-магнієвого сплаву, об'ємом $0,75 \cdot 10^{-1}$ л, закрита з двох боків заглушками, розрахована на робочий тиск $25,0$ МПа при максимальній температурі матеріалу стінки 150 °С;

14 – ємність;

15 – регулятор тиску газу “після себе” для підтримки заданого тиску в установці;

16 – вентиль голчастий для ручної підтримки заданого тиску в установці;

17 – ємність (барботер) для поточного вимірювання кількості рідини, що не прореагувала;

18 – лічильник газу барабанний з рідинним затвором типу ГСБ-400, призначений для вимірювання малих об'ємів газу. Клас точності $1,0$ ціна поділки $0,2$ л, номінальна витрата $0,4 \text{ м}^3/\text{год.}$, границя виміру $0,02-0,60 \text{ м}^3/\text{год.}$;

19 – пробовідбірник газу;

20 – пальник лабораторний для спалювання синтезованого газу;

21 – газгольдер;

22-28 – вентилі.

Крім того, тиск в реакторі та в лінії нагнітання рідини, що досліджується, вимірюється за допомогою манометрів з ціною поділки $0,05$ МПа. Тиск і температура атмосферного повітря вимірюються відповідно барометром – ціна поділки $1 \cdot 10^3$ Па і термометром – ціна поділки $0,1$ °С.

Проведений розрахунок товщини стінки реактора на міцність при коефіцієнті запасу міцності $1,7$ показує, що при температурах 850 , 900 і 950 °С робочий тиск в реакторі не повинен перевищувати $25,0$, $16,0$ та $8,0$ МПа відповідно. При проведених нами випробуваннях на міцність, розрив стінки реактора (рис. 3) відбувся при тиску $9,6$ МПа і температурі 980 °С.

Методика проведення експериментальних досліджень. Перед початком і під час проведення експериментальних робіт вимірюється температура в приміщенні, в лічильнику газу та атмосферний тиск.

Реактор 1 завантажують твердим паливом заданої фракції з відомими фізико-хімічними характеристиками. В нашому випадку у всіх експериментах завантажувалося гумусове вугілля наважкою $0,1$ кг з розміром частинок $1-2 \cdot 10^{-3}$ м. Ми вважаємо такий розмір частинок вугілля оптимальним, оскільки частинки меншого розміру, наприклад, пиловидне вугілля ($0,05-0,5 \cdot 10^{-3}$ м), при засипанні в реактор створюють надто ущільнений шар вугілля, що може стати перешкодою для виходу газу з реактора, а частинки більшого розміру, наприклад, $5-25 \cdot 10^{-3}$ м, не будуть відповідати моделі вугільного пласта і, крім того, збільшать час проведення експерименту внаслідок зменшення питомої поверхні кон-

такту. Вибраний розмір частинок вугілля є близьким до розміру частинок, що використовуються для досліджень в роботах [5-7].

Далі наповнюють ємність 11 дистильованою водою, відкривають краник 22 і при закритих вентилях 24 і 25 наповнюють ручний прес-насос. Після цього перевіряють реактор на герметичність через лінію вакуумного насоса або за допомогою підвищеного тиску повітря 0,4 МПа, що створюється компресором типу СО-45А (на схемі не показаний), або створюючи розрідження вакуум-насосом 8.

Перша стадія експерименту починається зі включення електронагрівача і вакуум-насоса. Останній працює протягом ~10 хвилин до досягнення температури всередині реактора 100 °С. Температура вугілля на спіралі електронагрівача контролюється термopарамі типу ТХА з арматурою зі спеціального жаростійкого сплаву.

Зміна значення термоелектрорушійної сили (термо-е.р.с.) такої термopари (діаметр дроту $0,7 \cdot 10^{-3}$ м) становить набагато менше ± 1 % (або $\pm 6,7$ °С). Вимірювання та реєстрацію температури здійснюють за допомогою 6-точкового потенціометра-самописця 6, а регулювання проводиться автотрансформатором номінальною потужністю 5 кВА при номінальному струмі навантаження 20 А. Швидкість нагріву вугілля до 800 °С підтримують більше 10 °С/хв., після 800 °С – приблизно 8 °С/хв.

При досягненні в реакторі тиску заданого значення спрацьовує регулятор тиску 15, або (у випадку виходу його з ладу) відкривається регулювальний ручний голчастий вентиль тиску 16 і продукти піролізу в парогазовій фазі (пара смоли, пірогенетичної води та піролізний газ) проходять по сталій трубі з зовнішнім діаметром $6 \cdot 10^{-3}$ м в газосепаратор високого тиску 13 для відділення газової фази від рідкої. Стальна трубка і газосепаратор підлягають повітряному охолодженню 12, а газосепаратор, при необхідності, і водяному охолодженню. Розділення фаз проходить при температурі 40 °С і тиску, близькому до тиску в реакторі. Парогазова суміш проходить по трубі в нижню частину корпусу газосепаратора, піролізний газ виходить з сепаратора зверху, а рідку фазу зливають відразу після закінчення процесу піролізу вугілля, тобто при досягненні заданої температури в реакторі.

Далі газ по лінії, що сполучена з атмосферою, проходить через рідкий барботер 17 з ціною поділки $2 \cdot 10^{-3}$ л в лічильник 18, за допомогою котрого визначається виділення газу в часі та загальний об'єм газу. Температура газу, що поступає в газовий лічильник, вимірюється термометром (на рис. не показаний). Після газового лічильника газ поступає на спалювання в лабораторний пальник або, при необхідності, в газгольдер. Проби газу на хімічний аналіз відбирають періодично за допомогою пробовідбірника 19.

При досягненні заданої температури вугілля в реакторі, тобто при виході на температурний режим, процес сухої перегонки вугілля вважається закінченим. Залишки піролізного газу виводяться повністю з реактора і проходять через лічильник на спалювання, а смола та пірогенетична вода зливаються з сепаратора в ємність. В подальшому вода відділяється від смоли, визначають її вагову кількість з точністю $\pm 0,01 \cdot 10^{-3}$ кг і проводять фізико-хімічний аналіз смоли.

Друга (основна) стадія експерименту являє собою саме дослідження процесу газифікації вугілля перегрітою водяною парою. З цієї метою закривають регулюючий вентиль 16 та зливний краник газосепаратора 26 та відкривають вентиль 24; за допомогою преса починають подавати воду ($60 \cdot 10^{-3}$ л/год.) у верхню частину реактора, температура котрої в середньому становить 280 °С, до створення в реакторі необхідного тиску. Після створення в реакторі заданих термобаричних умов (температура і тиск) спрацьовує регулятор тиску або відкривають голчастий регулювальний вентиль 16, через котрий газ та сконденсована вода, що не прореагувала, поступають в барботер для поточного визначення кількості даної води. Вода залишається в барботері, а газ поступає в газовий лічильник. Закачування води в реактор після виходу на режим здійснюється постійно зі швидкістю приблизно $40-50 \cdot 10^{-3}$ л/год., що не приводить до різкого зниження температури та утворення великої кількості конденсату. Тобто при різних тисках і температурах в реакторі підбирають оптимальні витрати води.

Під час проведення другої стадії експериментальних досліджень необхідно через інтервали часу Δt_j вимірювати кількість води, що подається при заданих температурі і тиску в реактор. Воду слід подавати в кількості, що мало впливає на задані термобаричні параметри роботи реактора. Кількість води, що не прореагувала, вимірюють в такі самі інтервали часу. Також необхідно вимірювати парціальні об'єми синтезованого газу ΔV_{ij} , котрий виділився з вугілля в інтервалі часу Δt_j при заданому режимі роботи реактора. Періодично проводять відбір проб синтезованого газу. Протягом всієї другої стадії експерименту підтримують постійні температуру і тиск.

По завершенні експерименту припиняють подачу води в реактор, виключають електронагрівач реактора, а лінія виходу газу залишається відкритою для поступового виходу газу і водяної пари з реактора. Після остигання реактора до температури 150-200 °С залишок газифікації (золу) вивантажують і зважують. Опісля визначають вагу вуглецю, що не прореагував з водою, і кількість котрого в подальшому входить в баланс продуктів реакції. Визначають вагу дистильованої води в ємності та в пресі, а також вагу конденсату. Газогенератор, барботер, трубки (від

реактора до газового лічильника) промивають розчинником і визначають сумарну вагу смоли з різниці ваги.

Проби піролізного та синтезованого газу, відібрані в процесі всього експерименту, зольний залишок газифікації вугілля, смола та сконденсована вода підлягають в подальшому хімічному аналізу.

Стисла характеристика вихідного матеріалу. При проведенні експериментальних робіт з дослідження газифікації вугілля водяною парою в якості вихідного матеріалу було обране кам'яне вугілля Львівсько-Волинського басейну Межиріченського родовища шахти № 14 “Великомостівська”, пласт п⁸. За марочним складом дане вугілля відноситься до газового – група 3г по Донецькій шкалі метаморфізму або до вугілля кам'яного, клас 0,9; марка ГЖО.

Вугілля характеризується як вугілля гумусове з прошарками та лінзами сапропелітового. По текстурі грубошарове, по структурі тонко- та середньосмужкове; смужковість обумовлена тонким перешаруванням блискучих прожилків та лінзочок вітрени та напівблискучого кларену; прошарки чистого вітрени 1-2 мм, на площинах нашарування до 0,7 мм; примазки та лінзочки ф'юзену дуже рідко досягають розмірів, котрі помітні неозброєним оком. У зв'язку з особливостями структури блиск вугілля найчастіше шовковистий, злам – кутастий, на ділянках з перевагою ф'юзену – землистий, вугілля дуже крихке, тріщинувате, віддалі між тріщинами ендокліважу 6-22 мм; в тріщинах, що проходять під кутом до нашарування, спостерігаються кальцит і гідроксиди заліза.

Спектральний аналіз вугілля на присутність мікроелементів показав, що зразки вміщують 32 хімічні елементи. Аналіз даного вугілля виконано в лабораторії хімічного аналізу ІГГК НАН України. Питома вага вугілля – 1,297 г/см³, об'ємна вага – 1,72 г/см³. Неорганічна складова становить, %: SiO₂ – 0,69-2,13; Al₂O₃ – 0,76-1,65; Fe₂O₃ – 0,39-0,98; CaO – 0,42-1,74; MgO – 0,10-0,35; K₂O – 0,04-0,40; Na₂O – 0,03-0,13; P₂O₅ – 0,04-0,15; SO₃ – 0,10-0,96.

З даних технічного аналізу видно, що досліджуване вугілля характеризується в середньому, %: волога W^d – 1,5; зольність A^d – 4,9; вміст сірки S_t^d – 0,88; вміст летких V^{daf} – 31,8; теплота згоряння абсолютно сухого вугілля (по бомбі) Q₈^d – 32,45 МДж/кг. Елементний склад в середньому, %: С – 85,2; Н – 5,1; N – 1,36; S – 0,93; О – 7,42 (за різницею).

В подальшому це вугілля газифікувалося водяною парою на сконструйованій лабораторній установці в різних термодинамічних умовах з метою вивчення фізико-хімічних перетворень його в газове паливо.

Результати експериментальних робіт процесу газифікації вугілля водяною парою.

Матеріальний баланс реакції взаємодії вугілля з водяною парою. На сконструйованій установці було проведено 14 серій досліджень процесу газифікації вугілля водяною парою. В перших трьох проводилися налагодження, запуск і перевірка установки та контрольньо-виміральної апаратури. Для перевірки точності проведення досліджень експерименти № 9 і № 14 проводилися в ідентичних умовах. Експериментальні роботи з вивчення процесу газифікації вугілля водяною парою проводилися в інтервалі температур 850-950 °С і тисків 0,4-9,6 МПа.

В завдання аналізу результатів експериментальних досліджень входило: перш за все ув'язка балансу вихідних реагентів з продуктами реакції, вплив умов синтезу на валовий вихід, склад і теплоту згоряння горючого газу, оптимізація витрат вихідних реагентів при заданих термобаричних умовах синтезу, визначення енергетичних та кінетичних показників процесу газифікації.

Як було вказано вище, процес газифікації проходить в дві стадії. На першій стадії, тобто до початку газифікації, вугілля проходить суху перегонку до заданих температур (850-950 °С). При цьому з вугілля виділяються пірогенетична вода, смола, піролізний газ, або газ сухої перегонки, сірка і азот. Практично, як показали експерименти, при цих температурах з вугілля виділяються вся сірка і азот в оксидах, які майже повністю поглинаються смолою та пірогенетичною водою. В складі піролізного газу сірки не виявлено, а вміст азоту складає 1-4 % об.

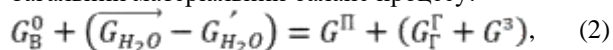
На другій стадії залишок вугілля після сухої перегонки, котрий складається в основному з коксу і золи, проходить газифікацію водяною парою за схемою:



Більш високомолекулярні вуглеводневі сполуки, а також сполуки азоту та сірки в газоподібних продуктах реакції не були виявлені. В усіх пробах синтезованого газу була виявлена незначна кількість азоту (в середньому від 0,8 до 2,2 % об.) та молекулярного кисню (в середньому від 0,2 до 0,6 % об.). Відношення азоту до кисню в середньому дорівнює 4:1, що свідчить про попадання повітря в проби газу, тому дані елементи не враховуються в складі синтезованого газу.

Таким чином, після конденсації водяної пари, що не прореагувала, в пробах газу другої стадії газифікації міститься всього 4 газоподібних продукти реакції, що вказані в схемі (1).

Загальний матеріальний баланс процесу:



де G_B^0 – маса вихідного вугілля (для всіх експериментів дорівнює 0,1 кг); $\overrightarrow{G_{H_2O}}$ – маса води, що закачана в реактор; $\overleftarrow{G_{H_2O}}$ – маса води, що не прореагувала і сконденсувалася в барботері; $G_{H_2O} = \overrightarrow{G_{H_2O}} - G'_{H_2O}$ – маса води, що прореагувала; G^{Π} – сумарна маса продуктів сухої перегонки вугілля; G^{Γ} – сумарна маса синтез-газу, що утворився в процесі газифікації вугілля водою (визначається шляхом обчислень); G^3 – маса зольного залишку в реакторі (визначається шляхом вимірювань).

При цьому G^{Π} визначається шляхом підсумовування компонентів при експериментальних вимірюваннях:

$$G^{\Pi} = G_{H_2O}^{\Pi} + G_{CM}^{\Pi} + G_{\Gamma}^{\Pi}, \quad (3)$$

де $G_{H_2O}^{\Pi}$ – маса підсмольної води піролізу (визначається шляхом вимірювань), що складається з вологи палива W^a та зв'язаної або пірогенетичної вологи вугілля; G_{CM}^{Π} – маса смоли піролізу (визначається шляхом вимірювань); G_{Γ}^{Π} – сумарна маса піролізного газу (визначається шляхом вимірювань).

Сумарна маса газів процесів піролізу та газифікації визначається за даними проб газів, а саме:

$$G_{\Gamma} = \frac{T_0}{P_0} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m \frac{\Delta V_{rj} \cdot P_{\delta j}}{V_0 \cdot T_j} \cdot v_{ij} \cdot M_i, \quad (4)$$

де V_0 – об'єм одного моля газу при нормальних умовах, дорівнює 22,414 л; P_0 – тиск при нормальних умовах (101325 Па); T_0 – нормальна температура (273,15 К); $P_{\delta j}$ – атмосферний тиск за час Δt_j ; T_j – температура газу в лічильнику за час Δt_j ; i – компонент газу; m – загальне число компонентів газу; M_i – молекулярна вага компонента i газу в г/моль; v_{ij} – мольна частка вмісту компонента газу i в пробі j ; n – кількість проб газу.

Матеріальний баланс завантаженого вугілля визначається з наступного співвідношення:

$$G_B \equiv (G_{H_2O}^{\Pi} + G_{CM}^{\Pi} + G_{\Gamma}^{\Pi}) + (G_C^{\Gamma} + G^3), \quad (5)$$

де G_C^{Γ} – сумарна маса вуглецю в газовій фазі, що утворилася на другій стадії газифікації, тобто при газифікації вугілля водяною парою.

Сумарна маса вуглецю в газовій фазі G_C^{Γ} дорівнює:

$$G_C = 12 \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m \Delta \bar{N}_{rj} \cdot n_c \cdot v_{ij} \quad (6)$$

(в грамах), де n_c – число атомів вуглецю в i -тій хімічній сполуці; $\Delta \bar{N}_{rj}$ – число молів газу j проби.

В процесі газифікації вуглецю або коксу водяною парою в продуктах реакції повинно існувати відношення числу молів водню \bar{N}_{H_2} до числа молів кисню \bar{N}_{O_2} рівне двом, тобто $\bar{N}_{H_2} : \bar{N}_{O_2} = 2$, тому

баланс по водню та кисню для всього експерименту можна було б не проводити, а тільки перевіряти, чи зберігається в продуктах газифікації це співвідношення. Проте, для контролю загального матеріального балансу розрахунки за воднем та киснем для сумарного числа молів газу \bar{N}_{Γ} виконані на стадії газифікації.

Баланс за воднем:

а) загальний баланс:

$$G_{H_2}^0 + (G_{H_2}^{\overrightarrow{H_2O}} - G_{H_2}^{\overleftarrow{H_2O}}) \equiv (G_{H_2}^{CM} + G_{H_2}^{\Pi}) + G_{H_2}^{\Gamma}, \quad (7)$$

де $G_{H_2}^0$ – маса водню в наважці вугілля; $G_{H_2}^{CM}$ – маса водню в смоли; $G_{H_2}^{\Pi}$ і $G_{H_2}^{\Gamma}$ – відповідно сумарні маси водню в газах піролізу і газифікації; $G_{H_2}^{\overrightarrow{H_2O}} = 2/18 G_{H_2O}$ – маса водню у воді.

б) баланс водню для другої стадії газифікації водяною парою:

$$\bar{N}_{H_2O} = \bar{\bar{N}}_{H_2O} - \bar{N}_{H_2O} \equiv \bar{N}_{\Gamma} \sum_{i=1}^m n_{H_2,i} \cdot v_{ij} \quad \text{або} \quad (8)$$

$$\bar{N}_{H_2O} = \bar{N}_{\Gamma} (v_{H_2} + 2v_{CH_4} + 3v_{C_2H_6} + \dots), \quad \text{де}$$

$\bar{\bar{N}}_{H_2O}$ – число молів води, що закачана в реактор;

\bar{N}_{H_2O} – число молів води, що сконденсувалася в барботері; $n_{H_2,i}^*$ – кількість молекул водню в сполуці

i ; v_{ij} – мольна частка i -тої хімічної сполуки,

усереднена за j пробами газу, визначається за формулою:

$$v_{ij} = \frac{\sum_{j=1}^n \Delta \bar{N}_{rj} \cdot v_{ij}}{\bar{N}_r} \quad (9)$$

Баланс за киснем:

а) загальний баланс:

$$G_{O_2}^0 + (G_{O_2}^{\overline{H_2O}} - G_{O_2}^{\overline{H_2O}}) \equiv (G_{O_2}^{CM} + G_{O_2}^{\Pi}) + G_{O_2}^{\Gamma}, \quad (10)$$

де $G_{O_2}^0$ – маса кисню в наважці вугілля; $G_{O_2}^{CM}$ – маса

кисню в смолі (не визначалася); $G_{O_2}^{\Pi}$, $G_{O_2}^{\Gamma}$ – відповідно

сумарні маси кисню в газах піролізу і газифікації;

$G_{O_2}^{\overline{H_2O}} = 16/18 G_{H_2O}$ – маса кисню у воді.

б) баланс кисню для другої стадії газифікації водяною парою:

$$\bar{N}_{H_2O} = \bar{N}_{H_2O} - \dot{N}_{H_2O} \equiv 2\bar{N}_r \sum_{i=1}^m n_{O_2,i} \cdot v_{ij}, \quad (11)$$

де $n_{O_2,i}$ – кількість молекул кисню в сполучі i .

Похибки матеріальних балансів. Зміна маси речовини в реакторі ΔG_j дорівнює, з одного боку, різниці маси вугілля в реакторі на початку і в кінці

процесу газифікації, з другого боку, різниці маси вихідних реагентів, що введені в реактор, і отриманих з них продуктів реакції. Величина розбалансування маси свідчить про величину сумарних похибок, котрі допущені в результаті вимірювань, неточності при аналізах та помилок обчислень разом взятих, що не потребує оцінки похибок експериментів формальними математичними методами.

В табл. 1 наведені матеріальні баланси всіх експериментів. З цієї таблиці можна визначити загальні похибки матеріальних балансів.

Однією з різниць між експериментами № 9 та № 14 є неоднаковий час проведення двох стадій процесу: піролізу (2,167 і 2,000 год.) та газифікації (8,063 і 6,833 год.). Тому для порівняння розглянемо показники процесу двох експериментів для однакових відрізків часу: піроліз – 2,0 год., газифікація – 6,833 год. (табл. 2).

Вихід смоли та пірогенетичної води для експериментів № 9 і № 14 майже не відрізняються і складають $5,30 \cdot 10^{-3}$ кг і $4,95 \cdot 10^{-3}$ кг та $5,85 \cdot 10^{-3}$ кг і $5,97 \cdot 10^{-3}$ кг відповідно. В них експериментах склад газу є майже однаковим, різниця ваги газу дорівнює $1,09 \cdot 10^{-3}$ кг.

Таблиця 1

Матеріальні баланси експериментів процесу газифікації вугілля (з врахуванням I та II стадій)

№ експерименту	Параметри процесу		Маса продуктів піролізу $\times 10^{-3}$			Вода $\times 10^{-3}$	Маса продуктів газифікації $\times 10^{-3}$			Баланс завантаженого вугілля			Загальний матеріальний баланс процесу		
	P МПа	T °C	G_{CM}^{Π} кг	$G_{H_2O}^{\Pi}$ кг	G_{Γ}^{Π} кг	G_{H_2O} кг	G_{Γ}^{Γ} кг	G_{C}^{Γ} кг	G^{Γ} кг	$G_{R}^0 \cdot 10^{-3}$ кг	$G_{П.р.}^{TB} \cdot 10^{-3}$ кг	E_v %	$G_{в.р.} \cdot 10^{-3}$ кг	$G_{п.р.} \cdot 10^{-3}$ кг	$E_{заг.}$ %
7	0,4	850	5,62	5,35	6,94	49,14	77,08	28,71	52,70	100,0	99,32	-0,7	149,14	147,69	-1,0
8	1,2	850	5,41	4,53	14,03	64,08	100,37	36,36	44,30	100,0	104,63	+4,6	164,08	168,64	+2,8
4	3,6	850	5,01	5,84	–	105,70	157,44	53,71	29,50	100,0	94,06	-5,9	205,70	197,79	-3,8
5	0,4	900	5,41	5,22	10,76	99,54	153,69	54,05	23,10	100,0	98,54	-1,5	199,54	198,18	-0,7
9	1,2	900	5,30	5,86	13,98	80,10	120,58	40,48	32,01	100,0	97,62	-2,4	180,10	177,72	-1,3
14	1,2	900	4,95	5,97	12,44	67,86	101,66	33,89	42,02	100,0	103,91	-0,8	167,86	167,02	-0,5
10	3,6	900	4,20	4,62	10,48	76,14	119,64	43,42	41,25	100,0	103,91	+3,9	176,14	180,19	+2,3
6	9,6	900	4,08	5,11	11,08	56,70	87,53	34,28	45,00	100,0	99,54	-0,4	156,70	152,86	-2,50
13	0,4	950	4,72	5,61	13,38	87,30	140,24	52,79	22,10	100,0	98,60	-1,4	187,30	186,05	-0,7
12	1,2	950	4,12	4,30	14,03	98,10	167,26	60,98	21,80	100,0	105,23	+5,2	198,10	211,51	+6,3
11	3,6	950	3,91	4,52	12,40	98,82	149,68	50,88	33,30	100,0	105,01	+5,0	198,82	203,81	+2,4

Порівняння результатів вимірювань та обчислень другої стадії двох експериментів показує наступне. За час 6,833 год. при однакових термобаричних умовах (900 °C та 1,2 МПа) в експериментах № 9 та № 14 прореагувало 3,88 і 3,77 моля води відповідно. Різниця складає 0,11 моля або 2,8 %. Утворилося 6,15 та 6,06 моля синтезованого газу відповідно, різниця складає

0,09 моля або 1,5 %. Середні склади газу дуже подібні і мають різницю по водню 0,0109; по оксиду вуглецю 0,0031; по діоксиду вуглецю 0,0052; по метану 0,0090 мольних часток, що складає в середньому 2 %. За цей час прореагувало $35,07 \cdot 10^{-3}$ кг та $33,89 \cdot 10^{-3}$ кг вуглецю і різниця складає $1,18 \cdot 10^{-3}$ кг або 3,3 %.

Таблиця 2

Порівняльні дані експериментів № 9 та № 14 I стадія – піроліз вугілля

№ експе- рименту	Кількість газу $\overline{N}_Г^П$ моль	Середній склад сухого газу в мольних частках ($v_{i,j}$)									Вага газу $G_G^П \cdot 10^{-3}$ кг
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	N ₂	O ₂	
9	0,845	0,2695	0,0785	0,0331	0,4725	0,0457	0,0097	0,0064	0,0539	0,0107	13,98
14	0,840	0,3426	0,0454	0,0223	0,4445	0,0671	0,0163	0,0062	0,0448	0,0091	12,44

II стадія – газифікація вугілля водяною парою

№ експе- рименту	Кількість пари \overline{N}_{H_2O} моль	Кількість газу $\overline{N}_Г$ моль	Середній склад сухого газу в мольних част- ках ($v_{i,j}$)				Вага газу $G_G^Г \cdot 10^{-3}$ кг	Кількість вуглецю в газі	
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄		\overline{N}_C моль	$G_C^Г \cdot 10^{-3}$ кг
9	3,88	6,15	0,5249	0,2223	0,2020	0,0507	104,34	2,912	35,07
14	3,77	6,06	0,5358	0,2254	0,1968	0,0417	101,66	2,824	33,89

Тепловий баланс процесу газифікації вугілля водяною парою. Енергетичною характеристикою перетворення вугілля в процесі газифікації як в наземних, так і в підземних умовах є тепловий коефіцієнт корисної дії (ТККД), котрий визначається як відношення сумарної теплоти згоряння отриманого палива (синтезований горючий газ та смола) плюс фізичне тепло продуктів реакції до теплоти згоряння вихідного палива.

З другого боку, енергетичний ККД процесу визначають як відношення корисної теплоти продуктів процесу (хімічне та фізичне тепло) до загальних витрат тепла на ведення процесу. Для даної моделі зовнішні витрати – це витрати електроенергії.

Для ПГВ значення ТККД відповідає відношенню частини запасів тепла, що вилучається з вугільного пласта до наземних витрат енергії на ведення процесу підземної газифікації.

Розглянемо ТККД процесу газифікації вугілля для лабораторного реактора і з врахуванням цих даних обчислимо ТККД процесу газифікації вугільного пласта.

Методика та розрахунок теплового балансу процесу газифікації. Прихід тепла процесу газифікації вугілля (піроліз плюс газифікація) складається з: 1) теплоти згоряння піролізного газу; 2) теплоти згоряння смоли піролізу; 3) теплоти згоряння синтезованого горючого газу; 4) фізичного тепла продуктів процесу.

Витрати тепла – це витрати електроенергії на нагрівання та деструкцію вугілля, на нагрівання та випаровування води, що закачують в реактор, на компенсацію теплового ефекту ендотермічних реакцій утворення горючого синтезованого газу, на нагрівання газів, що утворилися в реакторі, і, головним чином, на покриття значних теплових втрат реактора.

З врахуванням вище викладеного загальний тепловий ККД процесу газифікації вугілля буде наступний:

$$\eta = \frac{Q_G + Q_{CM} + Q_\Phi}{Q_e + Q_B}, \quad (12)$$

де Q_G – сумарна теплота згоряння горючого газу; Q_{CM} – сумарна теплота згоряння смоли; Q_Φ – сумарне фізичне тепло продуктів процесу; Q_e – сумарні витрати електроенергії; Q_B – сумарна теплота згоряння вугілля, до прореагувало.

Оскільки всі значення теплот обчислюються або вимірюються, сумарну величину теплових втрат (Q_P) вираховуємо з різниці:

$$Q_P = (Q_e + Q_B) - (Q_{\Delta H_{298}^0} + Q_{дв} + \overline{Q}_{H_2O} + Q_{H,Г} + Q_{H,В} + Q_{H,CM}) \quad (13)$$

де $Q_{\Delta H_{298}^0}$ – теплота утворення синтезованого газу в стандартних умовах; \overline{Q}_{H_2O} – витрати тепла на перетворення води в пару і нагрів до температури реакції; $Q_{дв}$ – витрати тепла на деструкцію вугілля, що прореагувало (1256 кДж/кг); $Q_{H,Г}$ – витрати тепла на нагрівання горючого газу; $Q_{H,В}$ – витрати тепла на

нагрівання вугілля до температури реакції; $Q_{H,CM}$ – витрати тепла на випаровування смоли і пірогенетичної води.

Для спрощення аналізу теплового процесу газифікації зручно ввести новий показник – відносний показник теплової ефективності процесу газифікації вугілля ε , котрий буде дорівнювати (для процесу в цілому) відношенню суми теплот згоряння горючого газу, смоли та фізичного тепла продуктів процесу до додаткових витрат тепла (в нашому випадку електроенергії) на ведення процесу, тобто:

$$\varepsilon = \frac{Q_{\Gamma} + Q_{CM} + Q_{\Phi}}{Q_e} \quad (14)$$

Підставляючи (12) в (14), отримуємо:

$$\varepsilon = \eta \cdot \left(1 + \frac{Q_B}{Q_e} \right) \quad (15)$$

Сумарна теплота згоряння горючого газу Q_{Γ} визначається з формули:

$$Q_{\Gamma} = \sum_{j=1}^n \bar{N}_{rj} \sum_{i=1}^m \nu_{ij} \cdot q_i, \quad (16)$$

де \bar{N}_{rj} – число молів j – проби горючого газу; q_i – питома теплота згоряння i -го компонента газу; ν_{ij} – мольна частка i -го компоненте газу в пробі j .

Сумарне теплота згоряння смоли:

$$Q_{CM} = G_{CM} \cdot q_{CM}, \quad (17)$$

де G_{CM} – маса смоли, до виділилася; q_{CM} – питома теплота згоряння смоли (приймаємо $\approx 39,4$ МДж/кг).

Теплота згоряння вугілля, що прореагувало:

$$Q_B = Q_{\delta}^d [G_B^0 - G^{\Pi} + G^3], \quad (18)$$

де Q_{δ}^d – нижча питома теплота згоряння завантаженого вугілля, дорівнює 32,45 Мдж/кг; G_B^0 – маса вихідного вугілля (для всіх експериментів дорівнює 0,1 кг); G^{Π} – сумарна маса продуктів сухої перегонки вугілля; G^3 – маса зольного залишку в реакторі (визначається шляхом вимірювань).

В процесі газифікації вугілля водою утворюються гарячі продукти реакції, що мають запас фізичного тепла. Так, в процесі піролізу – це піролізний газ, смола, пірогенетична і зовнішня волога, а також кокс або вуглець з мінеральною частиною, що залишився

після піролізу. На стадії газифікації вуглецю водою утворюється значна кількість газу та води, що не прореагувала (конденсат).

Загальне фізичне тепло продуктів процесу буде:

$$Q_{\Phi} = Q_{\Phi,\Gamma} + Q_{\Phi,CM} + Q_{\Phi,H_2O} + Q_{\Phi,Z}, \quad (19)$$

де $Q_{\Phi,\Gamma}$, $Q_{\Phi,CM}$, Q_{Φ,H_2O} , $Q_{\Phi,Z}$ – відповідно фізичне тепло газу, смоли і підсмольної води, що не прореагувала, зольного залишку вугілля.

В проведених експериментальних роботах фізичне тепло продуктів процесу не утилізувалося. Тому при обчисленні теплових параметрів всіх експериментів (крім обчислення ТККД експерименту № 14) фізичне тепло продуктів газифікації не враховувалося, тобто $Q_{\Phi} = 0$.

Величини Q , що наведені в формулах (12)-(16), являють собою суму відповідної теплоти двох стадій і в загальному мають наступний вид:

$$Q = Q^{\Pi} + Q^{\Gamma}, \quad (20)$$

де індекс “ Π ” відповідає першій стадії процесу (піроліз вугілля), а індекс “ Γ ” – другій стадії процесу (газифікація вуглецю водяною парою).

Як окремий випадок загального ТККД тепловий ККД (η^{Π}) першої стадії в припущенні, що $Q_{\Gamma}^{\Pi} \cong Q_B^{\Pi}$,

буде мати вид:

$$\eta^{\Pi} = \frac{Q_{\Gamma}^{\Pi} + Q_{CM}^{\Pi} + Q_{\Phi}^{\Pi}}{Q_e^{\Pi} + Q_B^{\Pi}} \quad (21)$$

Для першої стадії ε^{Π} ми не визначаємо, оскільки

практично в даному випадку він не дає достатньої інформації, але величини, що його визначають, враховуються в загальній формулі (15) при визначенні ε процесу в цілому.

Оскільки практично вся смола була відібрана в першій стадії і в цій стадії вугілля було нагріте до температури реакції, то $Q_{CM}^{\Gamma} = 0$, $Q_{H,CM}^{\Gamma} = 0$,

$Q_{H,B}^{\Gamma} = 0$, і для другої стадії, як окремого випадку загального процесу газифікації, тепловий ККД з формулі (12) дорівнює:

$$\eta^{\Gamma} = \frac{Q_{\Gamma}^{\Gamma} + Q_{\Phi}^{\Gamma}}{Q_e^{\Gamma} + Q_B^{\Gamma}} \quad (22)$$

Таким чином, вище наведені всі необхідні співвідношення для обчислення теплових та енергетичних показників газифікації вугілля в моделі для I стадії, II стадії і процесу в цілому.

Розрахунки теплового балансу моделі для всіх експериментів наведені в табл. 3.

Величина $\varepsilon < 1$ свідчить, що процес газифікації вугілля водою в лабораторній моделі, що пропонується, енергетично, і відповідно економічно, є не вигідним, оскільки отримана сумарна теплота продуктів не покриває додаткових витрат тепла. Це можна пояснити тим, що при розрахунку теплового балансу процесу газифікації в лабораторному реакторі величини ТККД і ε є значно меншими внаслідок великих теплових втрат, що зумовлені конструктивними особливостями реактора. Нагадаємо, до реактор – це товстостінний сталевий циліндр вагою 4,1 кг з теплоізоляцією приблизно на 2/3 його довжини, тобто 1/3 довжини реактора не заізолювана, що призводить до значних теплових втрат. Температура цієї верхньої частини реактора дорівнює 260-280 °С, а температура зовнішньої поверхні теплоізоляції дорівнює 110-130 °С, в залежності від робочої температури процесу газифікації. Компенсація теплових втрат та ендотермічного ефекту реакції газифікації вугілля водяною парою проводилася за рахунок постійного електронагрівання реактора. До того ж, слід відзначити, що фізичне тепло продуктів газифікації (смола, газ, конденсат, зольний залишок вугілля) не утилізувалося. Все це і зумовлює такі низькі теплові та енергетичні показники процесу газифікації вугілля водою в лабораторному реакторі. Якщо ж врахувати, що

теплоізоляція вугільного пласта в підземних умовах є на порядок вищою, то теплові показники ПГВ будуть також набагато вищими.

Висновки

1. Спроектовано і змонтовано лабораторну установку для проведення експериментальних досліджень процесу газифікації вугілля, наведено методика досліджень процесу. Розраховано і виготовлено найважливіший вузол установки, а саме реактор-газогенератор, який витримує високі термобаричні параметри: тиски 25 МПа при 850 °С, 8 МПа при 950 °С і тиск 4 МПа при 1000 °С. Виявлено, що розрив стінки реактора-газогенератора відбувся при тиску 9,6 МПа за температури 980 °С.

2. Проведено аналіз порівняння результатів двох експериментів (основного та контрольного), виконаних за однією методикою, та в однакових умовах, який показав незначні похибки матеріальних балансів, що свідчать про задовільну вірогідність результатів вимірювань і правомірність застосованих методик. А отримані результати теплового балансу – про можливість і доцільність проведення процесу в натурних умовах. Проте лишається відкритим питання про швидкість реакції взаємодії вугілля з водяною парою при високих термобаричних параметрах. Саме цьому і будуть присвячені наші наступні дослідження.

Таблиця 3

Теплові показники процесу газифікації вугілля водяною парою (лабораторна установка)

Показник	Одиниця виміру	Температура (Т), номер експерименту (№), тиск (Р) та результати обчислень										
		Т=850 °С			Т=900 °С				Т=950 °С			
		№7	№8	№4	№5	№9	№14	№10	№6	№13	№12	№11
		Р 0,4МПа	Р 1,2МПа	Р 3,6МПа	Р 0,4МПа	Р 1,2МПа	Р 1,2МПа	Р 3,6МПа	Р 9,6МПа	Р 0,4МПа	Р 1,2МПа	Р 3,6МПа
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
І стадія – піроліз вугілля												
Q_e	МДж	11,86	8,64	–	6,85	7,71	8,36	7,21	5,46	8,64	7,96	7,87
$G_T^p \cdot 10^{-3}$	кг	17,91	23,97	11,05	21,40	25,14	23,36	19,30	20,27	23,71	22,45	20,83
q_T^p	кДж/моль	486,0	799,0	–	608,0	637,3	669,2	593,6	575,6	591,2	603,9	613,5
	МДж/м ³	20,25	33,29	–	25,33	26,56	27,88	24,73	23,98	24,63	25,16	25,56
Q_T^p	кДж	371,4	656,5	–	479,8	563,5	562,3	525,9	430,4	639,3	714,3	582,8
Q_{CM}^p	кДж	221,1	213,1	197,2	213,5	209,5	193,8	165,4	160,8	185,9	162,0	154,1
$Q_{H,G}^p$	кДж	23,3	38,0	–	29,2	34,6	33,7	32,1	25,8	42,8	46,5	38,2
$Q_{H,B}^p$	кДж	110,5	110,5	110,5	117,2	117,2	117,2	117,2	117,2	123,9	123,9	123,9
$Q_{D,B}^p$	кДж	22,5	30,1	13,6	26,9	31,6	29,3	24,2	25,5	29,8	28,2	26,2
η^p		0,048	0,094	–	0,094	0,093	0,085	0,089	0,100	0,089	0,100	0,087

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
II стадія – газифікація водою												
Q_{Γ}^{Γ}	МДж	30,85	13,30	35,58	20,39	13,90	10,46	13,65	9,57	15,16	12,34	12,86
q_{Γ}^{Γ}	кДж/моль	276,0	287,1	283,9	264,3	258,3	254,3	282,5	319,9	274,3	276,5	260,2
q_{Γ}^{Γ}	МДж	11,50	11,59	11,83	11,01	10,76	10,59	11,77	13,33	11,43	11,52	10,84
Q_{Γ}^{Γ}	кДж	1354,2	1640,8	2276,8	2489,5	1833,8	1540,7	1939,3	1439,8	2438,0	2822,7	2229,9
$Q_{\Delta H_{\Gamma}^{\Gamma}}$	кДж	396,5	448,0	517,1	716,8	505,8	433,8	514,6	326,2	716,8	808,9	581,1
Q_{H_2O}	кДж	3106,6	1702,4	5571,0	4520,5	2427,1	1639,1	2260,1	1501,4	1615,3	2212,3	2126,5
$Q_{ДВ}^{\Gamma}$	кДж	36,8	39,8	74,9	69,5	53,6	43,5	49,4	43,5	68,2	69,9	57,8
$Q_{В}^{\Gamma}$	кДж	962,1	1038,7	1953,1	1817,1	1403,0	1133,4	1291,6	1137,1	1774,4	1825,0	1501,8
$Q_{H_2B}^{\Gamma}$	кДж	32,5	35,1	65,9	65,1	50,2	40,6	46,3	40,7	67,2	69,1	56,9
$Q_{H_2Г}^{\Gamma}$	кДж	126,7	160,0	244,0	267,5	209,8	177,5	202,2	138,8	284,6	305,9	274,1
Q_{II}^{Γ}	кДж	29,11	11,96	31,06	16,56	12,06	9,26	11,87	8,66	14,18	10,69	11,26
η^{Γ}		0,042	0,110	0,060	0,110	0,120	0,130	0,130	0,130	0,140	0,200	0,150
ε^{Γ}		0,044	0,120	0,064	0,120	0,130	0,150	0,140	0,150	0,160	0,230	0,170
Сумарні результати I та II стадій процесу												
η		0,016	0,110	0,070	0,110	0,110	0,110	0,120	0,120	0,120	0,160	0,130
ε		0,017	0,114	0,071	0,120	0,120	0,120	0,130	0,140	0,140	0,180	0,140
Q_n	МДж	40,22	21,11	31,00	23,79	20,20	18,05	19,47	14,42	23,34	19,26	19,58

* – дані для середньої проби газу

Бібліографічний список

1. Кальмук С. Д. Засади екологічної конверсії вугілля / С. Д. Кальмук, Д. В. Брик // *Вуглехімічний журнал*. – 2025. – № 5. – С. 3-11. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2025-0-5-3-11>

2. Брик Д. В. Рівноважні показники процесу газифікації вугілля водяною парою / Д. В. Брик, С. Д. Кальмук // *Вуглехімічний журнал*. – 2025. – № 6. – С. 3-14. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2025-0-6-3-14>

3. Волошин М. Д. Розрахунки та конструювання обладнання хімічних виробництв: навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та 133 «Галузеве машинобудування» / М. Д. Волошин, В. О. Колісник. – Кам'янське: ДДТУ, 2017. – 142 с.

4. Андреев И. Розрахунок технологічних трубопроводів: навч. посібн. для студ. спеціальності 133 «Галузеве машинобудування» / И. Андреев. – Київ: КПІ ім. І. Сікорського, 2023. – 104 с.

5. Ocampo A. Etude cinétique de la vapogazéification du coke. 1. Etude en thermobalance / A. Ocampo, M. Safer, N. Le Bolay // *Entropie*. – 1989. – Vol. 25. – No 149. – P. 3-14.

6. Le Bolay N. Etude cinétique de la vapogazéification du coke. 2. Etude en lit fluidisé / N. Le Bolay, C. Laguerie, H. Angelini // *Entropie*. – 1989. – Vol. 25. – No 149. – P. 15-26.

7. Valenruela C. Gasification in steam of a bituminous coal from ponarroga (Cordoba, Spain) and of different samples prepared from it / C. Valenruela, A. G. Bernalle, V. Gomer // *J. Jherm. Anal.* – 1985. – Vol. 30. – No 3. – P. 597-602.

PHYSICAL MODELLING OF THE COAL GASIFICATION PROCESS WITH WATER VAPOUR UNDER HIGH THERMO-BAROMETRIC CONDITIONS© D.V. Bryk¹, S.D. Kalmuk²*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the National Academy of Sciences of Ukraine, 3a Naukova str., Lviv, 79060, Ukraine*¹ Bryk Dmytro Vasylovich, Doctor of Technical Sciences, Senior Research Fellow, Head of the Department of Geotechnological Problems of Combustible Fossil Fuels, ORCID: 0000-0003-2352-9911, Scopus ID: 14627218200, e-mail: dmytrobryk@ukr.net² Kalmuk Solomiya Dmytrivna, Senior Engineer at the Laboratory of Geoecology Problems within the Department of Geology and Geochemistry of Solid Combustible Fuels, ORCID: 0000-0002-1350-9696, Scopus ID: 16402143600, e-mail: solomiya.kalmuk@gmail.com

A physical simulation of the coal gasification process in the Lviv-Volyn coalfield was carried out, using steam as the main reactant under high thermobaric design parameters (at temperatures of 850–1000 °C and pressures of 2.5–4 MPa respectively). To this end, a series of experimental studies were carried out under laboratory conditions at fixed thermobarometric parameters: pressures of 0.4, 1.2 and 3.6 MPa and temperatures of 850, 900 and 950 °C. The main component of the laboratory setup was a reactor-gas generator designed and constructed by us, made of heat-resistant steel XH35BTIO, designed for high thermobaric parameters (at $T_{max} = 1000$ °C, pressure $P_{max} = 4.0$ MPa, at $T = 850$ °C, pressure $P = 25$ MPa).

A laboratory experimental plant was designed, developed and assembled, equipped with measuring instruments, and a methodology for research into coal gasification was developed and refined, taking into account underground conditions; an analysis of the obtained data was carried out. Analyses were carried out on the feedstock, the combustible gas obtained, the tar and the condensate.

The optimal operating conditions for the steam coal gasification process were determined, which ensure that the quality and quantity of the final product come as close as possible to the theoretically possible limits. The effects of temperature, pressure, flow rate and reagent quality on the yield, composition and calorific value of the synthesised combustible gases were investigated. A material balance for the process was carried out. The magnitude of the mass imbalance indicates the magnitude of the total errors introduced during the experiments. Thus, the total error in the overall material balance of the process varied in absolute value from 0.7 to 6.3%. The total error for the coal feedstock across all experiments varied in absolute value from 0.4 to 5.9%. The given values of imbalance (total errors) indicate the reliability of the data obtained during the experiments. To determine the experimental error and verify adequacy, two experiments (No. 9, No. 14) were conducted under identical conditions (coal, reagent, pressure, temperature). The total errors for the coal feed are -2.4% and -0.8%, and for the material balance of the process -1.3% and -0.5% respectively, which indicates satisfactory accuracy of the experiments. A methodology and calculation of the heat balance for the gasification process are presented, and all necessary relationships for calculating the thermal and energy parameters of coal gasification are proposed in the model for the pyrolysis stage (1) and the gasification stage itself (2), as well as for the process as a whole.

The study highlights the significant heat losses in the laboratory gas generator reactor, which resulted in poor thermal and energy performance of the process. It is noted that in coal seam conditions, where thermal insulation is an order of magnitude higher, the thermal performance of the gasifier will be significantly better. Optimal operating conditions are justified for further pilot tests under field conditions, i.e. in coal seam conditions.

Keywords: coal, gasification, steam, high thermobaric parameters, calculation method, material balance, heat balance.

Corresponding author: S.D. Kalmuk, e-mail: solomiya.kalmuk@gmail.com

Manuscript received 2026/03/16

Accepted for publication 2026/05/25

Published 2026/05/29

This article is licensed under a CC BY 4.0 license

РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНИХ І ГРАФІЧНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ПРОГНОЗУ ПОКАЗНИКІВ МЕХАНІЧНОЇ І «ГАРЯЧОЇ» МІЦНОСТІ ДОМЕННОГО КОКСУ, ОТРИМАНОГО З ТРАМБОВАНОЇ ШИХТИ© Д.В. Мірошніченко¹*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»), 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*К.О. Шмельцер², М.В. Кормер³*Державний університет економіки і технологій, 50005, м. Кривий Ріг, пл. захисників України, 2, Україна*Н.В. Мукіна⁴*ПАТ "АрселорМіттал Кривий Ріг", 50095, Дніпропетровська обл., м. Кривий Ріг, вул. Криворіжсталі, 1, Україна*В.В. Коваль⁵*ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ВУГЛЕХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна*К.А. Серкіз⁶, А.В. Мироненко⁷*НТУ «ХПІ»*

¹ Мірошніченко Денис Вікторович, докт. техн. наук, проф., зав. кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива (ТПНГ та ТП), ORCID: 0000-0001-6830-8747, Scopus ID: 6602479663, e-mail: dyimir79@gmail.com

² Шмельцер Катерина Олегівна, канд. техн. наук, доц., зав. кафедри «Хімічні технології та інженерія» (ХТ та І), ORCID: 0000-0001-6830-8747, Scopus ID: 55808307400, e-mail: shmeltser@duet.edu.ua

³ Кормер Марина Віталіївна, канд. хім. наук, доц., доц. кафедри «ХТ та І», ORCID: 0000-0002-6509-0794, Scopus ID: 55841295800, e-mail: kormer@duet.edu.ua

⁴ Мукіна Наталія Володимирівна, Ph.D. (техн. науки), нач. технічного відділу, ORCID: 0009-0007-0774-4124, Scopus ID: 57485403500, e-mail: Natalia.Mukina@arcelormittal.com

⁵ Коваль Валентин Валерійович, Ph.D. (техн. науки), старший дослідник, ст. наук. співр. вугільного відділу, ORCID: 0000-0003-3771-3293, Scopus ID: 57211492224, e-mail: kovalen79@gmail.com

⁶ Серкіз Кирило Андрійович, аспірант кафедри ТПНГ та ТП, Scopus ID: 60535647900, e-mail: serkizk96@gmail.com

⁷ Мироненко Андрій Валерійович, аспірант кафедри ТПНГ та ТП, ORCID: 0009-0001-3927-8574, e-mail: 4norim@gmail.com

Виконано комплексне дослідження вугільних концентратів, які формують сировинну базу коксування підприємства. Дослідження проведено з використанням комплексу сучасних методів аналізу, зокрема ситового, технічного, петрографічного та пластометричного, а також із визначенням показників розмолотості, тиску розпирання та хімічного складу мінеральної частини. Отримані результати свідчать про значну різноманітність властивостей вугільних концентратів, що входять до сировинної бази коксування. Встановлено, що окремі компоненти шихти характеризуються суттєвими відмінностями за гранулометричним складом, технологічними властивостями, петрографічними характеристиками та особливостями мінеральної частини, що безпосередньо впливає на процеси пластичного стану вугілля та формування структури коксу. Проведене дослідження створює наукове підґрунтя для підбору та коригування складу вугільних шихт із урахуванням індивідуальних властивостей їх компонентів, що дозволяє підвищити стабільність технологічного процесу коксування. Показано, що збільшення спікловості вугільних шихт, визначеної як пластометричним, так і петрографічним методами, а також підвищення їх коксівності сприяє поліпшенню показників механічної міцності доменного коксу. Встановлено тісний кореляційний зв'язок між зазначеними параметрами: коефіцієнти кореляції, що характеризують ступінь взаємозв'язку, становлять 0,9638 та 0,9486 від-

повідно. На основі отриманих експериментальних даних побудовано графічні залежності та розроблено математичні рівняння, які дозволяють за результатами лабораторних досліджень якості вугільних шихт прогнозувати показники механічної міцності коксу, отриманого в процесі коксування. Крім того, встановлено наявність лінійної залежності між показниками реакційної здатності коксу (CRI) та його міцності після реакції (CSR) для дослідних зразків коксу. Розроблено математичні залежності, що дозволяють з достатньою точністю прогнозувати значення показників CRI та CSR лабораторного коксу на основі даних про лужно-кислотне відношення та індекс основності вихідних вугільних шихт. Статистична оцінка отриманих рівнянь підтверджує їх високу достовірність і надійність: коефіцієнти кореляції становлять 0,95–0,96, а значення середньоквадратичного відхилення перебувають у межах 0,77–0,90.

Практичне значення отриманих результатів полягає у можливості їх використання для оптимізації складу вугільних шихт у промислових умовах коксохімічного виробництва. Запропоновані графічні та математичні залежності можуть застосовуватися для оперативного прогнозування показників якості доменного коксу ще на стадії лабораторного аналізу сировини, що дозволяє зменшити кількість промислових випробувань, підвищити ефективність використання вугільної сировини різних басейнів та забезпечити стабільне отримання коксу з високими показниками механічної та гарячої міцності. Це, у свою чергу, сприятиме підвищенню ефективності роботи доменного виробництва та зниженню витрат на підготовку сировини.

Ключові слова: вугільні концентрати, шихта, властивості коксу, реакційна здатність, механічна міцність, післяреакційна міцність, математичні залежності.

Автор для листування Д.В. Мірошніченко, e-mail: dvmir79@gmail.com

Рукопис надійшов до редакції 11.03.2026

Прийнято до публікації 25.05.2026

Опубліковано 29.05.2026 Ця стаття ліцензується відповідно до міжнародної ліцензії CC BY 4.0

1. ВСТУП

Найважливішим напрямком вдосконалення технології доменної плавки, яке й досі залишається актуальним та повинно випереджати в своєму розвитку всі інші – це забезпечення доменних печей високоякісними шихтовими матеріалами та перш за все коксом. Оскільки кокс є найбільш вартісною складовою шихти для виплавки чавуну, то задача зменшення його витрати завжди актуальна. Згідно з сучасними уявленнями про властивості вугілля та процесу їх перетворення при коксуванні склад вугільних шихт повинен підбиратися за показниками спікання та коксування окремих компонентів, їх технологічних властивостей та особливостей, відповідно до технології коксування прийнятої на підприємстві (шарове коксування, застосування трамбування, брикетування, термічної підготовки), а також з урахуванням вимог доменного виробництва до якісних характеристик коксу (зольність, вміст сірки, механічна міцність, реакційна здатність, післяреакційна міцність) [1, 2].

Ресурси українського вугілля для виробництва коксу, що відповідає світовим стандартам, обмежені. Вугільна сировинна база України є дефіцитною вже протягом багатьох років, тому здійснюється імпорт коксівного вугілля з Казахстану, США, Канади та Австралії, частка якого зростає у вугільних шихтах. Вітчизняні ресурси забезпечені переважно газовим вугіллям ($Y = 11-14$ мм), частка якого у запасах становить близько 60 %, а в шихті для традиційного процесу коксування його вміст не повинен перевищувати 15 % [3, 4].

Можна відзначити в умовах дефіциту добреспіктивного вугілля зростання інтересу до проблеми впливу на процеси, що протікають на стадії пластичного стану вугілля при коксуванні, а також до пошуків варіантів впливу на якість коксу і розширення сировинної бази коксування шляхом використання таких перспективних технологій підготовки вугільної сировини, як її трамбування.

1.1. Огляд літератури

Впровадження технології трамбування дає можливість істотно скоротити в шихті частку добреспіктивного вугілля і використовувати шихти, марочний склад яких максимально наближений до балансу ресурсів вугілля конкретного басейну, збільшити частку вітчизняного слабкоспіктивного газового вугілля у складі вугільних шихт та знизити вартість шихти. Ця технологія дозволяє використовувати велику кількість присадочного вугілля як мало-метаморфізованих марок (ДГ, Г, ГЖО), так і високих стадій метаморфізму (КС, КСН, ПС). При цьому використання жирного вугілля може бути обмежене діапазоном 25-30 %, а необхідність у використанні коксового вугілля взагалі відпадає.

У процесі трамбування вугільної шихти відбувається підвищення її насипної щільності (насипна щільність шихти, що завантажується в піч «звичайним» способом, становить 0,72-0,73 т/м³ на суху масу; насипна щільність трамбованого пирога, сформованого із застосуванням сучасного обладнання, становить 1,017 т/м³ на суху масу). Чим більша щільність пирога з однієї й тієї ж шихти, тим більше сили механічного та капілярного зчеплення між вугільними зернами, тим більше його міцність. За звичай, об'єм вільного міжзернового простору у насипній шихті становить 42-43 %, а в трамбованій – 19-20 % [1, 3].

У трамбованому вугільному завантаженні створюються ускладнені умови для евакуації паро- та газоподібних продуктів із пластичного шару. Це призводить до підвищення газового тиску. Чим більший газовий тиск, тим активніше паро- та газоподібні продукти піролізу беруть участь у вторинних реакціях з органічною масою вугілля. При цьому інтенсифікуються реакції насичення воднем, утворюються вільні зв'язки осколків макромолекул (вільних радикалів). Це призводить до збільшення кількості відносно низькомолекулярних сполук, які при певних температурах можуть перебувати в пластичному стані та брати активну участь у процесі спікання. Така зміна хімізму у бік відновлювальної деполімеризації позитивно позначається на пластичному стані трамбованого вугільного завантаження. При коксуванні трамбованого завантаження температурний, а, отже, і тимчасовий інтервали пластичності вугілля (особливо слабоспівливого вугілля) розширюються. Позитивні зміни пластичного стану поряд зі збільшенням густини пластичного шару дозволяють більшою мірою використовувати спікливий потенціал шихти і отримувати кокс високої механічної міцності з шихт зниженої спікливості [3].

Процес трамбування та міцність вугільного пирога залежить від характеристик вугільної сировини: ступеню метаморфізму; вмісту мінеральних домішок (зольності); форми та крупності вугільних зерен (дрібні класи сприяють ущільненню, заповнюючи пори між крупними зернами та збільшуючи тим самим щільність упаковки); вологості (волога виконує роль зв'язуючого, впливає на процес ущільнення шляхом зменшення внутрішнього тертя) [1, 3, 5, 6].

Для дослідження механічної міцності трамбованого вугільного пирога авторами був розроблений спеціальний тестер міцності, який поєднує в собі можливості дослідження міцності на стиск/розтягування, а також міцність на зсув. На основі випробувань процесу ущільнення та впливу на міцність пирога для даного вугілля запропоновано [3, 5] емпіричну модель для розрахунку коефіцієнта трамбування (K) вугільного пирога з необхідними щільністю та висотою, який обчислюється наступним чином:

$$K = \left[\frac{HGL_{\max} = 100}{HGL^{\beta} \times d^{\delta} + n} \right]_{W=W_{\text{opt}}} + \alpha \times (W - W_{\text{opt}})^2 \quad (1)$$

де HGL – індекс розмолотості за Хардгровом, од.; W – вологість шихти, %, d' – питомий діаметр вугільної частинки, мм; n – параметр розподілу функції RRSB; α , δ , β , W_{opt} – параметри моделі.

Результати лабораторного моделювання показують [6], що DEM (discrete element method) є доцільним інструментом для вивчення процесу трамбування вугілля. Підхід моделювання дає можливість отримати додаткову інформацію до емпіричних досліджень лабораторного масштабу. Зокрема, механізми переміщення та перегрупування частинок у трамбованому вугіллі, контактні сили та локальні відмінності в пористості чи щільності пирога можна динамічно відстежувати під час процесу трамбування (рис.1).

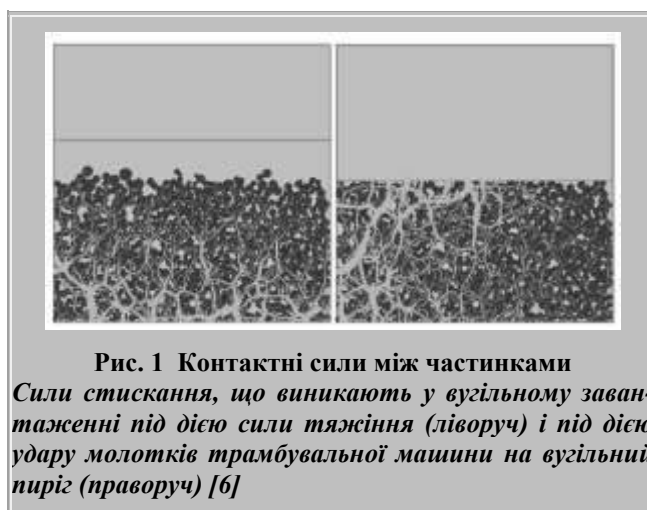


Рис. 1 Контактні сили між частинками
Сили стискування, що виникають у вугільному завантаженні під дією сили тяжіння (ліворуч) і під дією удару молотків трамбувальної машини на вугільний пиріг (праворуч) [6]

При процесі підготовки вугільних шихт за допомогою трамбування у виробничих умовах основна мета – отримати вугільний пиріг оптимальної щільності та міцності, що забезпечить його безпроблемне завантаження в коксу камеру та гарантує отримання однорідного коксу з високими фізико-механічними характеристиками. Пошкодження вугільного пирога при його завантаженні призводить до експлуатаційних ускладнень та екологічних проблем (неорганізовані викиди) та знижує продуктивність камери коксування. На підставі встановлених параметрів технологічного процесу (вологості та розміру зерна) основним фактором, який обумовлює механічну міцність вугільного пирога, є енергія трамбування (кумулятивна енергія, яка передається вугільному пирогу в процесі трамбування). Вугільні зерна під дією енергії, яка передається молотками в момент удару, рухаються відносно одне одного, поступово заповнюючи простір між зернами, створюючи

щільну упаковку. Рух частинок полегшує поверхнева волога, яка мінімізує сили тертя між ними [3, 5, 6]. Результати показали, що в залежності від властивостей вугільної сировини суттєво відрізняється витрата енергії трамбування, необхідна для досягнення оптимальної густини вугільного пирога.

$$p^d = 623.95 + 53.33 \times \ln(E) - 3.82 \times V^{daf} + 8.89 \times A^d + 63.26 \times d' - 31.13 \times n + 3.99 \times W_t^r \quad (2)$$

де ρ^d – щільність вугільного пирога, кг/м³; E – кумулятивна енергія трамбування, Дж/кг; V^{daf} – вихід летких речовин шихти, %; A^d – зольність шихти, %; d' – питомий діаметр вугільної частинки, мм; n – параметр розподілу функції RRSB; W_t^r – вологість шихти, %.

Розроблена модель дозволяє визначати рівень кумулятивної енергії, технічні параметри устаткування (масу та кількість молотків для трамбування, висоту падіння), час, необхідний для трамбування. Дослідження показали, що збільшення виходу летких речовин з 20 до 32 % призводить до зниження щільності вугільного пирога при всіх досліджених рівнях кумулятивної енергії трамбування (600-1200 кДж/кг). Підвищення кумулятивної енергії трамбування з 600 до 1200 кДж/кг, вологості шихти та зольності обумовлює зростання щільності вугільного пирога.



Рис. 2 Трамбувальна машина (вид іззовні)

Кокс з високими показниками холодної міцності $M_{25} = 90\%$ та стираності $M_{10} = 5\%$ при вмісті класу -25 мм $3,5\%$, $CRI \leq 27\%$ та $CSR \geq 65\%$ отримували на батареї №10-біс ПАТ «Алчевськкокс», де використовуються технології трамбування шихти та сухого гасіння коксу. При цьому високоякісний кокс отримували з шихт, в яких частка добреспіктивного вугілля (при відсутності вугілля марки К) становила $33,9\%$, а частка слабоспіктивного вугілля – $66,1\%$ [3].

Математична модель для прогнозування щільності вугільного пирога та визначення необхідної кумулятивної енергії трамбування в залежності від властивостей компонентів шихти запропонована в роботі [7]:

З лютого 2017 року технологію трамбування вугільної шихти впроваджено на новій коксовій батареї № 6 (густина вугільного пирога $1,1$ т/м³), а 2018 року – на батареї № 5 коксохімічного виробництва ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» (рис.2) [8, 9].

Аналізуючи дані про склади вугільних шихт, що надходили на коксові батареї №1–4 (коксування насипної шихти), можна зазначити, що в середньому частка високолеткого вугілля становила $47,07\%$; вміст середньо-леткого вугілля – $35,27\%$; вміст низьколеткого вугілля – $17,66\%$. Використання технології трамбування дозволяє отримувати доменний кокс більш високої якості, ніж за традиційною технологією. Зокрема, кокс, отриманий на коксових батареях (КБ) №5, 6, характеризується нижчими значеннями зольності, ніж на КБ №1-4 ($11,4\%$ та $11,7\%$), вмісту загальної сірки ($0,44$ та $0,52$) і стиранням M_{10} на рівні $6,0\%$ та $8,1\%$, при одночасно вищих значеннях механічної міцності за показником подрібнюваності, що знаходяться на рівні $M_{25} \sim 88,4\%$ та $85,7\%$ і післяреакційної міцності $CSR \sim 54,4\%$ та $50,8\%$, відповідно [8, 9].

1.2. Постановка проблеми

Сучасний розвиток доменного виробництва висуває підвищені вимоги до якості металургійного коксу, зокрема до його механічної міцності (M_{25} , M_{10}) та показників гарячої міцності й реакційної здатності (CRI , CSR). Водночас у коксохімічній промисловості спостерігається тенденція до розширення сировинної бази коксування та використання вугілля різних вугільних басейнів, що істотно відрізняється за петрографічними, технологічними та мінералогічними характеристиками. Такі відмінності у властивостях вугільних концентратів ускладнюють формування стабільних за складом і властивостями вугільних шихт, здатних забезпечити отримання доменного коксу необхідної якості.

Особливої актуальності ця проблема набуває за умов упровадження сучасних технологій підготовки шихти, зокрема технології трамбування вугільної маси, яка дозволяє розширити спектр використовуваного вугілля, але водночас потребує більш глибокого наукового обґрунтування принципів формування шихт та прогнозування якості отриманого коксу. Недостатня вивченість взаємозв'язків між технологічними властивостями вугільних концентратів, параметрами вугіль-

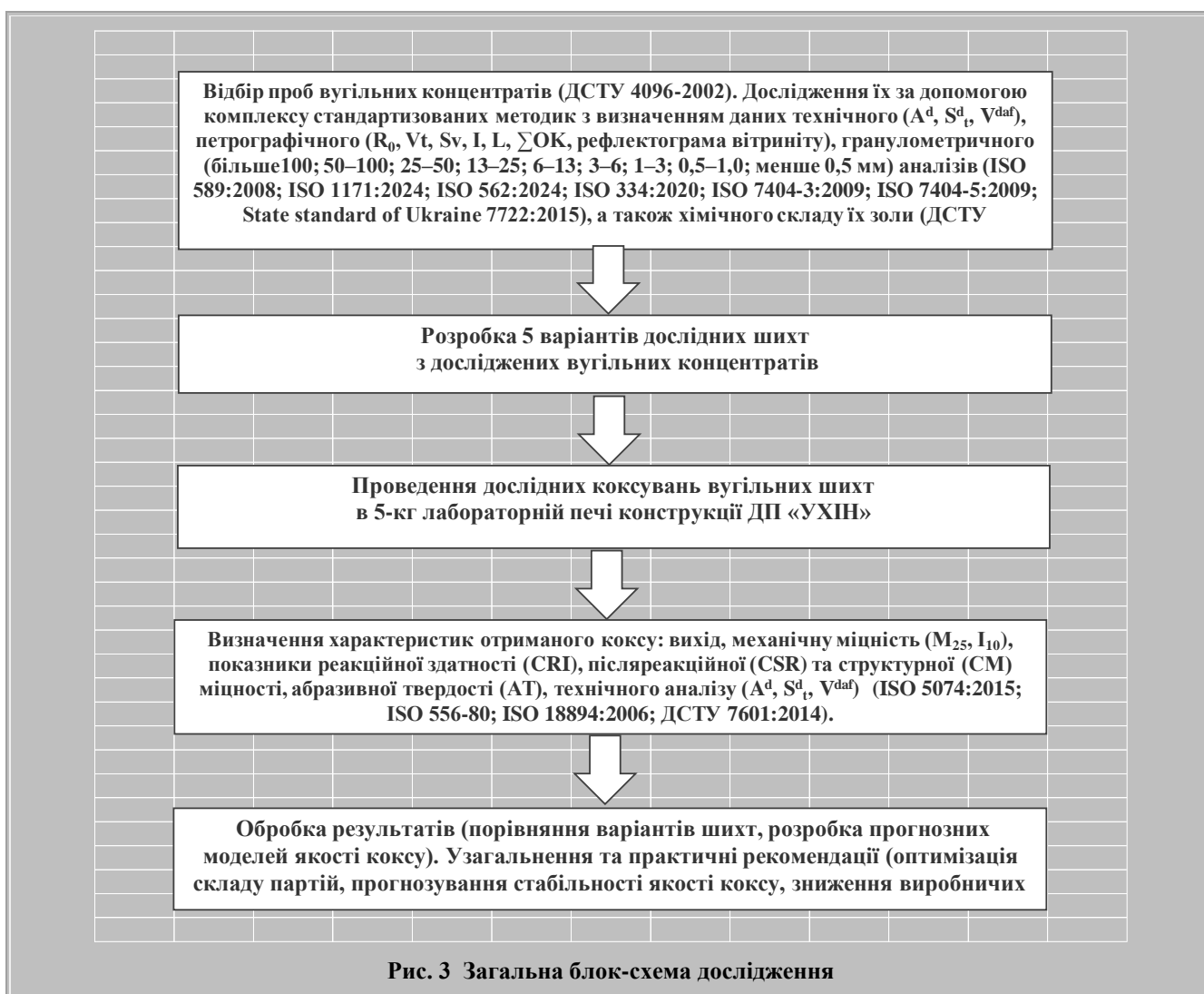
них шихт і показниками якості доменного коксу ускладнює оптимізацію складу шихти та управління процесом коксування.

Враховуючи перспективність технології трамбування та багатобасейновість сировинної бази коксування, актуальним напрямком досліджень є комплексне вивчення вугільних концентратів, що входять до сировинної бази підприємства, розробка на їх основі варіантів вугільних шихт, що забезпечать отримання доменного коксу необхідної якості за показниками механічної та гарячої міцності, та математичних залежностей впливу технологічних властивостей вугільних шихт на якість доменного коксу (M_{25} , M_{10} , CRI, CSR), що на-

дасть можливість підвищення ефективності та стабільності коксохімічного виробництва.

2. МЕТОДОЛОГІЯ

Були відібрані проби вугільних концентратів [10] і проаналізовані за допомогою комплексу стандартизованих методик з визначенням даних технічного (A^d , S^d , V^{daf}), петрографічного (R_0 , V_t , S_v , I , L , ΣOK , рефлектограма вітриніту) та гранулометричного (більше 100; 50–100; 25–50; 13–25; 6–13; 3–6; 1–3; 0,5–1,0; менше 0,5 мм) аналізів [11–17], а також хімічного складу їх золи [18] з розрахунком індексу основності за формулами (3) і (4).



Індекс основності золи:

$$B_b = \frac{100 A^d (Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{(100 - V^{daf})(SiO_2 + Al_2O_3)}, \quad (3)$$

де A^d – зольність, %; V^{daf} – вихід летких речовин, %; Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 – вміст відповідних оксидів в золі, %.

Основно-кислотне співвідношення:

$$I_b = \frac{(Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)}{(SiO_2 + Al_2O_3)} \quad (4)$$

Крім того, для відібраних вугільних концентратів були визначені величини їх тиску розпирання та коефіцієнти розмолоздатності за Хардгровом [19, 20].

Логічна послідовність методології дослідження проілюстрована на рис. 3, де представлена уніфікована блок-схема, що охоплює всі етапи дослідження.

В табл. 1–4 наведені результати проведених досліджень. Дані свідчать, що були відібрані 2 проби газової групи (марки «Г» та «ГЖО»), 3 проби жирного вугілля («Ж»), 1 проба, яка представляє суміш марок «К»+«КЖ» та по дві проби марок «К» и «КС».

Таблиця 1

Технологічні властивості вугільних концентратів

Компонент вугільної шихти	Марка за ДСТУ 3472	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм		Коефіцієнт розмолоздатності за Хардгровом, од.	Тиск розпирання, P ¹⁰ , кПа
		A ^d	S ^d	V ^{daf}	X	Y		
A	Г	6,9	0,44	38,4	42	9	50	3,0
B	ГЖО	9,9	0,49	36,7	39	10	53	2,9
C	Ж	8,0	2,11	34,4	20	17	72	7,8
D	Ж	9,3	0,72	29,8	8	25	73	11,1
E	Ж	7,5	1,04	32,9	-4	28	71	10,5
F	Ж	8,5	0,59	25,2	14	17	70	12,5
G	К+КЖ	10,1	0,59	26,1	17	17	71	7,6
H	К	9,0	0,78	27,6	12	15	83	15,8
I	К	8,9	1,96	24,8	25	13	87	19,3
K	КС	7,4	0,43	23,8	27	10	64	3,2
L	КС	7,4	0,36	20,7	29	10	66	0,9

Таблиця 2

Петрографічна характеристика вугільних концентратів

Компонент вугільної шихти	Марка за ДСТУ 3472	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %					Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %					
								Марки вугілля, які умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту					
		V _t	S _v	I	L	ΣОК		R ₀	ДГ	Г	Ж	К	ПС
A	Г	77	1	20	2	21	0,60	92	8	0	0	0	0
B	ГЖО	57	1	40	2	41	0,65	2	98	0	0	0	0
C	Ж	91	0	6	3	6	1,00	0	11	87	2	0	0
D	Ж	90	0	9	1	9	0,93	2	23	75	0	0	0
E	Ж	77	0	19	4	19	0,97	1	14	84	1	0	0
F	Ж	56	1	43	0	44	1,10	0	0	89	11	0	0
G	К+КЖ	64	1	33	2	34	1,08	0	10	73	17	0	0
H	К	84	1	13	2	14	1,15	0	0	72	28	0	0
I	К	91	1	8	0	9	1,28	1	2	26	57	12	2
K	КС	34	1	64	1	65	1,02	4	21	67	3	3	2
L	КС	31	1	68	0	69	1,15	0	0	77	23	0	0

Газове вугілля (вугільний концентрат А) характеризується невисокими зольністю (6,9 %), вмістом загальної сірки (0,44 %), спікльованістю (9 мм) та тиском розпирання (3,0 кПа). Показник відбиття вітриніту складає

0,60 %, а його вміст – 77 %, складові переважно відповідають стадії «ДГ». Вугілля достатньо крупне – вміст зерен крупністю менше 3 мм складає лише 31,4 %, а їх середній діаметр дорівнює 16,90 мм. Індекс основності

складає 1,88, що характеризує вугілля як сприятливий компонент вугільної шихти для отримання доменного коксу з оптимальними значеннями CRI та CSR.

Вугілля марки «ГЖО» характеризується зольністю 9,9 %; невисоким вмістом загальної сірки – 0,49 %; виходом летких речовин 36,7 %, і товщиною пластичного шару, що становить 10 мм. Коефіцієнт розмолотості за Хардгровом становить 53 од., що викликано підвищеним вмістом у цьому вугіллі фізенизованих

компонентів ($\Sigma\text{ОК} = 41\%$). Тиск розпирання в трамбованому вигляді становив 2,9 кПа. Необхідно відзначити, що підвищений вміст оксидів заліза (20,95 %) в його золі і, внаслідок цього, підвищені значення індексів основності (0,454 і 4,51) робить це вугілля небажаним компонентом вугільної шихти з точки зору отримання доменного коксу з поліпшеними показниками реакційної здатності (CRI) і післяреакційної міцності (CSR).

Таблиця 3

Гранулометричний склад вугільних концентратів

Компонент вугільної шихти	Марка за ДСТУ 3472	Гранулометричний склад (мм), %										Середній діаметр часток, мм
		+100	50–100	25–50	13–25	6–13	3–6	1–3	0,5–1	<0,5	0–3	
A	Г	0	8,7	12,8	14,0	21,5	11,6	13,2	5,0	13,2	31,4	16,90
B	ГЖО	0	3,9	55,0	23,6	9,6	2,9	1,8	0,7	2,5	5,0	29,12
C	Ж	0	3,5	7,5	11,0	14,0	14,0	16,5	10,5	23,0	50,0	10,00
D	Ж	0	0	1,3	4,0	9,6	13,5	23,1	14,8	33,7	71,6	3,42
E	Ж	0	0	0,9	3,1	10,9	16,2	24,4	12,2	32,3	68,9	3,35
F	Ж	0	0	3,2	7,0	15,3	15,7	18,5	9,3	31,0	58,8	5,21
G	К+КЖ	0	0	3,2	6,0	13,2	15,7	15,7	7,6	38,6	61,9	4,77
H	К	0	0	3,9	9,2	20,2	16,7	16,7	8,3	25,0	50,0	6,34
I	К	0	0	6,3	6,3	11,5	19,0	26,4	11,5	19,0	56,9	6,17
K	КС	0	2,4	13,8	14,2	15,9	12,6	14,2	7,3	19,6	41,1	12,14
L	КС	27,3	16,4	11,2	9,1	10,9	8,2	8,5	2,7	5,7	16,9	53,96

Таблиця 4

Хімічний склад золи вугільних концентратів

Компонент вугільної шихти	Марка за ДСТУ 3472	Хімічний склад золи (оксиди елементів), %								I_b	V_b
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃		
A	Г	53,92	28,69	6,23	0,88	3,86	0,82	1,40	0,67	0,160	1,88
B	ГЖО	41,56	22,63	20,95	1,01	4,56	0,82	1,79	4,01	0,454	4,51
C	Ж	39,57	23,27	23,69	1,01	4,56	1,70	1,56	2,95	0,518	6,23
D	Ж	48,32	21,04	12,97	2,65	7,36	1,2	1,62	2,98	0,372	3,48
E	Ж	42,50	30,60	14,46	1,26	3,51	0,88	1,13	1,99	0,291	2,20
F	Ж	53,65	33,79	6,48	1,01	1,23	0,82	0,74	0,56	0,118	1,01
G	К+КЖ	54,45	28,33	6,98	1,13	3,51	1,17	1,35	1,18	0,171	1,74
H	К	54,58	28,37	7,48	1,26	1,4	1,68	2,95	0,92	0,178	1,62
I	К	41,56	22,63	20,95	1,01	4,56	0,82	1,79	4,01	0,454	4,12
K	КС	49,62	26,13	7,98	1,89	5,25	0,78	1,79	3,55	0,234	1,74
L	КС	47,44	28,69	7,48	1,76	6,31	0,66	2,55	2,67	0,246	1,83

З огляду на викладене, введення даного вугілля в шихту для коксування повинно компенсуватися збільшенням спікливої основи шихти – в першу чергу, вугіллям марки «Ж» з підвищеним значенням товщини пластичного шару, а також вугільних компонентів зі

сприятливим хімічним складом золи (зниженими значеннями індексів основності).

Вугільний концентрат С характеризується зольністю, рівною 8,0 % і підвищеним вмістом загальної сірки – 2,11 %, товщина пластичного шару становить 17 мм

при тиску розпирання 7,8 кПа. Дане вугілля петрографічно однорідне ($\Sigma\text{OK} < 25\%$), показник відбиття вітриніту відповідає жирній стадії – 1,00 %, що додатково підтверджується даними його рефлектограми – 87 % складових зосереджені в жирній стадії метаморфізму. Вміст зерен розміром менше 3 мм становить 50,0 %, а середній діаметр дорівнює 10,0 мм. Результати хімічно-

го аналізу його золи свідчать про підвищений вміст в ній оксидів заліза (23,27 %), що в сукупності з іншими основними оксидами призводить до зростання основно-кислотного відношення (0,518) та індексу основності (6,32). Це обмежує використання даного вугілля у вугільних шихтах при виробництві доменного коксу з високими показниками CRI і CSR.

Таблиця 5

Компонентний та кількісний склади вугільних шихт

Компонент вугільної шихти	Марка	Варіант 1	Варіант 2	Варіант 3	Варіант 4	Варіант 5
A	Г	40	0	0	0	15
B	ГЖО	0	30	30	30	15
D	Ж	0	10	0	0	10
E	Ж	10	0	10	0	0
F	Ж	0	0	0	10	0
G	К+КЖ	25	35	35	35	35
K	КС	25	25	25	25	25

Таблиця 6

Технологічні властивості дослідних вугільних шихт

Варіант шихти	Технічний аналіз, %			Пластометричні показники, мм		Тиск розпирання, P^{10} , кПа
	A ^d	S ^d	V ^{daf}	X	Y	
1	8,2	0,56	30,7	28	13	4,4
2	9,5	0,51	29,0	26	14	4,9
3	9,3	0,52	29,0	25	14	4,8
4	9,3	0,48	28,2	30	14	5,0
5	9,4	0,57	29,9	21	16	4,9

Таблиця 7

Петрографічна характеристика дослідних вугільних шихт

Варіант шихти	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %					Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %						Співливість шихти, %	Коксівність шихти
							0,50–0,64	0,65–0,89	0,90–1,19	1,20–1,39	1,40–1,69	1,70–2,59		
	V _t	S _v	I	L	ΣOK	R _o	Марки вугілля, які умовно відповідають стадіям метаморфізму вітриніту						C _ш	K _ш
1	63	0	36	1	36	0,96	ДГ	Г	Ж	К	ПС	П	37,17	1,69
2	61	0	37	2	37	1,02	8	26	42	20	3	1	37,82	1,69
3	56	1	41	2	42	1,00	12	19	49	16	2	2	36,40	2,03
4	48	1	48	3	49	0,96	1/12	22	50	15	0	0	31,20	0,70
5	62	1	36	1	37	1,00	6	17	64	11	0	2	46,50	2,52

Вугільні концентрати D, F і E (жирне вугілля) характеризуються зольністю на рівні 7,5–9,3 %; вмістом загальної сірки, що дорівнює 0,59–1,04 %; виходом летких речовин 25,2–32,9 % і співливості на рівні 17–28 мм.

Вугілля характеризується близькими значеннями коефіцієнтів розмолотності за Хардгровом (70–73

од.) і тиску розпирання 10,5–12,5 кПа. Необхідно відзначити, що підвищені значення тиску розпирання передбачають їх адекватне використання у вугільній шихті з метою недопущення тугого ходу коксового пірага або навіть його буріння.

Таблиця 8

Гранулометричний склад дослідних шихт

Варіант шихти	Гранулометричний склад (мм), %					Середній діаметр частинок, мм
	>3	1–3	0,5–1,0	<0,5	<3	
1	8,0	39,1	15,4	37,5	92,0	1,35
2	7,9	38,0	15,8	38,3	92,1	1,33
3	8,0	39,3	14,9	37,8	92,0	1,35
4	8,0	39,0	16,0	37,0	92,0	1,35
5	8,1	36,3	16,5	39,1	91,9	1,31

Таблиця 9

Хімічний склад золи дослідних вугільних шихт

Варіант	Хімічний склад золи (оксиди елементів), %								I_b	B_b
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃		
1	51,84	28,15	7,68	1,23	4,09	0,90	1,46	1,65	0,194	1,84
2	48,76	25,34	12,02	1,44	4,65	0,97	1,62	2,80	0,291	2,75
3	48,18	26,30	12,17	1,30	4,26	0,94	1,53	2,70	0,284	2,62
4	49,30	26,62	11,37	1,27	4,03	0,93	1,53	2,56	0,266	2,50
5	50,62	26,25	9,81	1,42	4,54	0,97	1,56	2,30	0,248	2,37

Гранулометричний склад дослідженого вугілля близький, середній діаметр частинок становить 3,35–5,21 мм.

Петрографічний аналіз показав істотні відмінності в петрографічному складі: якщо вугілля А і Е петрографічно однорідне ($\Sigma OK < 25\%$), то вугілля F містить 44 % неспікливих петрографічно неоднорідних компонентів.

Також вугілля жирної групи різниться і за хімічним складом золи. Зокрема, вугілля А характеризується підвищеними значеннями індексів основності (0,372 і 3,48) і, отже, участь такого компонента в шихті повинна бути обмежена. Вугілля Е та особливо F характеризується сприятливим хімічним складом золи і може бути використане в шихті в підвищених кількостях.

Проба G являє собою вугілля з підвищеною зольністю (10,1 %), невисоким вмістом загальної сірки (0,59 %) і летючими на рівні 26,1 %. Вугілля характеризується задовільною спікливою здатністю (17 мм), середніми значеннями коефіцієнта розмолотності за Хардровом (71 од.) і тиску розпирання (7,6 кПа). Вміст фюзенизованих компонентів у даному вугіллі становить 34 %, рефлектограма вітриніту показує, що він, в основному, зосереджений у газовій (10 %), жирній (73 %) і коксовій (17 %) стадіях. Хімічний склад золи даного вугілля сприятливий для отримання коксу з поліпшеними показниками реакційної здатності і післяреакційної міцності.

Таблиця 10

Технічний аналіз, вихід та показники механічної міцності отриманих коксів

Варіант	Технічний аналіз, %			Вихід коксу, %	Механічна міцність, %	
	A ^d	S _t ^d	V ^{daf}		П ₂₅	I ₁₀
1	11,0	0,48	0,5	75,2	90,2	8,3
2	12,8	0,46	0,4	76,3	90,3	8,1
3	12,4	0,47	0,2	76,2	90,5	8,0
4	12,4	0,44	0,5	76,7	89,3	8,7
5	12,1	0,54	0,6	75,8	91,4	7,5

Проби вугільних концентратів H та I (вугілля марки «К») характеризуються зольністю 8,9–9,0 %, вмістом загальної сірки 0,78–1,96 %, виходом летких речовин 24,8–27,6 %; товщиною пластичного шару 13–15 мм.

Вугілля петрографічно однорідне, складові вітриніту переважно зосереджені в жирній та коксовій стадії метаморфізму (83–100 %). Дані вугільні концентрати відносно м'які – коефіцієнт розмолотності за Ха-

рдгровом складає 83–87 од. Використання вугілля даної групи в шихті повинно враховувати високі значення тиску розпирання в процесі коксування (15,8–19,3 кПа). Основна технологічна відмінність цього вугілля полягає у відмінності значень індексів основності: в пробі вугілля Н –

0,178 та 1,62, а в пробі вугілля І – 0,454 та 4,12. З урахуванням цих даних, для отримання коксу з поліпшеними значеннями CRI и CSR більш сприятливим є використання вугілля Н.

Таблиця 11

Показники абразивної твердості, реакційної здатності, структурної та післяреакційної міцності дослідних коксів

Варіант	Показники абразивної твердості за Гінзбургом, мг	Показник структурної міцності за Грязновим, %	Реакційна здатність та післяреакційна міцність, %	
	АТ	СП	CRI	CSR
1	63,9	88,9	30,2	56,3
2	64,2	89,1	38,6	51,7
3	64,5	89,8	38,5	52,4
4	60,7	88,0	35,2	51,7
5	65,2	90,0	36,1	55,5

Вугілля К та L (марка «КС») дуже близькі за своїми технологічними властивостями. Так, зольність досліджених вугільних концентратів – 7,4 %, вміст загальної сірки 0,36–0,43 %, вихід летких речовин на сухий беззольний стан – 20,7–23,8 %, спіклівість – 10 мм. Вугільні компоненти характеризуються практично ідентичними величинами коефіцієнта розмолотості за Хардгровом (64 и 66 од.) та невисокими значеннями тиску розпирання (0,9 та 3,2 кПа). Крім того вугілля даної марки має показник відбиття вітриніту 1,02–1,15 %, вміст фюзенізованих компонентів – 65–69 %, містить вітриніт переважно жирної стадії метаморфізму. За результатами хімічного аналізу їх золи індекси основності складають 0,234–0,246 та 1,74–1,83 відповідно. Основна відмінність даних вугільних концентратів в їх гранулометричному складі. Вугілля L представлено більш крупними зернами – їх середній діаметр дорівнює 53,96 мм, в той час, як вугільний концентрат К дрібніший – середній діаметр його частинок складає всього 12,14 мм.

Дослідження показали, що вугільні концентрати, які складають сировинну базу коксування, розрізняються як за даними ситового, технічного та петрографічного та пластометричного аналізів, так і за величинами їх розмолотості, тиску розпирання та хімічного складу їх мінеральної субстанції.

З досліджених вугільних концентратів були складені 5 варіантів дослідних шихт, марочний та компонентний склад яких наведено в табл. 5. В табл. 6–9 наведені технологічні властивості, петрографічні характеристики, гранулометричний склад та хімічних склад золи розроблених вугільних шихт. Дані свідчать, що зольність шихт коливається від 8,2 до 9,5 %; вміст загальної сірки становить від 0,48 до 0,57 %; товщина пластичного шару – від 13 до 16 мм. Сума фюзенізованих компонентів в розроблених вугільних шихтах коливається в діапазоні від 36 до 49 %, показник відбиття вітриніту –

від 0,96 до 1,02 %, а вміст складових вітриніту, які відповідають жирній та коксовій стадії метаморфізму, становить від 59 до 75 %. Згідно технології приготування трамбованих шихт, вони були подрібнені до ~ 92 % вмісту класу менше 3 мм, що підтверджують дані ситового аналізу (табл. 8).

Аналізуючи дані хімічного складу золи, можна констатувати значне коливання величини індексу основності в дослідних шихтах (від 1,84 до 2,75), що безумовно впливає на показники реакційної здатності та післяреакційної міцності отриманого доменного коксу.

Дослідні коксування вугільних шихт проводили в 5-кг лабораторній печі конструкції ДП «УХІН». Вологість вугільних шихт складала ~ 12 %, щільність трамбованого пирога – 1,15 кг/дм³, маса завантаження – 5,6 кг. Трамбований пиріг виготовляли в окремій збірно-розбірній матриці та на спеціальному піддоні опускали в металеву реторту для коксування. Внутрішні розміри реторти, мм: довжина 250; ширина 145. Розміри трамбованого пирога, мм: довжина 242; ширина 125; висота 160. Таким чином, зазор між бічними стінками реторти та пирога складав по 10 мм. Такий зазор необхідний для недопущення деформації стінок реторти, хоча вони і були посилені ззовні ребрами жорсткості. Після завантаження реторти її герметично закривали кришкою за допомогою болтів та вводили у розігріту до 1100 °С камеру коксування. При досягненні по центру завантаження, яке коксується, 950 °С, реторту вилучали з печі, газовідвідний патрубок кришки реторти герметизували від проникнення в неї повітря і залишали для охолодження. Період коксування становив ~3 години. Далі отриманий кокс витягали з камери коксування, визначали його вихід, механічну міцність (P₂₅, I₁₀), а також показники реакційної здатності (CRI), післяреакційної (CSR) та структурної (СМ) міцності, абразивної твердості (АТ), технічного аналізу (A^d, S^d_t, V^{daf}) [20-23]. В

таблицях 10 та 11 наведені зазначені показники якості дослідного коксу.

3. РЕЗУЛЬТАТИ

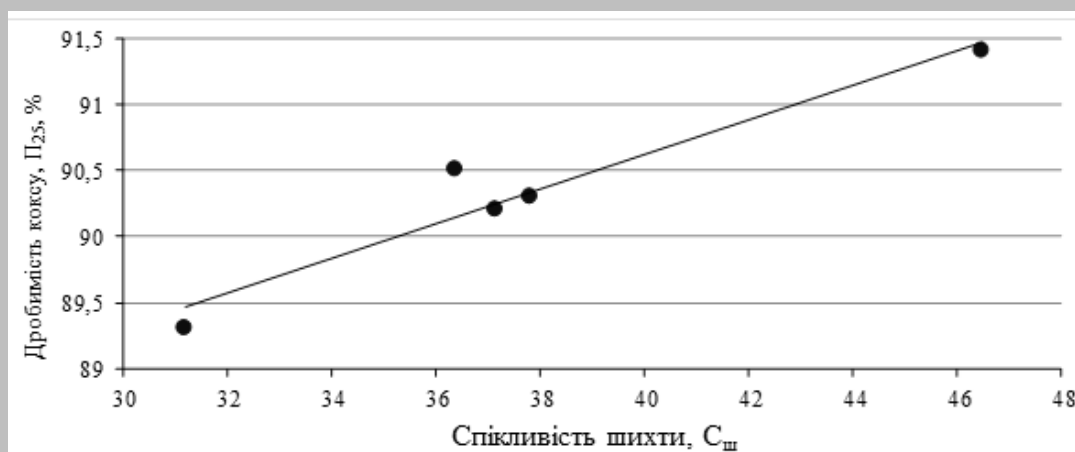
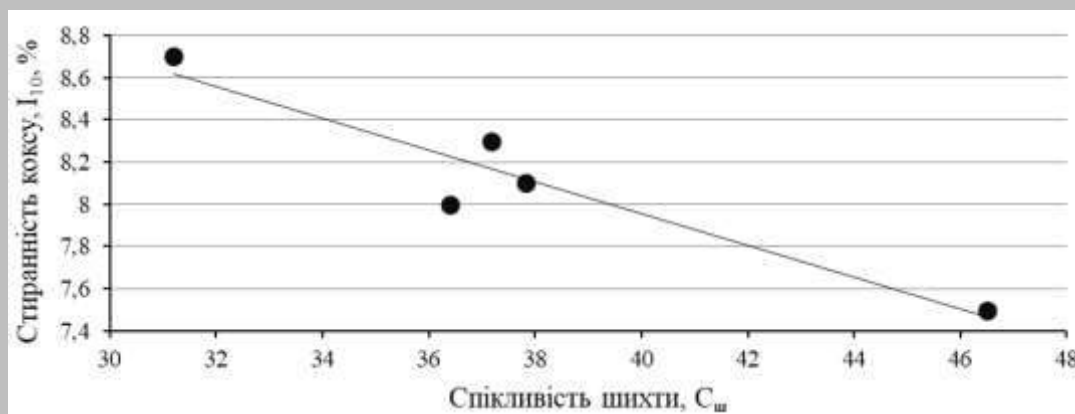
Аналізуючи дані таблиць 10 та 11, можна констатувати, що отримані кокси (крім вар. 1) характеризуються дещо підвищеними значеннями зольності, що стало наслідком підвищених значень зольності вихідних вугільних шихт. Що ж до вмісту загальної сірки, її значення невисокі і перевищують 0,54 %. Значення виходу легких речовин варіюються в діапазоні від 0,2 до 0,6 % і свідчать про «готовність» коксу. Вихід сухого валово-

го коксу коливається від 75,2 до 76,7 %, досить добре корелюючи з виходом легких речовин у вихідних шихтах. Показники механічної міцності коксу досить високі і варіюються від 89,3 до 91,4 % за показником дробимості (P_{25}) та від 7,5 до 8,7 % за показником стирання (I_{10}). Можна відзначити узгодженість зміни значень показників абразивної твердості та структурної міцності з показниками механічної міцності (P_{25} та I_{10}). Найкращий за механічною міцністю кокс (вар. 5) характеризується найкращими значеннями показників абразивної твердості та структурної міцності.

Таблиця 12

Коефіцієнти парної кореляції досліджених взаємозв'язків

—	V^{daf}	Y	R_o	P^{10}	$C_{ш}$	$K_{ш}$
P_{25}	0,5368	0,6874	0,5762	0,0707	0,9638	0,9814
I_{10}	0,4252	0,7396	0,6549	0,0490	0,9486	0,9666

Рис. 4 Залежність показника дробимості коксу (P_{25}) від показника спіклівості шихти ($C_{ш}$)Рис. 5 Залежність показника стираності коксу (I_{10}) від показника спіклівості шихти ($C_{ш}$)

Для оцінки впливу сировинних факторів на механічну міцність коксу було виконано кореляційний аналіз між основними показниками якості вугільних шихт

(V^{daf} , y , R_0 , P^{10} , $C_{ш}$, $K_{ш}$) та показниками дробимості (Π_{25}) та стираності (I_{10}) коксу. В табл. 12 наведені коефіцієнти парної кореляції досліджених взаємозв'язків.

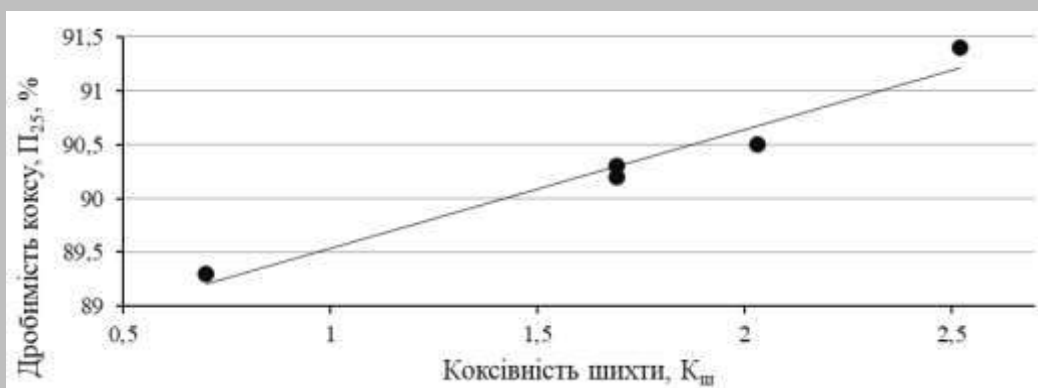


Рис. 6 Залежність показника дробимості коксу (Π_{25}) від показника коксівності шихти ($K_{ш}$)

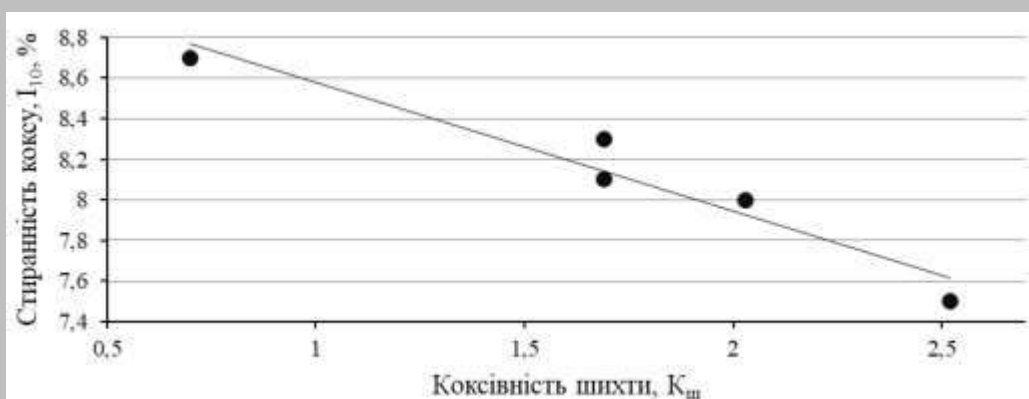


Рис. 7 Залежність показника стираності коксу (I_{10}) від показника коксівності шихти ($K_{ш}$)

Таблиця 13

Математичні залежності та їх статистична оцінка

№ рівняння	Вид рівняння	Статистичні оцінки		
		r	D , %	σ , %
5	$\Pi_{25} = 0,1312 \cdot C_{ш} + 85,38$	0,96	92,89	0,296
6	$\Pi_{25} = 1,1044 \cdot K_{ш} + 88,434$	0,98	96,31	0,506
7	$\Pi_{25} = 0,047 \cdot C_{ш} + 0,3611 \cdot Y + 83,4145$	0,97	98,59	0,092
8	$\Pi_{25} = 0,1884 \cdot K_{ш} + 0,4738 \cdot Y + 83,2675$	0,92	96,12	0,153
9	$I_{10} = -0,0754 \cdot C_{ш} + 10,971$	0,95	89,99	0,367
10	$I_{10} = -0,6353 \cdot K_{ш} + 9,2165$	0,97	93,44	0,389
11	$I_{10} = 0,0085 \cdot C_{ш} - 0,4778 \cdot Y + 14,5025$	0,88	93,65	0,164
12	$I_{10} = -0,1059 \cdot K_{ш} - 0,4100 \cdot Y + 14,0447$	0,88	94,13	0,158

Аналізуючи дані, наведені у таблиці, можна зробити висновок, що найбільш тісно з показниками дробимості та стираності коксу пов'язані показники спікливості та коксівності шихти. Враховуючи викладене, були побу-

довані графічні залежності (рис. 4 – 7) та розроблені математичні рівняння (табл. 13), які дозволяють прогнозувати дані Π_{25} та I_{10} за величинами $C_{ш}$ и $K_{ш}$.

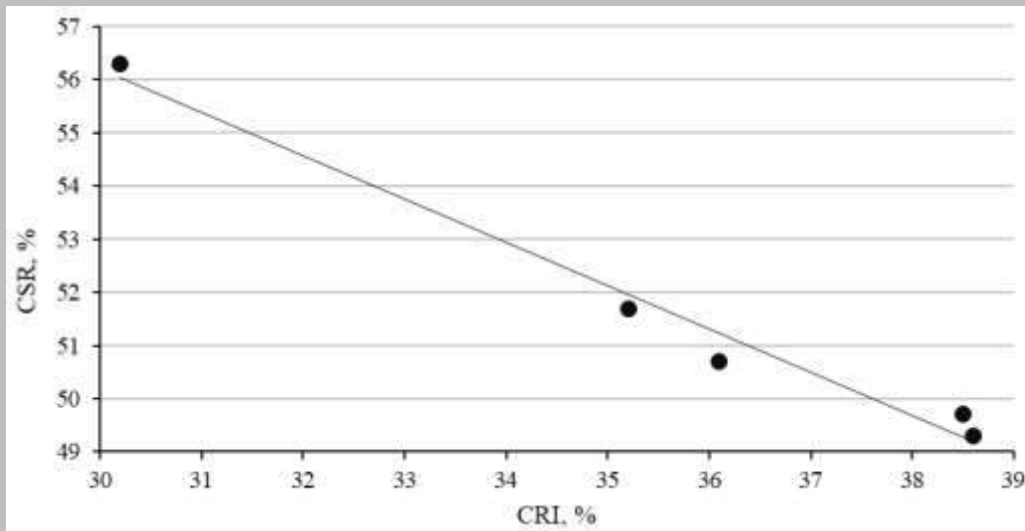


Рис. 8 Взаємозв'язок між показниками CRI та CSR коксу

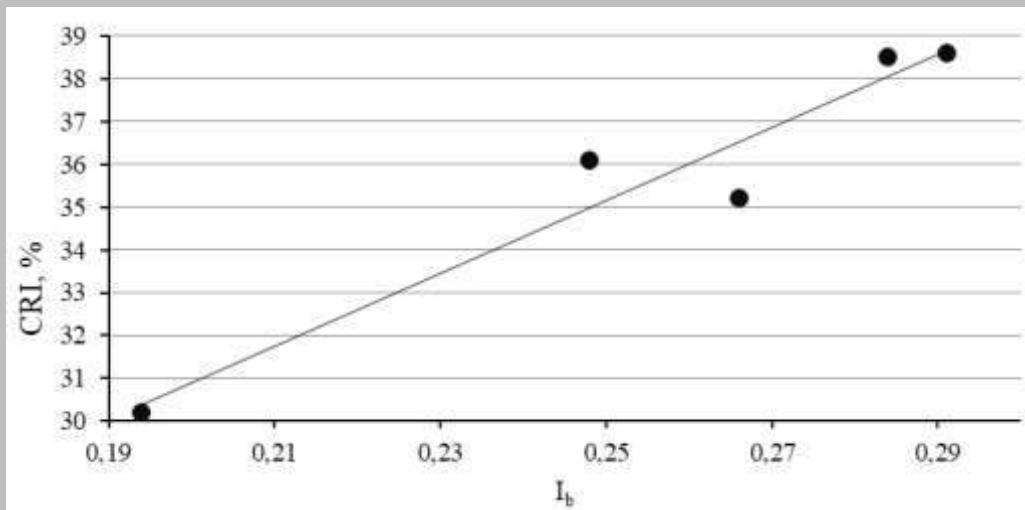


Рис. 9 Залежність реакційної здатності коксу від лужно-кислотного співвідношення

Аналізуючи вид графічних залежностей та статистичну оцінку отриманих рівнянь (5, 6, 9 та 10), можна зробити висновок про те, що підвищення абсолютних значень показників спікливості та коксівності шихти є надійним способом поліпшення механічної міцності доменного коксу. Для підвищення надійності прогнозу

показників механічної міцності коксу, у рівняння 7, 8, 11 та 12 в якості додаткового параметра введено товщину пластичного шару, оскільки цей показник достатньо тісно пов'язаний з показниками механічної міцності (дані табл. 12).

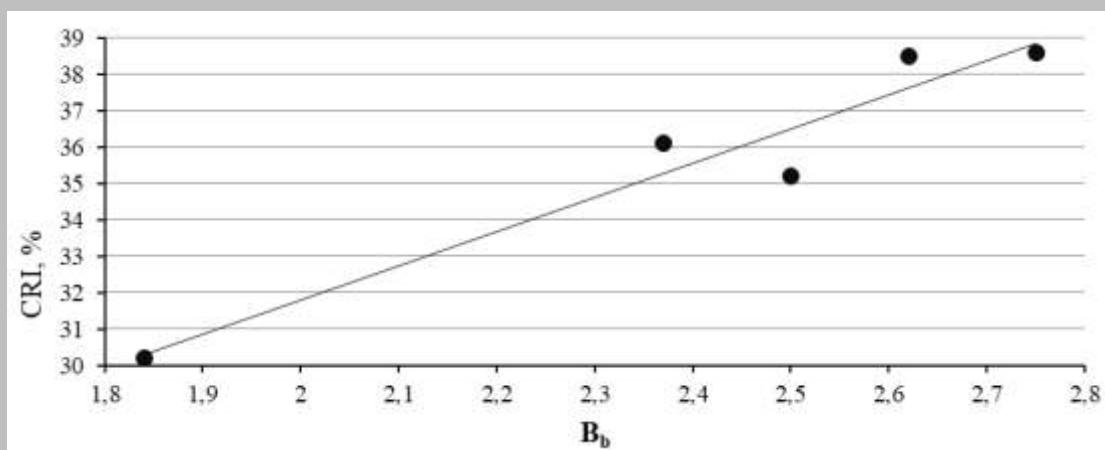


Рис. 10 Залежність реакційної здатності коксу від індексу основності шихти

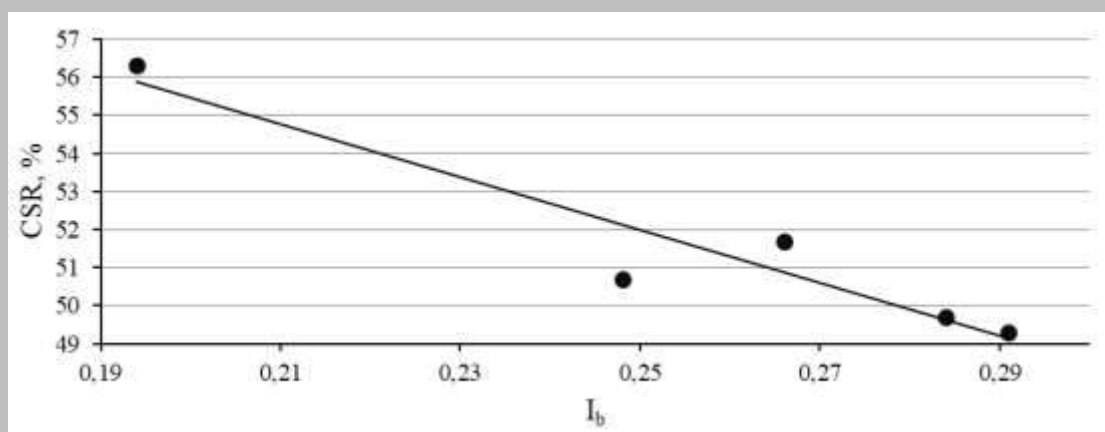


Рис. 11 Залежність післяреакційної міцності коксу від основно-кислотного співвідношення

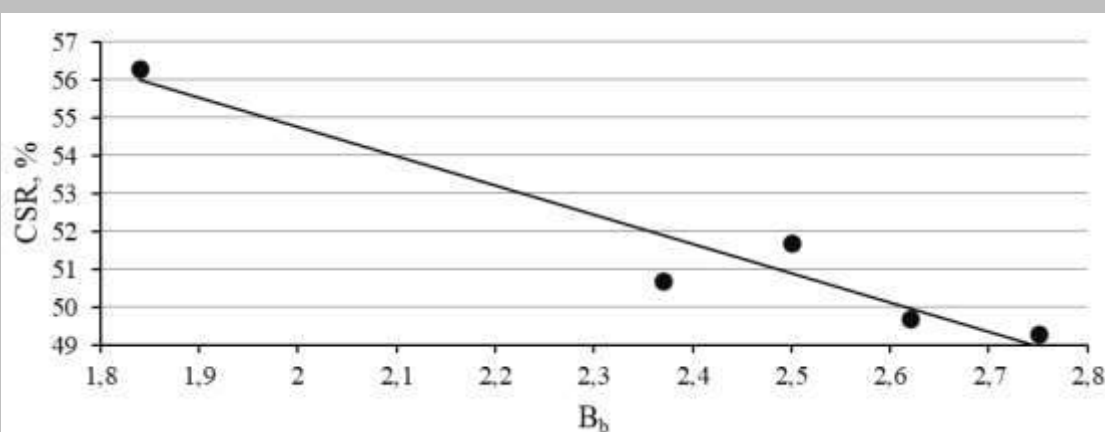


Рис. 12 Залежність післяреакційної міцності коксу від індексу основності шихти

Можна сказати, що введення до складу рівнянь товщини пластичного шару шихти дозволило суттєво покращити надійність прогнозних рівнянь. Зокрема, величини середньоквадратичного відхилення знизилися до 0,092 і 0,153% при прогнозі величини P_{25} і до 0,164 і 0,158 при прогнозі величини I_{10} дослідного коксу.

На рис. 8 наведено графік залежності величин показника CSR від показника CRI дослідчених коксів. Аналізуючи наведену на рис. 8 графічну залежність можна зробити висновок про її лінійну форму, яка описується наступним рівнянням:

$$CSR = -0,8153CRI + 80,662; D = 98,08 \%. \quad (13)$$

Показники реакційної здатності (CRI) та післяреакційної міцності (CSR) оцінювали за допомогою показників, що характеризують мінеральний склад вугільних

шихт, що використовуються для коксування, а саме – основно-кислотного співвідношення (I_b) та індексу основності (B_b) вугілля.

Показники реакційної здатності (CRI) та післяреакційної міцності (CSR) оцінювали за допомогою характеристик мінерального складу вугільних шихт, що використовуються для коксування, а саме – лужно-кислотного співвідношення (I_b) та індексу основності (B_b) вугілля.

Рис. 9-12 ілюструють ці графічні залежності, а в табл. 14 наведені відповідні математичні рівняння.

Таблиця 14

Математичні залежності та їх статистична оцінка

№ рівняння	Вид рівняння	Статистична оцінка		
		r	D, %	σ , %
14	$CRI = 85,224I_b + 13,851$	0,96	93,14	0,90
15	$CRI = 9,4054B_b + 12,997$	0,96	93,18	0,90
16	$CSR = -69,278I_b + 69,317$	0,95	90,81	0,86
17	$CSR = -7,717B_b + 70,185$	0,96	92,56	0,77

Виходячи з отриманих даних щодо статистичної оцінки розроблених рівнянь, можна зробити висновок про їх достатню надійність. Треба зазначити, що розроблені графічні та математичні залежності потребують підтвердження та, за необхідності, коригування в промислових умовах.

4. ВИСНОВКИ

1. Комплексне дослідження вугільних концентратів, які входять в сировинну базу коксування, за результатами ситового, технічного, петрографічного та пластометричного аналізів, а також за показниками розмолотності, тиску розпирання та хімічним складом мінеральної частини є науковим підґрунтям для підбору та коригування складу вугільних шихт з урахуванням властивостей окремих компонентів, що дає змогу стабілізувати якість коксу та підвищити ефективність використання сировинної бази підприємства.

2. Показано, що підвищення спіклівості, визначеної як пластометричними, так і петрографічними методами, а також коксівності вугільної шихти сприяє поліпшенню показників механічної міцності доменного коксу. Побудовано графічні залежності та розроблено математичні рівняння, які дають змогу за результатами лабораторних досліджень якості вугільних шихт прогнозувати значення механічної міцності коксу.

3. Розроблені залежності можуть бути використані в практиці коксохімічного виробництва для оперативного прогнозування якості коксу ще на стадії підготовки шихти, що дозволяє зменшити кількість дослідних коксувань та оптимізувати витрати на виробництво.

4. Встановлено наявність лінійної залежності між показниками CRI та CSR отриманого дослідного коксу. Розроблено математичні залежності, які з достатньою точністю дозволяють прогнозувати значення CRI та CSR лабораторного коксу за даними лужно-кислотного співвідношення та індексу основності вихідних вугільних шихт. Запропонований підхід забезпечує можливість цілеспрямованого регулювання реакційної здатності та післяреакційної міцності коксу шляхом зміни мінералогічного складу шихти, що є важливим для підвищення ефективності доменного процесу.

5. Впровадження та адаптація отриманих моделей у промислових умовах дозволить створити ефективний інструмент прогнозування якості коксу при трамбованому коксуванні, що сприятиме підвищенню стабільності технологічного процесу та якості готової продукції.

Бібліографічний список

1. Nag, D., Haldar, S. K., Choudhary, P. K., & Banerjee, P. K. (2009). Prediction of coke CSR from ash

- chemistry of coal blend. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 29(3), 243–250. <https://doi.org/10.1080/19392690903218117>
2. Pyshyev, S., Shmeltser, K., Miroshnichenko, D., Kravchenko, S., Vytrykush, N., & Shved, M. (2025). Blast furnace coke requirements and methods of improving its quality: A review. *Chemistry & Chemical Technology*, 19(1), 174–182. <https://doi.org/10.23939/chcht19.01.174>
3. Ковальов, Є. Т., Васильєв, Ю. С., Кузниченко, В. М., Кривоніс, В. В., Данилов, О. Б., & Соловійов, М. О. (2009). Теорія та практика виробництва доменного коксу високої якості з трамбованих шихт зниженої спекаємості. *Вуглехімічний журнал*, (3-4), 24-30.
4. Гусак, В. Г., Гаврилюк, В. І., Магомедов, М. С., Пастернак, О. О., Ковалев, Е. Т., & Дроздник, І. Д. (2013). Оптимізація вугільної сировинної бази для отримання коксу рядової та покращеної якості. *Вуглехімічний журнал*, (3-4), 8–13.
5. Куюмсу, Н. З., & Sander, S. (2014). Stamped and pressed coal cakes for carbonisation in by-product and heat-recovery coke ovens. *Fuel*, 121, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.028>
6. Sand, A., Rosenkranz, J., & Куюмсу, Н. (2013). Modelling and simulation of stamp-charged coke making by 2-D discrete element method. *Advanced Powder Technology*, 24, 1039–1047. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.03.004>
7. Rejda, M., Galko, G., Sajdak, M., & Wierczorek, A. (2022). Stamp-charged cokemaking technology – An empirical model for prediction of coal charge density for stamp charging coke oven batteries. *Energies*, 15, 9440. <https://doi.org/10.3390/en14123401>
8. Miroshnichenko, D., Koval, V., Kravchenko, S., Soloviev, M., Kogtin, A., Abdulin, S., & Grankin, O. (2024). Transfer of operating battery to loading with stamped charge. *Petroleum and Coal*, 66(2), 527–536.
9. Мукіна, Н. В., & Мірошніченко, Д. В. (2022). Коксування трамбованих вугільних шихт. Вміст газового вугілля ≤40 %. *Вуглехімічний журнал*, (3), 4–15.
10. ДСТУ 4096–2002. (2002). *Вугілля буре, кам'яне, антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторних випробувань* (ISO 1988:1975, ISO 5069-1:1983, ISO 5069-2:1983, NEQ). Держстандарт України.
11. International Organization for Standardization. (2008). *ISO 589:2008 Hard coal—Determination of total moisture*. ISO.
12. International Organization for Standardization. (2024). *ISO 1171:2024 Solid mineral fuels. Methods for determination of ash*. ISO.
13. International Organization for Standardization. (2024). *ISO 562:2024 Hard coal and coke—Determination of volatile matter*. ISO.
14. International Organization for Standardization. (2020). *ISO 334:2020 Coal and coke. Determination of total sulfur. Eschka method*. ISO.
15. International Organization for Standardization. (2009). *ISO 7404-3:2009 Methods for the petrographic analysis of coals. Part 3: Method of determining maceral group composition*. ISO.
16. International Organization for Standardization. (2009). *ISO 7404-5:2009 Methods for the petrographic analysis of coals. Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite*. ISO.
17. ДСТУ 7722:2015. (2016). *Вугілля кам'яне. Метод визначення пластометричних показників*. ДП «УкрНДНЦ».
18. ДСТУ 9045:2020. (2020). *Паливо тверде. Методи визначення хімічного складу золи*. ДП «УкрНДНЦ».
19. ДСТУ 8724:2017. (2018). *Вугілля кам'яне та шихти на його основі. Метод визначення тиску розпирання, який виникає під час коксування*. ДП «УкрНДНЦ».
20. International Organization for Standardization. (2015). *ISO 5074:2015 Hard coal. Determination of Hardgrove grindability index*. ISO.
21. International Organization for Standardization. (1980). *ISO 556-80 Coke (greater than 20 mm in size)—Determination of mechanical strength*. ISO.
22. International Organization for Standardization. (2006). *ISO 18894:2006 Coke—Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR)*. ISO.
23. ДСТУ 7601:2014. (2014). *Метод визначення вологи в аналітичній пробі*. ДП «УкрНДНЦ».

DEVELOPMENT OF MATHEMATICAL AND GRAPHICAL RELATIONSHIPS FOR PREDICTING THE MECHANICAL AND HOT STRENGTH OF BLAST-FURNACE COKE PRODUCED FROM A STAMPED COAL CHARGE© D.V. Miroshnichenko¹*National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute” (NTU “KhPI”), 61002, Kharkiv, 2 Kirpichova St., Ukraine*

K.O. Shmeltser², M.V. Kormer³

State University of Economics and Technology, 50005, Kriviy Rig, pl. Zahisnikiv Ukrainy, 2, Ukraine

N.V. Mukina⁴

PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih", 50095, Kryvyi Rih, Krivorozhstal st., 1, Ukraine

V.V. Koval⁵

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

K.A. Serkiz⁶, A.V. Myronenko⁷

NTU "KhPI"

¹Denis V. Miroshnichenko, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies (OG and SF PT), ORCID: 0000-0001-6830-8747, Scopus ID: 6602479663, e-mail: dvmir79@gmail.com

²Kateryna O. Shmeltser, Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Chemical Technology and Engineering (ChT end E), ORCID: 0000-0001-6830-8747, Scopus ID: 55808307400, e-mail: shmeltser@duet.edu.ua

³Maryna V. Kormer, Ph.D. in Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor at Department of ChT end E, ORCID: 0000-0002-6509-0794, Scopus ID: 55841295800, e-mail: kormer@duet.edu.ua

⁴Natalya V. Mukina, Ph.D. in Technical Sciences, Head of the Technical Department, ORCID: 0000-0003-3771-3293, Scopus ID: 57485403500, e-mail: Natalia.Mukina@arcelormittal.com

⁵Valentine V. Koval, Ph.D. in Technical Sciences, Senior Researcher, Senior Research Fellow of Coal Department, ORCID: 0000-0003-3771-3293, Scopus ID: 57208756691, e-mail: kovalen79@gmail.com

⁶Kyrylo A. Serkiz, Postgraduate Student at the Department of OG and SF PT, Scopus ID: 60535647900, e-mail: serkizk96@gmail.com

⁷Andriy V. Myronenko, Postgraduate Student at the Department of OG and SF PT, ORCID: 0009-0001-3927-8574, e-mail: 4norim@gmail.com

A comprehensive study of coal concentrates that form the raw material base for coking at the enterprise was conducted. The study was carried out using a set of modern analysis methods, including sieve, technical, petrographic, and plastometric methods, as well as determining the grindability, swelling pressure, and chemical composition of the mineral part. The results obtained indicate a considerable variation in properties of coal concentrates included in the raw material base for coking. It has been established that individual components of the charge are characterized by significant differences in granulometric composition, technological properties, petrographic characteristics, and features of the mineral part, which directly affects the processes of the coal plasticity behavior and the formation of the coke structure. The study provides a scientific basis for the scientifically substantiated selection and adjustment of the composition of coal charges, taking into account the individual properties of their components, which allows for increased stability of the coking process.

It has been shown that an increase in the caking properties of coal mixtures, determined by both plastometric and petrographic methods, as well as an increase in their cokeability, contributes to the improvement of the mechanical strength of blast furnace coke. A close correlation between these parameters has been established: the correlation coefficients r , which characterize the degree of interdependence, are 0.9638 and 0.9486, respectively. Based on the experimental data obtained, graphical relationships were constructed and mathematical equations were developed that allow predicting the mechanical strength of coke obtained in the coking process based on the results of laboratory studies of the quality of coal charges. In addition, a linear relationship was established between the coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR) for the experimental coke samples. Mathematical dependencies have been developed that allow the CRI and CSR values of laboratory coke to be predicted with sufficient accuracy based on data on the basicity ratio and the basicity index of the ash of the initial coal charges. Statistical evaluation of the obtained equations confirms their high reliability and accuracy: the correlation coefficients are 0.95–0.96, and the values of the standard deviation are within the range of 0.77–0.90.

The practical significance of the results obtained lies in the possibility of using them to optimize the composition of coal charges in industrial conditions of coke production. The proposed graphical and mathematical dependencies can be used for operational forecasting of blast furnace coke quality indicators at the stage of laboratory analysis of raw materials, which allows reducing the number of industrial tests, increasing the efficiency of using coal raw materials from different basins, and ensuring stable production of coke with high mechanical and high-temperature strength properties. This, in turn, will contribute to improving the efficiency of blast furnace production and reducing the cost of raw material preparation.

Keywords: coal concentrates, charge, coke reactivity index, coke strength after reaction, mechanical strength of coke, mathematical modeling, predictive relationships.

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

Manuscript received 2026/03/11

Accepted for publication 2026/05/25

Published 2026/05/29

This article is licensed under a CC BY 4.0 license

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-3-39-48

Спеціальність G1(161). УДК 620.193.4/620.197:669.15

ВПЛИВ ІТТРІЮ НА КОРОЗІЙНО–ЕРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ НАПЛАВЛЕНОГО МЕТАЛУ 07X19H11M3 В УМОВАХ СУЛЬФАТНОГО ВІДДІЛЕННЯ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

© М.С. Бічев¹

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА ім. О.М.БЕКЕТОВА, 61002, м. Харків, вул. Чорноглазівська, 17, Україна

¹ Бічев Максим Сергійович, аспірант кафедри хімії та інтегрованих технологій, ORCID: 0009-0001-4708-952X, e-mail: Maksym.Bichev@kname.edu.ua

У роботі досліджено корозійно–ерозійну стійкість наплавленого металу типу 07X19H11M3 у середовищах сульфатного відділення коксохімічного виробництва. Показано, що маточні розчини, які містять сірчану кислоту, сульфат амонію та агресивні домішки (хлориди, роданіди), характеризуються високою корозійною активністю та сприяють розвитку локалізованих форм руйнування, зокрема пітингу та міжкристалітної корозії. Встановлено, що ерозійне зношування обумовлене ударною дією кристалів сульфату амонію і має виражений синергетичний характер у поєднанні з електрохімічними процесами розчинення металу. Проведено комплекс гравіметричних та електрохімічних досліджень, включаючи поляризаційні вимірювання, а також випробування на корозійно–ерозійне зношування у струминному потоці, що імітує реальні умови експлуатації обладнання. Показано, що мікролегування ітрієм (0,002–0,003 % мас.) сприяє підвищенню стабільності пасивного стану, зниженню густини анодних струмів, розширенню області пасивації та вирівнюванню електрохімічної гетерогенності зварних з'єднань. Встановлено зменшення швидкості ерозійного зношування на 35–45 % порівняно з немодифікованим металом. На основі експериментальних даних підтверджено застосовність моделей Finnie та Ока для кількісного опису ерозійного руйнування в досліджуваних умовах. Визначено зниження показника степеня швидкості (n) та коефіцієнтів моделей після мікролегування, що свідчить про зменшення чутливості матеріалу до гідродинамічних факторів та абразивної дії частинок. Показано, що підвищення корозійно–ерозійної стійкості обумовлено модифікацією мікроструктури металу, стабілізацією та ущільненням пасивних плівок, зменшенням дефектності меж зерен і підвищенням опору локальній пластичній деформації. Обґрунтовано доцільність використання мікролегованих ітрієм наплавлених матеріалів для підвищення ресурсу та надійності обладнання сульфатних відділень коксохімічних підприємств.

Ключові слова: корозія, ерозія, сульфатне відділення, наплавлений метал, ітрій, пасивні плівки, моделі Finnie та Ока

Автор для листування М.С.Бічев, e-mail: Maksym.Bichev@kname.edu.ua

Рукопис надійшов до редакції 24.03.2026

Прийнято до публікації 25.05.2026

Опубліковано 29.05.2026

Ця стаття ліцензується відповідно до міжнародної ліцензії CC BY 4.0

Сульфатна кислота належить до найбільш агресивних середовищ щодо металевих матеріалів. Її застосування у технологічних процесах коксохімічного виробництва як абсорбента або каталізатора зумовлює формування складних багатокомпонентних розчинів, корозійна активність яких перевищує вплив як на звичайні леговані, так і на високолеговані сталі порівняно з дією чистої кислоти. До таких середовищ відносяться маточні розчини сульфатних відділень, які є характерним робочим середовищем для обладнання коксохімічних підприємств. В умовах експлуатації сульфатних відділень особливо гостро постає проблема підвищення корозійної та корозійно-ерозійної стійкості наплавленого металу аустенітного класу, зокрема типу 07X19N11M3, який широко застосовується для виготовлення та відновлення зварних елементів апаратури [1]. Актуальність задачі зростає у зв'язку з використанням безсатураторних установок, що характеризуються значною кількістю зварних з'єднань, трубопроводів великого діаметра та елементів, які працюють у режимах інтенсивного гідродинамічного навантаження. Агресивність технологічних середовищ визначається складом маточних розчинів, які містять сірчану кислоту, сульфат амонію, хлориди та інші іони. За кислотності 3–10 % такі розчини включають (г/л): сульфати – 400–450; хлориди – 0,2–2,8; ціаніди – 0,065–0,16; роданіди – 0,1–1,2; загальне залізо – 0,002–0,05; піридинові основи – 10–20. Наявність піридинових основ частково знижує агресивність середовища, однак навіть за їх концентрації 10–20 г/дм³ у 6–10 %–й сірчаній кислоті при температурі близько 60 °С інгібує ефект обмежується рівнем 50–60 %. Водночас висока концентрація мінеральних солей і компонентів коксового газу у поєднанні з дефіцитом пасивуючих агентів перешкоджає формуванню стабільних захисних плівок на поверхні хромонікелевих сталей. Це призводить до розвитку локалізованих форм руйнування, зокрема пітингової та виразкової корозії, які є характерними для наплавленого металу в умовах сульфатного відділення. Додатковими чинниками інтенсифікації корозійних процесів виступають підвищена температура та значні швидкості руху робочих розчинів. В таких умовах суттєву роль відіграють процеси корозійно-ерозійного зношування, механізм яких пов'язаний із руйнуванням продуктів корозії та пасивних плівок під дією твердих частинок, зокрема кристалів сульфату амонію, що транспортуються потоком рідини [2–5]. Взаємодія корозії та ерозії має синергетичний характер: з одного боку, корозія послаблює поверхневі шари металу та сприяє їх механічному видаленню, а з іншого – ерозія руйнує захисні плівки, відкриваючи нові активні ділянки для корозійного ураження. У результаті сумарна швидкість руйнування матеріалу значно перевищує внесок кожного з процесів окремо. Особливості ерозійного зношування визначаються як гідродинамічними умовами руху кристалів, так і фізико-механічними властивостями матеріалу. Для пластичних матеріалів, до яких належить наплавлений метал типу 07X19N11M3, характерною є наявність оптимального кута удару частинок, при якому досягається максимальна інтенсивність зношування, а також виражена залежність швидкості ерозії від швидкості потоку. При цьому шорсткість поверхні, що формується внаслідок ерозії, додатково підсилює турбулентність потоку і, відповідно, інтенсифікує процес руйнування. Окремим аспектом деградації матеріалу є кавітаційна ерозія, що може виникати в насосному обладнанні внаслідок колапсу парогазових порожнин у рідині. Для аустенітних сталей характерна підвищена чутливість до такого виду пошкоджень, що обумовлює необхідність підвищення їх зносостійкості. У зв'язку з цим перспективним напрямом підвищення корозійно-ерозійної стійкості наплавленого металу 07X19N11M3 є його мікролегування рідкісноземельними елементами, зокрема ітрієм [1]. Порівняно з Ce та La, ітрій проявляє сильнішу спорідненість до кисню та утворює стабільніші включення. Введення ітрію може сприяти модифікації структури металу, підвищенню адгезії та стабільності пасивних плівок, а також зниженню швидкості їх руйнування в умовах одночасної дії корозійних і ерозійних факторів, що й визначає актуальність даного дослідження [6–12].

Мета цієї роботи полягає у встановленні закономірностей впливу мікролегування ітрієм на корозійно-ерозійну стійкість наплавленого металу типу 07X19N11M3 в умовах, що моделюють середовище сульфатного відділення коксохімічного виробництва.

Дослідження проводилися на зразках: наплавленого металу 07X19N11M3, аустенітної сталі 10X17N13M2T. Для отримання наплавлених матеріалів використовували електроди для ручного дугового зварювання аустенітних, хромонікельмолібденових сталей, що виготовляються способом опресування. Як добавку використовували: сплав рідкісноземельних елементів з кремнієм (PЗЕ–Si) з вмістом рідкісноземельного металу 25 %. Сполуки PЗЕ використовували у вигляді порошку [13–18]. Наплавлений метал отримували за допомогою електродів на основі дроту марки «Св. 04X19N11M3» із покриттям фтористо-кальцієвого типу з добавками PЗЕ. Виготовлено 5 варіантів електродів,

зокрема контрольний без РЗЕ (табл. 1). Хімічний аналіз на вміст ітрію проводили методом рентгенівського випромінювання (ХРІ) на установці «Елеан» (ХФТІ, Україна) [19-21]. Визначення вмісту РЗЕ виконували шляхом порівняння інтенсивності спектральних ліній

стандартних і дослідних зразків. Хімічний склад вихідного наплавленого металу наведено в табл. 2. Вміст ітрію у наплавленому металі оптимального складу [1] становив 0,002–0,003 % мас.

Таблиця 1

Склади електродних покриттів з добавками РЗЕ та їх сполук

Варіанти складів покриття	Вміст,						
	Мармур (CaCO ₃)	CaF ₂	FeSi	Слюда	Сода	Доломіт	SiY*
0	42	34	13,3	2	0,7	8	–
1	41	34	12,3	2	0,7	8	2
2	40	34	11,3	2	0,7	8	4
3	38	34	0,3	2	0,7	8	8
4	40	34,0	12,3	2	0,7	8	2

* – сплав з вмістом рідкісноземельного металу 25 %

Таблиця 2

Хімічний склад наплавленого металу

Тип металу	Хімічний склад, % мас								
	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Ti	S	P
07X19N11M3	0,07	18,5	10,1	0,9	0,6	2,1	–	0,014	0,016

Корозійні випробування проводилися у маткових розчинах сульфатного відділення при температурі 60 °С. Для досліджень було відібрано матковий розчин сульфатного відділення діючого підприємства (сатураційний процес). Склад маткового розчину: сірчана кислота – 6 % (за масою); сульфат амонію – 408 г/л; хлориди – 1,5 г/л; роданіди – 0,2 г/л. Тривалість експозиції становила від 300 до 1250 годин. Для моделювання умов експлуатації використовувалася суспензія кристалів сульфату амонію з концентрацією твердої фази 20–30 %. Температура середовища становила 60–70 °С. Тривалість випробувань – 300 годин.

Для аналізу корозійних процесів застосовувалися гравіметричний метод, потенціодинамічні поляризаційні вимірювання. Корозійну стійкість та електрохімічну поведінку наплавленого металу, мікролегованого РЗЕ, досліджували за допомогою лабораторних кавітаційних ерозійних випробувань. Електрохімічні вимірювання проводили методом потенціодинамічної поляризації відповідно до ASTM G5 та ASTM G59 за допомогою потенціостата MTech COR-50F із трьохелектродною коміркою (рис. 1) Поляризаційні випробування проводили зі швидкістю сканування 0,5 мВ·с⁻¹ після стабілізації потенціалу вільної корозії протягом 30 хв. Кожен експеримент повторювали не менше трьох разів для забезпечення відтворюваності результатів. Випробування на кавітаційно-ерозійно-корозійне зношування виконували з використанням струминної (jet impingement) конфігурації за контрольованої швидкості потоку 15–25 м·с⁻¹. Швидкість корозії розраховували на

основі значень корозійного струму згідно з ASTM G102. Підготовку зразків і умови випробувань у проточному середовищі здійснювали з урахуванням рекомендацій ASTM G3. Кавітаційне навантаження реалізували з використанням струминної (jet impingement) конфігурації відповідно до принципів ASTM G32, адаптованих до умов проточного електроліту, а ерозійну дію струменя – згідно з підходами ASTM G73 Робочим електродом був зразок наплавленого металу; допоміжним – платиновий електрод; електрод порівняння – насичений хлорид – срібний.

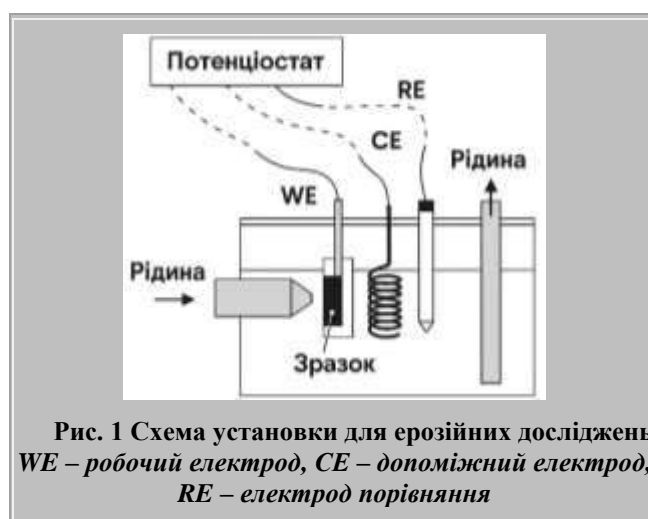


Рис. 1 Схема установки для ерозійних досліджень
WE – робочий електрод, CE – допоміжний електрод,
RE – електрод порівняння

Випробування на ерозійну стійкість проводили під впливом струменя (джета) маткового розчину. Режим течії був турбулентним ($Re \approx 2 \times 10^4$). Діаметр струменя становив 3 мм, а відстань удару – 10 мм. Мікроструктуру металу досліджували методом металографії. Статистичну достовірність результатів оцінювали за допомогою t -критерію Стьюдента. Кожен експеримент повторювали щонайменше три рази. Результати представлені у вигляді середнього значення \pm стандарт-

не відхилення. Статистичну значущість оцінювали за допомогою t -критерію Стьюдента при $p < 0,05$. Смоги похибки $< 5\%$.

Експериментальні результати випробувань сталей на різних заводах показали, що найбільш стійкими матеріалами є хромонікель молібденові сталі зі вмістом молібдену більше 3 %, що підвищує стабільність пасивного стану та знижує швидкість корозії табл. 3.

Таблиця 3

Результати корозійних гравіметричних випробувань зразків різних сталей в агресивних середовищах сульфатних відділень різних коксохімічних заводів

Матеріал	Швидкість корозії $g/m^2 \cdot \text{час}$		
	Місце випробувань		
	Циркуляційна каструля сатуратора	Випарник безсатураторної установки	Збірник циркуляції II ступеня
СТ-3	0,72–4,9	5,24–6,15	6,20–6,80
08X18H10T	0,16–0,33*	0,58–6,15*	0,35–1,44*
10X17H13M2T	0,06–0,093*	0,08–0,20	0,07–0,15
08X22H6M2T	0,06–0,92*	0,4–1,98*	1,35–1,4*
08X22H6T	0,91–0,98*	не визначали	
08X17T	0,78–1,07*	не визначали	
06XH28MDT	0,001–0,02	0,01–0,02	0,004–0,06

* – локальний вид корозії

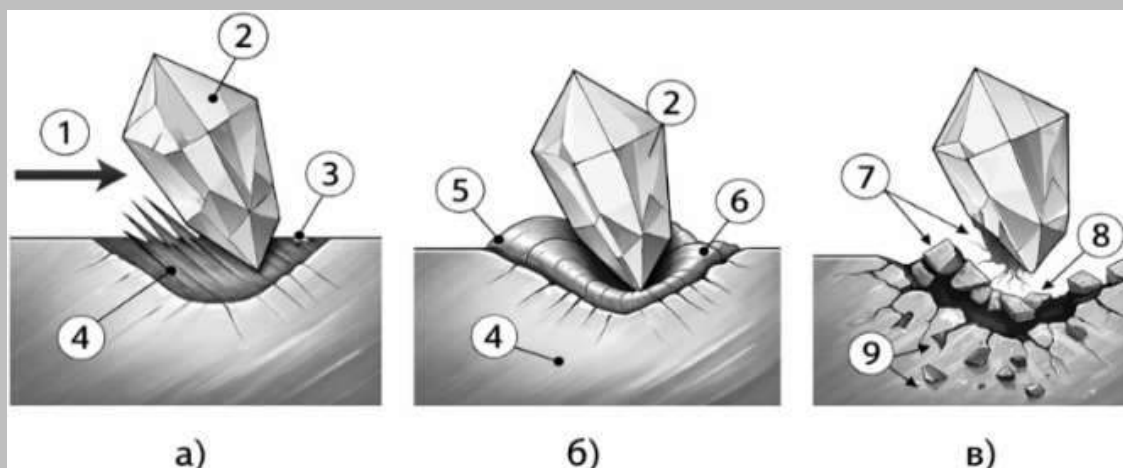


Рис. 3 Схема механізму ерозійного руйнування поверхні металу кристалами сульфату амонію:
а – мікрорізання: 1 – ударна сила; 2 – кристал $(NH_4)_2SO_4$; 3 – борозна, стіжка; *б* – пластична деформація:
 4 – наплавлений метал; 5 – вмятина; 6 – наплив; *в* – відрив і втома: 7 – мікротріщини; 8 – порожнина;
 9 – частинка металу

Ерозійне руйнування металу відбувається внаслідок ударів кристалів сульфату амонію об поверхню матеріалу. Основні стадії процесу (рис. 3) включають: удар частинки кристалу сульфату амонію, локальну пла-

стичну деформацію, утворення мікротріщин, відрив частинок металу.

Згідно з результатами експериментальних досліджень Liu та ін. (2025) [3], розподіл ерозійного зно-

шування в центрифугі визначається локальною швидкістю частинок та кутом їх удару об поверхню. Для кількісного опису механізму зрізу (cutting mechanism) застосовується модель Finnie (1960) [2], за якою швидкість ерозійного зносу визначається виразом:

$$E = K \frac{\rho_p v^2}{H} f(\alpha), \quad (1)$$

де: E – швидкість ерозійного зношування (мм/рік або кг/м²·с); K – емпіричний коефіцієнт; ρ_p – густина частинок; v – відносна швидкість удару частинок; H – твердість матеріалу; $f(\alpha)$ – функція кута атаки частинок; α – кут зіткнення (атаки).

Для пластичних матеріалів (наприклад, сталі 316Ті, 1.4463) максимум зношування спостерігається при кутах $\alpha = 20-30^\circ$. Найчастіше в практиці використовується сучасна емпірична модель Ока et al. (2025):

$$E = C \left(\frac{v}{v_0}\right)^n \left(\frac{H_0}{H}\right)^m d^p, \quad (2)$$

де: C – емпірична константа; v – швидкість частинок; v_0 – базова (референтна) швидкість; H – твердість матеріалу; H_0 – базова твердість; d – діаметр частинок; $n \approx 2-3$ (для сталей); $m \approx 1-2$; $p \approx 0.3-1$.

Експериментальні дані для побудови залежності швидкості ерозійного зношування від швидкості частинок кристалів амонію сульфату, параметри моделей ерозійного зношування, а також регресійний аналіз залежності $\log(E)$ від $\log(v)$ наведені в табл. 4-7 та на рис.4.

При модулюванні процесів ерозійного зношування наплавленого металу 07X19H11M3 отримано рівняння регресії:

$$\log(E) = -0.070 + 2.31 \log(v), \quad (3)$$

$$E = 0.085 \cdot v^{2.31}. \quad (4)$$

Коефіцієнт детермінації: $R^2 = 0.982$.

Таблиця 4

Експериментальні дані для побудови залежності швидкості ерозійного зношування від швидкості частинок

№ досліджу	Швидкість частинок v , м/с	Кут удару α , °	Середній розмір частинок d , мкм	E , г/(м ² ·год) (07X19H11M3)	E , г/(м ² ·год) (07X19H11M3 + Y)
1	2.0	30	120	0.42	0.25
2	3.0	30	120	0.71	0.43
3	4.0	30	120	1.05	0.63
4	5.0	30	120	1.46	0.88
5	6.0	30	120	1.94	1.14
6	7.0	30	120	2.51	1.46
7	8.0	30	120	3.18	1.85

Таблиця 5

Параметри моделей ерозійного зношування

Матеріал	K (Finnie)	C	n	m	p
07X19H11M3	0,82	1,15	2,31	0,58	0,42
07X19H11M3+Y	0,47	0,71	1,88	0,53	0,35

Таблиця 6

Регресійний аналіз залежності $\log(E)$ від $\log(v)$ (наплавлений метал 07X19H11M3)

v , м/с	E , г/(м ² ·год)	$\log(v)$	$\log(E)$	$\log(E)$ розрах.	Залишок
2.0	0.42	0.301	-0.377	-0.398	0.021
3.0	0.71	0.477	-0.149	-0.142	-0.007
4.0	1.05	0.602	0.021	0.04	-0.019
5.0	1.46	0.699	0.164	0.181	-0.017
6.0	1.94	0.778	0.288	0.296	-0.009
7.0	2.51	0.845	0.4	0.394	0.006
8.0	3.18	0.903	0.502	0.478	0.024

Таблиця 7

Регресійний аналіз залежності $\log(E)$ від $\log(v)$ (наплавлений метал з ітрієм)

v , м/с	E , г/(м ² ·год)	$\log(v)$	$\log(E)$	$\log(E)$ розрах.	Залишок
2.0	0.35	0.301	-0.456	-0.47	0.014
3.0	0.6	0.477	-0.222	-0.215	-0.007
4.0	1.05	0.602	0.021	0.028	-0.007
5.0	1.65	0.699	0.217	0.209	0.008
6.0	2.4	0.778	0.38	0.368	0.012

При модулюванні процесів ерозійного зношування наплавненого металу 07X19N11M3 отримано рівняння регресії:

$$\log(E) = -0.214 + 2.05 \log(v), \quad (5)$$

$$E = 0.061 \cdot v^{2.05} \quad (6)$$

Коефіцієнт детермінації: $R^2 = 0.989$. Отримані регресійні залежності характеризуються високими значеннями коефіцієнта детермінації ($R^2 > 0.98$), що під-

верджує адекватність ступеневої моделі опису ерозійного зношування. Встановлено, що мікролегування ітрієм призводить до зниження як коефіцієнта пропорційності, так і показника ступеню, що свідчить про зменшення чутливості матеріалу до швидкості частинок і підвищення його зносостійкості. Графічна ітерація експериментальних даних приведена на рис. 4.

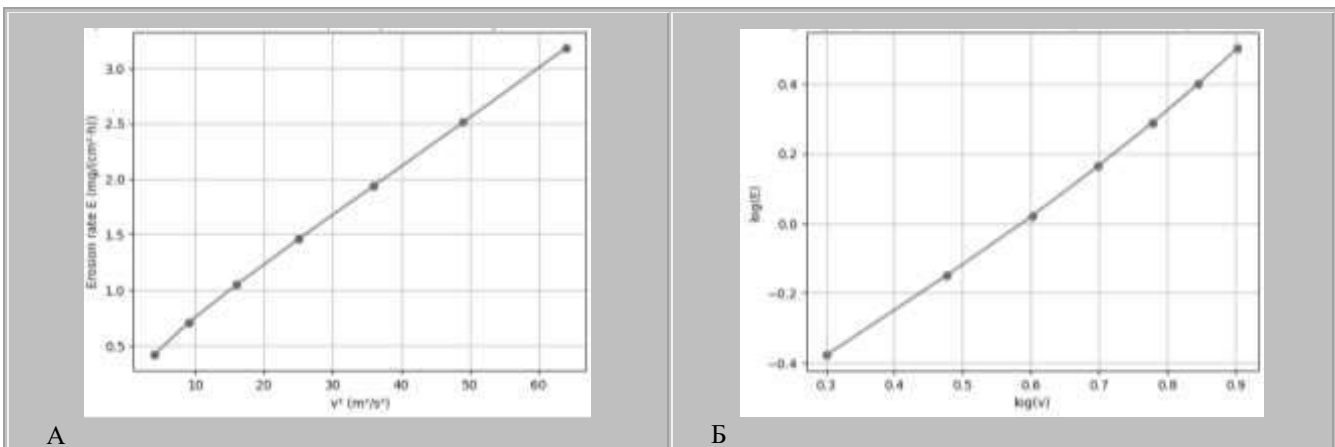


Рис.4 Графічна ітерація експериментальних даних

A – залежність швидкості ерозійного руйнування від швидкості частинок кристалів амонію сульфату по теорії Finnie. Б – залежності $\log(E)$ від $\log(v)$ по теорії Oka et al. (2025)

Металографічний аналіз

Початковий наплавлений метал сталі 07X19N11M3 характеризується типовою аустенітно-феритною дендритною структурою, сформованою в умовах нерівноважної кристалізації (рис. 5). Основну матрицю становить γ -аустеніт, тоді як δ -ферит виділяється у вигляді протяжних витягнутих прошарків, орієнтованих вздовж напрямку тепловідведення. Така морфологія δ -фази є характерною для сталей цього складу та зумовлена сегрегацією хрому і молібдену на межах дендритних осередків у процесі затвердіння.

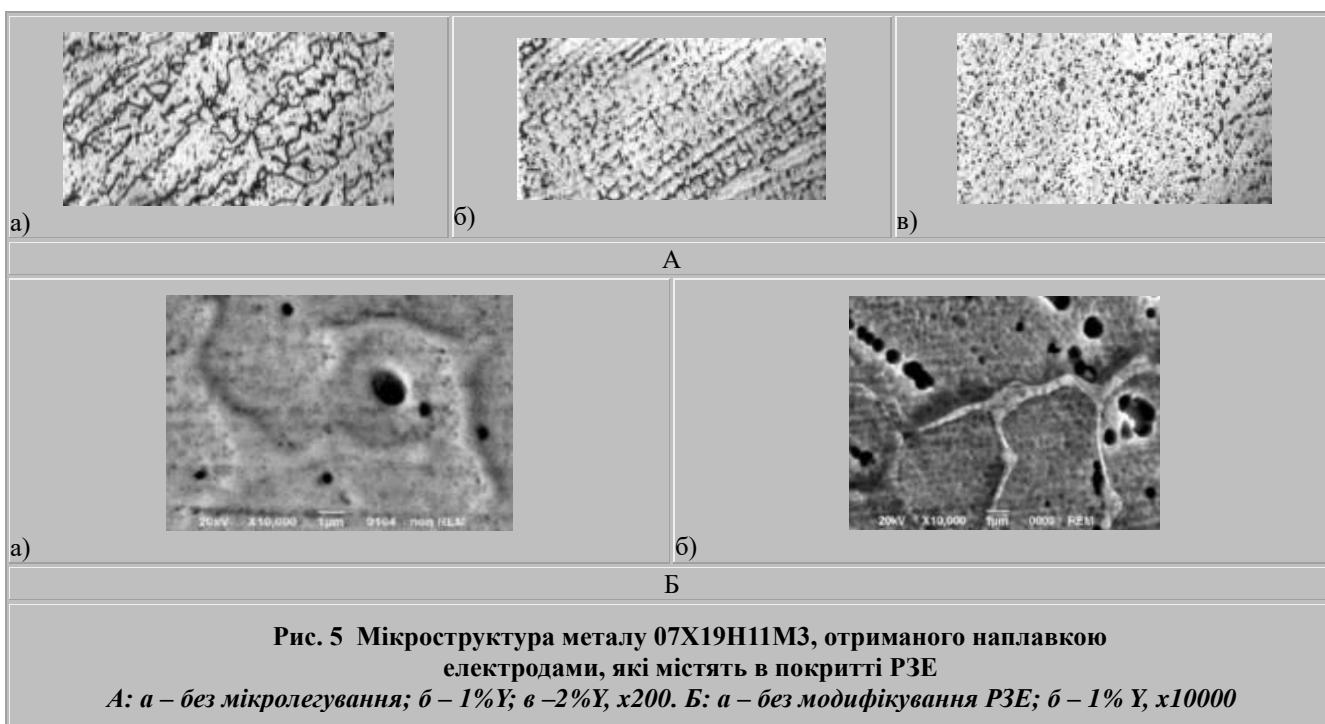
На межах дендритів спостерігається скупчення неметалевих включень переважно витягнутої та розорієнтованої форми. Їх локалізація у міждендритних зонах формує виражену хімічну та структурну неоднорідність,

що сприяє виникненню локальних напружень, ініціюванню піттингової та міжкристалітної корозії, а також зниженню тріщиностійкості при циклічних навантаженнях. Наявність окремих укрупнених включень свідчить про їхню окисно-сульфідну природу та гострокутну морфологію, що є додатковим фактором концентрації напружень.

Мікролегування рідкісноземельними металами призводить до істотної перебудови мікроструктури наплавненого шару. Основний фазовий склад зберігається, однак структура стає значно більш однорідною. Спостерігається скорочення протяжності δ -феритних прошарків, зменшення їхньої товщини та більш рівномірний розподіл фаз у межах дендритних осередків. Це свідчить про стабілізацію фронту кристалізації та зни-

ження градієнтів хімічної неоднорідності під дією рідкісноземельних металів. Електронно-мікроскопічний аналіз показав, що зразок без РЗЕ характеризується грубою дендритною структурою з вираженою міждендритною ліквациєю та наявністю газових пор діаметром до 0,8 мкм. Субструктура дендритів є неоднорідною, що вказує на підвищений рівень внутрішніх напружень. У зразках з добавками РЗЕ спостерігається подрібнення дендритної структури з формуванням рівномірної комірко-дендритної морфології, а також різке зменшення пористості. Межі між дендритами стають менш контрастними, що свідчить про зниження ступеня міждендритної ліквациї. Кількісну оцінку вторинного міждендритного кроку (SDAS) виконували шляхом автоматизованого аналізу мікрофотографій. Перерахунок пікселів у мікрометри здійснювали за калібрувальним коефіцієнтом $1 \text{ px} = 0,76110 \text{ мкм}$. Для зразка без РЗЕ середнє значення SDAS становить $367,7 \pm 3,7 \text{ мкм}$ ($n = 3$). У разі мікролегування SDAS зменшується до $\sim 211,6 \text{ мкм}$ при 1 % РЗЕ та $\sim 226,8 \text{ мкм}$ при 2 % РЗЕ, що однозначно свідчить про подрібнення дендритної структури. Неме-

талеві включення зазнають суттєвої морфологічної трансформації: вони втрачають витягнуту форму, набувають округлої або ізометричної морфології та рівномірно розподіляються в об'ємі металу. Кількість включень зменшується більш ніж утричі, а максимальний лінійний розмір істотно скорочується. Такий ефект зумовлений модифікуючою дією РЗЕ, які сприяють утворенню термодинамічно стабільних оксисульфідів і зменшенню дефектності міждендритних областей. Загалом дія рідкісноземельних металів проявляється у комплексному впливі на систему $\gamma \leftrightarrow \delta$: пригніченні дендритної ліквациї, зменшенні частки та протяжності δ -фериту, подрібненні дендритної структури та зниженні кількості неметалевих включень. Це зумовлює підвищення металургійної чистоти наплавленого металу, зниження концентрації напружень по межах фаз і, як наслідок, покращення корозійної стійкості та механічної надійності. Отримані результати узгоджуються з даними літератури [6], які підтверджують модифікуючу роль рідкісноземельних елементів у процесах кристалізації та пасивації нержавіючих сталей.



Отримані результати дозволяють комплексно оцінити вплив хімічного складу, структурного стану та умов експлуатації на корозійно-ерозійну стійкість сталей у середовищах сульфатних відділень коксохімічного виробництва. Результати гравіметричних випробувань (табл. 3) однозначно свідчать про визначальну роль легування молібденом у підвищенні корозійної стійкості сталей. Зі збільшенням вмісту Мо понад 3 % спостерігається суттєве зниження швидкості корозії – від

рівня 0,7–6,8 г/(м²·год) для вуглецевої сталі Ст–3 до 0,001–0,02 г/(м²·год) для високолегованих сплавів типу 06ХН28МДТ. Водночас для сталей з недостатнім рівнем легування (08Х18Н10Т, 08Х22Н6М2Т) зафіксовано локальні види корозії, що підтверджує недостатню стабільність їх пасивного стану в умовах присутності агресивних компонентів (NH₄)₂SO₄ та домішок.

Запропонований механізм ерозійного руйнування (рис. 3) добре узгоджується з класичними уявленнями

про ерозію пластичних матеріалів. Встановлено, що процес має багатоетапний характер і включає удар частинки; локальну пластичну деформацію; ініціацію мікротріщин; відрив матеріалу.

Важливо, що в умовах сульфатного відділення реалізується корозійно-ерозійний синергетичний механізм, при якому ерозія руйнує пасивну плівку; корозія активує оголену поверхню; повторне пасивування відбувається в умовах механічного пошкодження. Таким чином, загальна швидкість руйнування значно перевищує суму окремих внесків корозії та ерозії.

Експериментальні результати (табл. 3–5) добре описуються класичними моделями ерозійного зношування. Залежність швидкості зношування від швидкості частинок має степеневий характер (рис. 4), що підтверджується лінійністю графіка $\log(E) - \log(v)$. Отримане значення показника ступеня: $n \approx 2,31$ для немодифікованого металу; $n \approx 1,88$ для металу з ітрієм. Це свідчить про високу чутливість ерозії до швидкості потоку; зменшення цієї чутливості після мікролегування.

Згідно з моделлю Finnie, ерозійне зношування пропорційне v^2/H , що підтверджується експериментальними даними: зі зростанням швидкості від 2 до 8 м/с інтенсивність зношування зростає майже у 7–8 разів. Параметри моделі Ока також демонструють системні зміни: зменшення коефіцієнтів С та К; зниження показників n , m , p . Це означає, що після легування ітрієм: знижується роль швидкісного фактора; зменшується вплив розміру частинок; підвищується ефективна твердість і опір зрізу матеріалу. Отримані експериментальні результати підтверджують, що моделі Finnie та Ока є адекватним і ефективним інструментом для кількісного опису та прогнозування ерозійного і корозійно-ерозійного зношування наплавлених аустенітних сталей у складних гідродинамічних умовах. Встановлено, що залежність швидкості ерозійного зношування від швидкості частинок має степеневий характер і добре апроксимується у логарифмічних координатах, що узгоджується з положеннями обох моделей. Показано, що параметри моделей (коефіцієнти Finnie та показники ступеня в моделі Ока) чутливо реагують на зміну структурного стану матеріалу, зокрема на мікролегування ітрієм. Зменшення показника ступеня швидкості (n) та емпіричних коефіцієнтів після введення ітрію свідчить про зниження залежності інтенсивності зношування від гідродинамічних факторів та підвищення стійкості матеріалу до ударної дії твердих частинок.

Таким чином, використання моделей Finnie та Ока дозволяє не лише інтерпретувати експериментальні дані, але й здійснювати інженерний прогноз швидкості зношування в реальних умовах експлуатації, враховуючи швидкість потоку, розмір і кут атаки частинок, а також фізико-механічні характеристики матеріалу.

Порівняльний аналіз показує, що мікролегування ітрієм забезпечує зниження швидкості ерозійного зношування на 35–45 %, зменшення коефіцієнта Finnie з 0,82 до 0,47, зниження показника n (менша залежність від швидкості потоку). Такий ефект може бути пояснений зміцненням міжзеренної структури, стабілізацією пасивних плівок, зменшенням розміру та зміною морфології включень, підвищенням опору локальній пластичній деформації. Мікролегування ітрієм є ефективним методом підвищення довговічності матеріалів за рахунок одночасного покращення як корозійної, так і ерозійної стійкості.

Висновки

Середовища сульфатного відділення коксохімічного виробництва характеризуються високою корозійною агресивністю. Найбільш небезпечним компонентом є роданід-іони, які руйнують пасивні плівки на поверхні сталей. Мікролегування ітрієм у кількості 0,002–0,003 % знижує швидкість корозії приблизно у 3–4 рази. Введення ітрію також зменшує електрохімічну гетерогенність зварних з'єднань та стабілізує пасивний стан металу. Параметри моделей Finnie та Ока підтверджують зниження ерозійної чутливості мікролегованого металу. Отримані результати свідчать про доцільність використання мікролегованих рідкісноземельними елементами наплавлених матеріалів для обладнання сульфатних відділень коксохімічних підприємств.

Бібліографічний список

1. Bichev M. S. Effect of rare earth metals on cavitation and corrosion resistance of AISI 316L welded overlay / M.S. Bichev, S.V. Nesterenko, L.P. Bannikov, O.V. Savvova // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2026. – No. 2. – P. 100–105. <https://doi.org/10.46813/2025-156-100>
2. Finnie I. Erosion of surfaces by solid particles / I. Finnie // *Wear*. – 1960. – Vol. 3. – P. 87–103. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(60\)90055-7](https://doi.org/10.1016/0043-1648(60)90055-7)
3. Oka Y. Practical predictive equation for erosion damage caused by solid particle impact / Y. Oka, K. Okamura, T. Yoshida // *Wear*. – 2005. – Vol. 259. – P. 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.01.039>
4. Efimenko N. G. Complex evaluation of yttrium influence on welded joints / N. G. Efimenko // *Automatic Welding*. – 2003. – No. 8. – P. 18–24.
5. Bai Y. Electrochemical corrosion behavior of stainless steel with modified passive films / Y. Bai, S. Zheng, N. Liu et al. // *Coatings*. – 2024. – Vol. 14. – Art. 465. <https://doi.org/10.3390/coatings14040465>
6. Zhang J. Enhanced corrosion resistance of stainless steels via surface film modification / J. Zhang, Y. Sun, S. Zhang // *Materials Today Communications*. – 2024. – Vol.

39. – Art. 109185. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109185>
7. Shi W. Influence of rare-earth alloying on passive film properties of stainless steels / W. Shi, S. Yang, J. Li // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – Art. 4830. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23251-1>
8. Luo D. Characterization of passive film structure and semiconductive properties on austenitic stainless steels / D. Luo, M. Liu // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12. – Art. 305. <https://doi.org/10.3390/cryst12030305>
9. Ma X. Effects of surface treatment on passive film composition and electronic properties of stainless steels / X. Ma, J. Zhao // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 493. – P. 414–425.
10. Wang C. Effects of rare earth modifying inclusions on pitting corrosion of 13Cr4Ni steel / C. Wang, R. Ma, Y. Zhou et al. // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2021. – Vol. 93. – P. 232–243. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.012>
11. Liu X. Effect of rare earth metals on passivation of UNS S31803 duplex stainless steel / X. Liu, D. Ju, L. Chen // *Construction and Building Materials*. – 2024. – Vol. 421. – Art. 135644. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135644>
12. Zhao L. Effect of Ce on inclusion modification and corrosion resistance of 316L stainless steel / L. Zhao, J. Yang, X. Fu // *Materials*. – 2024. – Vol. 18. – Art. 69. <https://doi.org/10.3390/ma18010069>
13. Zhang L. Effect of cerium on inclusion evolution and pitting corrosion of Nb-microalloyed steel / L. Zhang, Y. Yu, J. Zhang et al. // *Langmuir*. – 2024. – Vol. 40. – P. 15001–15012. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c01500>
14. Aribio A. S. Erosion–corrosion behaviour of lean duplex stainless steels in 3.5% NaCl solution / A. S. Aribio, R. Barker, X. Hu, A. Neville // *Wear*. – 2013. – Vol. 302. – P. 1602–1608. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.01.107>
15. Rao P. Erosion–corrosion of materials in industrial equipment: A review / P. Rao, L. Mulky // *ChemElectroChem*. – 2023. – Vol. 10. – Art. e202300152. <https://doi.org/10.1002/celec.202300152>
16. Sekar A. A comprehensive review on synergistic effects of erosion–corrosion / A. Sekar, A. R. Bennet // *Corrosion Reviews*. – 2023. – Vol. 41. – No. 4. – P. 399–416. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2023-0021>
17. Kuruvila R. Erosion–corrosion behavior of engineering materials / R. Kuruvila, S. T. Kumaran, M. A. Khan, M. Uthayakumar // *Corrosion Reviews*. – 2018. – Vol. 36. – No. 5. – P. 435–447. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2018-0020>
18. Prozhega M. V. Experimental study of erosion–corrosion wear of materials / M. V. Prozhega, N. A. Tatus, S. V. Samsonov et al. // *Journal of Friction and Wear*. – 2014. – Vol. 35. – No. 2. – P. 155–160. <https://doi.org/10.3103/S106836661402010X>
19. Bai Y. The role of rare earths on steel corrosion mechanism / Y. Bai, S. Zheng, N. Liu et al. // *Coatings*. – 2024. – Vol. 14. – Art. 465. <https://doi.org/10.3390/coatings14040465>
20. Han X. Enhanced pitting corrosion resistance of nanostructured AISI 304 stainless steel / X. Han, P. Wei, Y. Zhao et al. // *Nanomaterials*. – 2023. – Vol. 13. – Art. 318. <https://doi.org/10.3390/nano13020318>
21. Lv J. Surface enriched molybdenum enhancing corrosion resistance of 316L stainless steel / J. Lv, T. Liang, C. Wang // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 171. – P. 251–254. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.049>

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-3-39-48

Specialty G1 (161). U.D.C. 66.074.382:665.004.12

INFLUENCE OF YTTRIM ON THE CORROSION AND EROSION RESISTANCE OF THE WELDING METAL 07Kh19N11MZ IN THE CONDITIONS OF THE SULFATE DEPARTMENT OF COKE CHEMICAL PRODUCTION

© M.S. Bichev¹

Kharkiv National University of Urban Economy named after O. M. Beketov, 61002, Kharkiv, Chornoglazivska St., 17, Ukraine

¹ Bichev Maksym Serhiyovych, Postgraduate Student of Department of Chemistry and Integrated Technologies, ORCID: 0009-0001-4708-952X, e-mail: Maksym.Bichev@kname.edu.ua

The work investigated the corrosion and erosion resistance of the deposited metal type 07X19H11M3 in the environments of the sulfate department of coke chemical production. It was shown that mother liquors containing sulfuric acid, ammonium sulfate and aggressive impurities (chlorides, rhodanides) are characterized by high corrosion activity and contribute to the development of localized forms of destruction, in particular pitting and intergranular corrosion. It was established that erosion wear is caused by the impact action of ammonium sulfate crystals and has a pronounced synergistic nature in combination with electrochemical



processes of metal dissolution. A complex of gravimetric and electrochemical studies was carried out, including polarization measurements, as well as tests for corrosion and erosion wear in a jet stream, which simulates real operating conditions of the equipment. It is shown that microalloying with yttrium (0.002–0.003 wt. %) contributes to increasing the stability of the passive state, reducing the anodic current density, expanding the passivation region and leveling the electrochemical heterogeneity of welded joints. A decrease in the erosion wear rate by 35–45% compared to unmodified metal was established. Based on experimental data, the applicability of the Finnie and Oka models for quantitatively describing erosion failure in the studied conditions was confirmed. A decrease in the speed index (n) and model coefficients after microalloying was determined, which indicates a decrease in the sensitivity of the material to hydrodynamic factors and the abrasive action of particles. It is shown that the increase in corrosion and erosion resistance is due to the modification of the metal microstructure, stabilization and densification of passive films, a decrease in grain boundary defects and an increase in resistance to local plastic deformation. The feasibility of using micro-doped yttrium deposited materials to increase the service life and reliability of sulfate department equipment of coke-chemical enterprises is substantiated.

Keywords: corrosion, erosion, sulfate department, deposited metal, yttrium, passive films, Finnie and Oka models.

Corresponding author M.S. Bichev, e-mail: Maksym.Bichev@kname.edu.ua

Manuscript received 2026/03/24

Accepted for publication 2026/05/25

Published 2026/05/29

This article is licensed under a CC BY 4.0 license

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-3-48-53

Спеціальність G1(161). УДК 66.095.261/.262:621.798.1

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗШИВАННЯ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ОРТОФТАЛЕВИХ ПОЛІЕСТЕРНИХ ОЛІГОМЕРІВ, НАПОВНЕНИХ ГУМІНОВИМИ РЕЧОВИНАМИ ТА СКЛОВОЛОКНОМ

© М.Ю. Поліщук¹, М.О. Рябченко²

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

¹ Поліщук Микита Юрійович, аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива (ТПНГ та ТП), ORCID: 0009-0002-4292-8467, e-mail: mykyta.polishuk@iht.khpi.edu.ua

² Рябченко Максим Олександрович, аспірант кафедри ТПНГ та ТП, ORCID: 0000-0003-1292-8941, Scopus ID: 58508920700, e-mail: vladimirlebedev1980@ukr.net

У роботі досліджено процеси зшивання багатофункціональних полімерних композитів на основі ортофталевих поліестерних олігомерів, модифікованих гуміновими речовинами та армованих скловолокон. Актуальність дослідження зумовлена необхідністю створення матеріалів із підвищеними експлуатаційними властивостями, зокрема міцністю, хімічною стійкістю та керованою кінетикою зшивання. Метою роботи є встановлення впливу складу композиції, концентрації ініціатора та температурних умов на швидкість гелеутворення та тривалість процесу зшивання. Експериментально показано, що використання ініціатора PROMOX P200TX забезпечує розширення технологічного вікна за рахунок подовження гелеподібного стану композиції, що сприяє ефективному просоченню наповнювачів. Встановлено, що гумінові речовини, завдяки наявності функціональних груп, впливають на кінетику зшивання та формування надмолекулярної структури полімерної матриці, тоді як скловолокно формує армувальний каркас і забезпечує високі механічні характеристики. Проведено цифровий моніторинг екзотермічних ефектів процесу зшивання, що дозволило визначити оптимальні технологічні параметри формування композитів. Отримані результати підтверджують можливість керованого зшивання та властивостей

композиційних матеріалів шляхом варіювання складу та умов обробки. Розроблені підходи можуть бути використані для створення полімерних матеріалів конструкційного та інженерного призначення з заданим комплексом фізико-механічних властивостей.

Ключові слова: поліестерні композити, гумінові речовини, скловолокно, гелеутворення, зшивання, кінетика, модифікація полімерів, композитні матеріали.

Автор для листування М.О. Рябченко, e-mail: vladimirlebedev1980@ukr.net

Рукопис надійшов до редакції 06.05.2026

Прийнято до публікації 25.05.2026

Опубліковано 29.05.2026 Ця стаття ліцензується відповідно до міжнародної ліцензії CC BY 4.0

1. Вступ

Сучасні тенденції розвитку полімерних матеріалів спрямовані на створення багатофункціональних композитів, які можуть поєднувати високу механічну міцність, хімічну стійкість та розширені експлуатаційні можливості під впливом різних фізико-хімічних факторів [1]. Особливої актуальності набувають мультиспектральні композитні системи, функціональні властивості яких можуть змінюватися або проявлятися в широкому діапазоні електромагнітного спектру. Такі матеріали використовуються в приладобудуванні, сенсорних технологіях, захисних покриттях, енергетичних пристроях та конструкційних елементах, що працюють в екстремальних умовах [2].

Одним із перспективних класів полімерних матриць для створення таких композитів є ортофталеві поліестерні олігомери. Вони характеризуються розвиненими реакційноздатними групами, доброю сумісністю з різними типами наповнювачів та здатністю до контрольованого зшивання, що визначає кінцеві експлуатаційні властивості матеріалу [3]. Процеси зшивання в таких системах є багатофакторними та залежать від природи олігомеру, типу ініціаторів, температурних умов, а також від характеристик функціональних наповнювачів, які можуть надавати матеріалу провідні, оптичні, магнітні або бар'єрні властивості.

Найбільший інтерес з точки зору покращення фізико-механічних та експлуатаційних характеристик представляють олігомери на основі ортофталевих поліестерів, які є одними з найпоширеніших та економічних матеріалів [4].

На процес зшивання олігомерів на основі ортофталевого поліестерів впливають численні фактори, найважливішими з яких є: температура зшивання, кількість та склад олігомерів на основі ортофталевого поліестеру, мономер, ініціатор, прискорювач та наповнювачі [5]. Для практичних цілей важливо знати тривалість в'язкоплинного стану композицій та час їх повного зшивання. Кополімеризація олігомерів на основі ортофталевого поліестеру з різними мономерами відбувається у присутності ініціаторів вільнорадикального механізму [6]. Солі жирних або нафтових кислот та металів змінної валентності, наприклад, ізопропілбензол гідропероксид, знайшли широке практичне застосування в обробці олігомерів на основі ортофталевих поліестерів.

Зменшення кількості ініціатора сприяє отриманню композицій з вищими механічними властивостями, але водночас значно збільшує як час гелеутворення, так і весь процес зшивання. Спроба прискорити процес зшивання шляхом підвищення температури призводить лише до появи усадочних та газових включень у вигляді бульбашок у зшитих олігомерах на основі ортофталевого поліестеру [7]. Зі збільшенням кількості ініціатора кополімеризація відбувається швидше. Це пояснюється збільшенням кількості вільних радикалів, що призводить до зниження життєздатності композицій олігомерів на основі ортофталевого поліестеру, що також значною мірою залежить від активності пероксидного ініціатора.

Вивчення механізмів формування зшивання композитів на основі ортофталевих поліестерних олігомерів необхідне для оптимізації технологічних параметрів, прогнозування експлуатаційної довговічності та цілеспрямованого контролю властивостей кінцевих продуктів [8]. Це відкриває можливості для створення нових високоінформативних матеріалів, здатних виконувати кілька функцій одночасно, що є ключовим у сучасній інженерії та високотехнологічних застосуваннях.

Мета нашого дослідження – дослідження впливу різних факторів на швидкість гелеутворення та тривалість процесу зшивання багатофункціональних композитів на основі ортофталевих поліестерних олігомерів з використанням гумін-скловолокнистих наповнювачів.

2. Матеріали і методи досліджень

Для розробки ортофталевих поліестерних композитів, армованих скловолокном та гуміновими речовинами, було використано такі матеріали:

– ортофталевий поліестер ES-1060-2 (ESKİM KİMYA, Туреччина): ненасичений поліестерний олігомер ливарного класу із середньою реакційною здатністю та високою еластичністю;

– пероксид метилетилкетону (МЕКР) марки PROMOX P200TX (Promox, Італія), ініціатор;

– розчин солей кобальту органічних кислот у стиролі АКCOBALT 6% (Akra Chemistry, Туреччина), прискорювач;

– скловолокно;

– гумінові речовини, отримані шляхом видобутку бурого вугілля з Морозівського родовища, Дніпровський буровугільний басейн, Україна [9, 10].

Основні рецептури досліджуваних композитів на основі ортофталевого поліестеру з використанням гумін-скловолокнистих наповнювачів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Основні склади композитів на основі ортофталевих поліестерів з використанням гумін-скловолокнистих наповнювачів

Композиції	Вміст олігомеру, % мас.	PROMOX P200TX, % мас.	АКCOBALT 6%, % мас.	Вміст гумінових речовин, % мас.	Скловолокно, % мас.
ПОО1	68,7	1,0	0,3	30	-
ПОО2	48,7	1,0		50	-
ПОО3	67,7	2,0		-	30
ПОО4	47,7	2,0		-	50

Для дослідження використовували віскозиметр з діапазоном вимірювання динамічної в'язкості від 0 до 5000 мПа·с. Кожен експеримент для зразків проводили 3 рази. Кількість ортофталевого поліестерного олігомеру для кожного експерименту приймали рівною 50-80 г. Усі компоненти додавали в масових частинах, виходячи з маси ортофталевого поліестерного олігомеру. За кінцевий результат приймали середнє арифметичне значення трьох експериментів. Вимірювання в'язкості проводили через 1-2 хв, а при різкому збільшенні в'язкості - через 20-30 с. Час гелеутворення відраховували, коли в'язкість досягала 3200 мПа·с.

Установка для вимірювання екзотерми зшивання базувалася на мікроконтролері ESP32. Використовувався платиновий термометр опору (RTD) PT100 з діапазоном температур від -20°C до +500°C ($\pm 2,5^\circ\text{C}$) та точністю $\pm 0,3-0,8^\circ\text{C}$ у діапазоні 0-450°C. Для збору та передачі даних від RTD до мікроконтролера використовувався модуль перетворювача MAX31865.

3 Результати та їх обговорення

На першому етапі досліджували кінетику гелеутворення ортофталевого оліестерного олігомеру з вмістом ініціатора різних типів від 1 до 2 % мас. та активатора на рівні 0,3 % мас. за температури 20 °C – рис. 2.

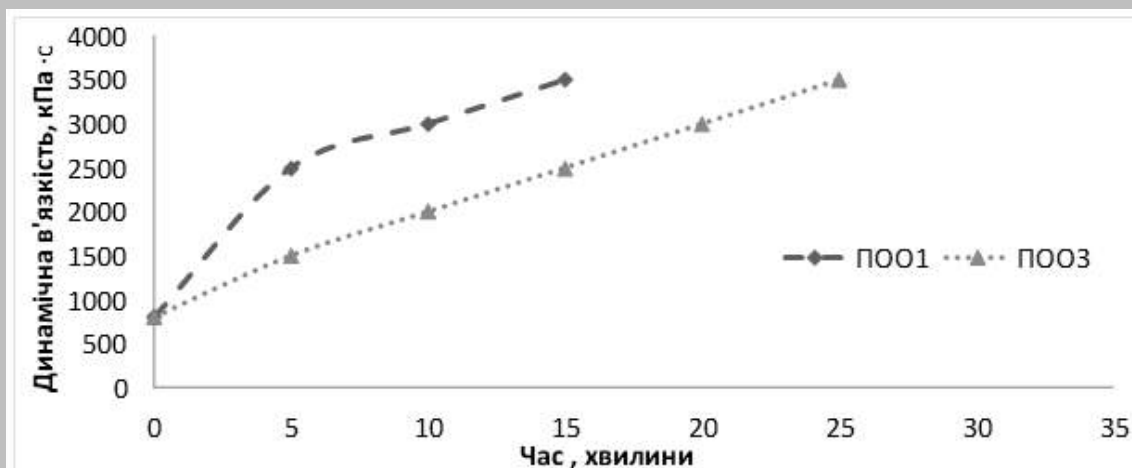


Рис. 1 Кінетика зміни в'язкості ортофталевого поліестерного олігомеру без наповнювачів

На рис. 1 показано, що ортофталевий поліестерний олігомер з ініціатором PROMOX P200TX характеризується ширшим часовим діапазоном перебування в гелеподібному стані, що дозволяє розширити можливості просочення наповнювачів такими олігомерами перед формуванням виробів [11].

Залежність часу гелеутворення τ_r від кількості ініціатора Γ PROMOX P200TX від 1 до 3 %мас. може бути виражена співвідношенням:

$$\frac{1}{\tau_r} = A_1(\Gamma + 5), \quad (1)$$

де: A_1 - коефіцієнт, що залежить від температури зшивання та хімічної природи олігомеру.

За кінетичними залежностями диференціальним методом встановлено відповідність реакції зшивання даних композицій рівняння першого порядку. Обробка дослідних даних дала можливість встановити вплив температури зшивання на час гелеутворення. Взаємоз-

в'язок цих величин може бути виражений наступним рівнянням:

$$2,3 \lg \frac{1}{\tau_r} = \frac{A}{T} + B, \quad (2)$$

де: A і B -константи, що залежать від властивостей композицій.

Значення цих констант, і навіть величину енергії активації визначено в процесі досліджень; вони відповідно дорівнюють $-A = -4770$, $E = 9,7 \pm 0,1$ ккал ($42 \pm 0,3$ кДж); величина наведена в табл. 2. Як видно з табл. 2, значення зростають до значення $\Gamma = 3$ % мас. та потім, зі збільшенням вмісту PROMOX P200TX, починають знижуватися. Постійність величини енергії активації свідчить про те, що механізм зшивання композицій для дослідженого діапазону температур залишається незмінним.

Таблиця 2

Значення константи до рівняння (2)

Вміст ініціатора PROMOX P200TX, % мас.	B
1	10,44
2	10,59
3	10,68
4	10,52
5	10,23

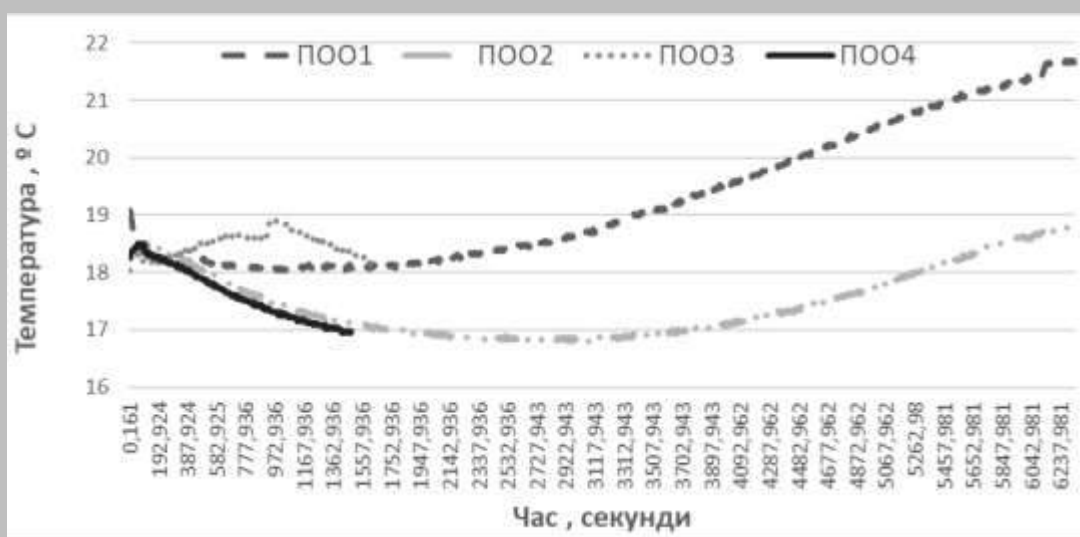


Рис. 2 Цифровий моніторинг екзотермі зшивання в композитах на основі ортофталевого поліестеру, наповнених гуміновими речовинами та скловолокном

На підставі експериментальних даних встановлена узагальнена залежність часу гелеутворення від кількості PROMOX P200TX при $3 \geq \Gamma \geq 1$ % мас. у межах дослід-

женого діапазону температур. Кількісно ця залежність є виразом наступного виду:

$$2,3 \lg \left[\frac{1}{\tau_r(\Gamma+5)} \right] = \frac{4970}{T} + 8,35. \quad (3)$$

На рис. 2 показано цифровий моніторинг екзотермічного зшивання композитів на основі ортофталевих поліестерів, наповнених гуміновими речовинами зі скловолокном.

З даних на рис. 2 видно, що лише для композицій з ініціатором PROMOX P200TX з вмістом наповнювача у вигляді гумінових речовин 30 та 50 % мас. характерним є присутність екзотермічного піку зшивання на 100-103 хвилині процесу при 21,6 та 18,8 °С, відповідно. Фактично, застосування гумінових речовин при наповненні ортофталевих поліестерних олігомерів дозволяє значно розширити часовий діапазон перебування в в'язкоплинному стані з 15 до 100 хвилин в порівнянні з ненаповненими олігомерами, які досліджені в нашій роботі [12]. Тим часом, використання скловолокна при наповненні ортофталевих поліестерних олігомерів не призводить до зміни часу гелеутворення композитів.

Загалом, перспективи отримання гуміно-скловолоконних композитів на основі оптимізованого складу ортофталевих олігомерів зумовлені можливістю цілеспрямованого формування структури матеріалу та регулювання його експлуатаційних характеристик [13, 14]. Скловолокно є одним з ключових армуючих компонентів у полімерних композитах завдяки своїм унікальним фізико-механічним властивостям та високій сумісності з органічними матрицями. У системах на основі ортофталевих олігомерів скловолокно забезпечує композиту високу міцність на розтяг, вигин та удар, оскільки має високий модуль пружності та високу граничну міцність. Воно приймає на себе значну частину зовнішніх навантажень, що значно підвищує несучу здатність матеріалу. На відміну від гумінових речовин, що діють на мікрорівні, скловолокно утворює каркасну систему в композиті. Комбіноване армування ортофталевих поліестерних олігомерів скловолокном та гуміновими речовинами значно зміцнює композит, утворюючи просторово орієнтовану армуючу систему, що знижує ризик розтріскування та забезпечує стійкість матеріалу під впливом зовнішніх факторів при забезпеченні значного часу гелеутворення, що пов'язано з покращенням технологічності композитів [15].

4. Висновки

1. Дослідження встановило вплив типу ініціатора, його концентрації та складу наповнювача на швидкість гелеутворення та тривалість зшивання багатофункціональних композитів на основі ортофталевих поліестерних олігомерів. Було показано, що ініціатор PROMOX P200TX забезпечує ширше технологічне вікно завдяки повільнішому зростанню в'язкості та подовженому гелеподібному стану, тим самим покращуючи просочення наповнювачем. Цифровий екзотермічний моніторинг підтвердив, що PROMOX P200TX значно знижує пікову температуру зшивання в системах з гуміновими речовинами та скловолокном, що дозволяє вести про-

цес зшивання за м'якших теплових умов та запобігає екзотермічному перегріву. На підставі експериментальних даних встановлена узагальнена залежність часу гелеутворення від кількості ініціатора PROMOX P200TX в ортофталевому поліестерному олігомері.

2. Оптимізація вмісту ініціатора та наповнювача дозволила підвищити керованість процесу зшивання, розширити час гелеутворення та покращити однорідність і експлуатаційні характеристики зшитих композитів. Отримані результати сприяють розробці високоефективних мультиспектральних матеріалів з покращеною експлуатаційною надійністю та передбачуваною поведінкою зшивання. Згідно з результатами дослідження, було оптимізовано вплив різних факторів на швидкість гелеутворення та тривалість процесу зшивання багатофункціональних композитів на основі ортофталевих поліестерних олігомерів, а також визначено оптимальний вміст ініціатора та наповнювачів.

Бібліографічний список

1. Ezeh E.M. Advances in the development of polyester resin composites: a review / E.M. Ezeh // *World Journal of Engineering*. – 2024. – Vol. 23. – P. 97–117. <https://doi.org/10.1108/wje-12-2023-0517>
2. Rubeš D. Bio-based unsaturated polyester resin from post-consumer PET / D. Rubeš, J. Vinklárček, Š. Podzimek, J. Honzík // *RSC Advances*. – 2024. – Vol. 14. – P. 8536–8547. <https://doi.org/10.1039/d3ra08500g>
3. Dowbysz A. Modification of glass/polyester laminates with flame retardants / A. Dowbysz, M. Samsonowicz, B. Kukfisz // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – Article 7901. <https://doi.org/10.3390/ma14247901>
4. Sekar A. Enhancing mechanical and thermal properties of isophthalic polyester resin composites reinforced with graphene oxide and nanosilica using RSM and ANN / A. Sekar, P. Narayanan // *Polymer Testing*. – 2025. – Vol. 149. – Article 108876. <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2025.108876>
5. Khina A.G. Coefficient of linear thermal expansion of polymers and polymer composites: a comprehensive review / A.G. Khina, D.P. Bulkatov, I.P. Storozhuk, A.P. Sokolov // *Polymers*. – 2025. – Vol. 17. – Article 3097. <https://doi.org/10.3390/polym17233097>
6. Zanjani J.S.M. Characterization of interdiffusion mechanisms during co-bonding of unsaturated polyester resin to thermoplastics with different thermodynamic affinities / J.S.M. Zanjani, I. Baran, R. Akkerman // *Polymer*. – 2020. – Vol. 209. – Article 122991. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122991>
7. Rizzo G. Thermomechanical characterization of an unsaturated polyester vitrimer synthesized using a titanium transesterification catalyst / G. Rizzo, L. Saitta, S. Dattilo, C. Tosto, E. Pergolizzi, A. Ivankovic, G. Cicala // *ACS*

Applied Polymer Materials. – 2023. – Vol. 5. – P. 8326–8338. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c01489>

8. Saotome S. Functionalization of oligosiloxane for polyester comonomer / S. Saotome, J. Kuang, R. Akashi, M. Takahashi, Y. Liu, T. Iijima, M. Unno // *Molecules*. – 2025. – Vol. 30. – Article 2775. <https://doi.org/10.3390/molecules30132775>

9. Чжан Сяобінь. Використання гумінових кислот для модифікації біоплівки, виготовлених на основі полівинілового спирту та гідрокси пропілметилцелюлози / Чжан Сяобінь, В.В. Лебедев, Д.В. Мірошніченко // *ВуглеХімічний журнал*. – 2021. – № 6. – С. 22–37. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2021-0-6-22-37>

01. Лебедев В.В. Технологічні аспекти одержання та властивості полімерних гідрогелей та біоплівки,

модифікованих гуміновими речовинами / В.В. Лебедев, Чжан Сяобінь, Д.В. Мірошніченко, І.В. Шульга, Л.А. Лисенко, Є.М. Попов // *ВуглеХімічний журнал*. – 2022. – № 2. – С. 12–21. <https://doi.org/10.31081/1681-309X-2022-0-2-12-21>

11. Levytskyi V. Regularities of obtaining, morphology and properties of metal-containing polymer-silicate materials and polyester composites on their basis / V. Levytskyi, A. Masyuk, D. Katruk, M. Bratychak // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2016. – Vol. 10. – P. 35–40. <https://doi.org/10.23939/chcht10.01.035>

12. Поліщук М.Ю. Дослідження екзотермії процесу структурування поліестерних ортофталевих олігомерів / М.Ю. Поліщук, В.В. Лебедев // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2025. – № 4. – С. 19–27. <https://doi.org/10.20998/2078-5364.2025.4.02>

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-3-48-53

Specialty G1(161). U.D.C. 66.095.261/.262:621.798.1

RESEARCH OF THE PROCESSES OF CURING OF MULTIFUNCTIONAL COMPOSITES BASED ON ORTHOPHTHAL POLYESTER OLIGOMERS FILLED BY HUMIN SUBSTANCES AND GLASS FIBER

© M.Y. Polishchuk¹, M.O. Ryabchenko²

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

¹ Mykyta Ju. Polishchuk, Postgraduate Student of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies (TPNG and TP) ORCID: 0009-0002-4292-8467, e-mail: mykyta.polishchuk@ihti.khpi.edu.ua

² Maksym O. Ryabchenko, Postgraduate Student of the Department TPNG and TP, ORCID: 0000-0003-1292-8941, Scopus ID: 58508920700, e-mail: vladimirlebedev1980@ukr.net

The work investigates the processes of curing of multifunctional polymer composites based on orthophthalic polyester oligomers modified with humic substances and reinforced with glass fiber. The relevance of the study is due to the need to create materials with increased performance properties, in particular strength, chemical resistance and controlled curing kinetics. The aim of the work is to establish the influence of the composition, initiator concentration and temperature conditions on the gelation rate and duration of the curing process. A viscometer with a dynamic viscosity measurement range from 0 to 5000 mPa·s was used for the study. It has been experimentally shown that the use of the PROMOX P200TX initiator provides an expansion of the technological window by extending the gel-like state of the compositions, which contributes to the effective impregnation of fillers. It has been established that humic substances, due to the presence of functional groups, affect the curing kinetics and the formation of the supramolecular curing of the polymer matrix, while glass fiber forms a reinforcing frame and provides high mechanical characteristics. Digital monitoring of exothermic effects of the curing process was carried out, which allowed to determine the optimal technological parameters of composites formation. The results obtained confirm the possibility of controlled formation of the curing and properties of composite materials by varying the composition and processing conditions. The developed approaches can be used to create polymer materials for curing and engineering purposes with a given set of physical and mechanical properties.

Keywords: polyester composites, humic substances, glass fiber, gelation, curing, hardening kinetics, polymer modification, composite materials.

Corresponding author: M.O. Ryabchenko, e-mail: vladimirlebedev1980@ukr.net

Manuscript received 2026/05/06

Accepted for publication 2026/05/25

Published 2026/05/29

This article is licensed under a CC BY 4.0 license



ПОТЕНЦІАЛ ГУДРОНУ, ОТРИМАНОГО З НАФТИ МОНАСТИРЩЕНСЬКО-СОФІЇВСЬКОГО НАФТОНОСНОГО РАЙОНУ, ЯК СИРОВИНИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ДОРОЖНЬОГО БІТУМУ© М.О. Сіробаба¹*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*¹ Сіробаба Мирон Олександрович, аспірант кафедри технології переробки нафти, газу і твердого палива, ORCID: 0009-0009-1023-1703, e-mail: myron.serobaba2506@gmail.com

У роботі наведено результати дослідження фізико-хімічних властивостей нафти Монастирщентсько-Софіївського нафтоносного району та оцінено придатність отриманого з неї гудрону як сировини для виробництва дорожніх бітумів. Актуальність теми зумовлена потребою у підвищенні ефективності використання вітчизняної нафтової сировини, зокрема парафіністких нафт, які традиційно вважаються менш придатними для отримання бітумів через низький вміст смолисто-асфальтенових компонентів. У статті підкреслено, що використання вакуумної дистиляції дозволяє не лише розширити сировинну базу бітумного виробництва, а й забезпечити раціональне використання важких нафтових залишків.

Дослідження виконано методом вакуумної дистиляції за стандартом ASTM D 1160 при тиску 10 мм рт. ст. на лабораторній установці HI-9168 Vacuum Distillation Apparatus. Фізико-хімічні показники визначено відповідно до ASTM D 4052, ASTM D 86, ДСТУ EN 12591:2021. Нафта характеризується густиною 0,8584 г/см³, незначним вмістом води (0,5 %) і механічних домішок (0,03 %), а також підвищеною часткою важких фракцій, що свідчить про її потенційну придатність для одержання гудрону. Встановлено, що вихід вакуумного залишку становить 13–25 % мас. залежно від температури кінця кипіння (еквівалентно 500–520 °С при атмосферному тиску). Отриманий гудрон має густину 0,965 г/см³, темно-коричневий колір і стабільну колоїдну структуру без ознак коксування.

Порівняння отриманих результатів із даними щодо долинських та бориславських нафт показало, що гудрон Монастирщентсько-Софіївського району за густиною та в'язкістю відповідає вакуумним залишкам, рекомендованим для виробництва дорожніх бітумів середнього класу твердості. Доведено, що склад гудрону забезпечує оптимальне співвідношення смол та асфальтенів, сприятливе для формування стабільної мікроструктури при подальшому окисненні. Встановлено потенційну придатність досліджуваної сировини для отримання бітумів, що відповідають вимогам ДСТУ EN 12591:2021. Рекомендовано подальші дослідження процесу окиснення та модифікації з використанням смол вуглехімічного походження з метою підвищення еластичності, термостійкості та зниження температурної чутливості готових в'язучих.

Ключові слова: гудрон, вакуумна дистиляція, бітум, асфальтени, смоли, нафта, дорожнє в'язуче, важкі нафтові залишки.

Автор для листування М.О. Сіробаба e-mail: myron.serobaba2506@gmail.com

Рукопис надійшов до редакції 29.04.2026

Прийнято до публікації 25.05.2026

Опубліковано 29.05.2026

Ця стаття ліцензується відповідно до міжнародної ліцензії CC BY 4.0

Вступ. Одними з ключових матеріалів, що визначають якість і довговічність дорожніх покриттів, є бітуми. Від їхніх фізико-хімічних властивостей залежать адгезія до мінеральних матеріалів, еластичність асфальтобетону та його стійкість до старіння. В умовах помітного зростання обсягів дорожнього будівництва в Україні спостерігається підвищений попит на бітумні в'язучі матеріали, що часто перевищує внутрішні можливості виробництва. Це зумовлює актуальність досліджень, спрямованих на розширення сировинної бази та вдосконалення технологій отримання бітумів.

Однією з основних проблем української нафтопереробної промисловості є обмежена якість сировини. Більшість нафт, що видобуваються на території України, характеризуються підвищеним вмістом парафінів, смолисто-асфальтенових сполук, сірки та іншого. Це суттєво ускладнює процес отримання стабільних бітумів. У зв'язку з цим зростає інтерес до дослідження важких нафтових залишків – гудронів, які є потенційною сировиною для отримання дорожніх бітумів.

Особливу увагу привертають регіональні родовища, наукова вивченість яких залишається недостатньою. До таких належить так зване Прилуцьке родовище Монастирщенсько-Софіївського нафтоносного району Східного нафтогазоносного регіону України, нафта якого не була предметом детального аналізу з позицій придатності для отримання гудрону та подальшої переробки його в бітум. Це і стало метою даної статті.

Огляд попередніх досліджень. Дослідження процесів отримання бітумів із важких нафтових залишків активно ведуться як в Україні, так і за кордоном. Українські науковці відзначають, що використання важких дистилатів – ефективний спосіб підвищення глибини переробки нафти, особливо з огляду на обмеженість легкої сировини [1]. Фридер І. В. у своїй роботі [2] наголошує, що одержання бітумів на основі залишків переробки парафіністичних нафт потребує особливих умов термообробки, які дозволяють стабілізувати колоїдну структуру продукту. Аналогічні результати наведені й у роботах Al-Nadidy та співавторів, де використання добавок до важких залишків дозволило знизити температуру укладання асфальтобетону та поліпшити зчеплення з мінеральним заповнювачем [3].

Серед основних технологічних процесів первинної. Переробки нафти, що передують отриманню гудрону, розрізняють атмосферну та вакуумну дистиляції. Атмосферна дистиляція забезпечує відбір легких фракцій (бензинової, гасової, дизельної) та утворення мазуту, як проміжного продукту. Подальша вакуумна дистиляція мазуту дозволяє отримати гудрон – важкий нафтовий залишок із контрольованим вмістом смолисто-асфальтенових речовин при знижених температурах, що запобігає термічному розкладанню та коксуванню. На сучасних нафтопереробних підприємствах використовуються комбіновані установки, які забезпечують оптимальний баланс між глибиною переробки, енерговитратами та якістю отриманих залишків [5].

Порівняння фізико-хімічних характеристик різних типів нафтової сировини свідчить, що парафіністи нафти, поширені у центральних та західних регіонах України, мають нижчий вміст смолисто-асфальтенових речовин і відповідно формують бітум з вищими показниками пенетрації (м'якший, менш в'язкий). Натомість нафто-ароматичні нафти (характерні для арабських родовищ, а також родовищ Казахстану) містять більше важких фракцій і асфальтенів, що забезпечує вищу структурну в'язкість і меншу пенетрацію отриманого бітуму [6, 7]. Узагальнені літературні дані наведено в таблиці 1. (Примітка: значення наведено за узагальненими даними [1-3, 6-7]; вони можуть незначно відрізнятися залежно від методики визначення та конкретного родовища)

Таблиця 1

Орієнтовні характеристики нафт різних типів та властивості отриманого бітуму

Тип нафти	Вміст парафінів, %	Вміст смол, %	Вміст асфальтенів, %	Густина при 20 °С, г/см ³	Пенетрація бітуму, 0,1 мм	Джерело
Парафініста (Долинське родовище, Україна)	10–12	6–8	2–4	0.830–0.845	120–150	[1], [6]
Нафто-ароматична (Арабська легка)	3–4	10–12	5–7	0.860–0.880	70–90	[3], [7]
Важка казахстанська (Жаназоль, Кенкияк)	2–3	12–15	6–9	0.875–0.895	60–80	[6], [7]

Результати досліджень. Характеристика нафти Монастирщенсько-Софіївського району. Для дослідження процесу отримання гудрону з важких вуглеводневих залишків була відібрана нафта Монастирщенсько-Софіївського нафтоносного району. Вихідний аналіз включав визначення густини, вмісту води, хлоридів, механічних домішок і фракційного складу згідно з вимогами відповідних стандартів [8-10]. Нафта має густину 0,8584 г/см³ при 15 °С, що вказує на середню парафіністичність. Температура початку кипіння становила

57 °С, а температура відгону 10 % фракції – 108 °С. Вміст води склав 0,5 %, солей – 142,5 мг/дм³, механічних домішок – 0,03 %. Отримані показники свідчать про достатньо чисту сировину, придатну для подальшої переробки.

Порівняння з типовими українськими нафтами показує, що досліджувана сировина за густиною і складом близька до долинської, але має більшу частку важких фракцій (понад 40 % вище 320 °С), що дає підстави

розглядати її як потенційну сировину для отримання гудронів із задовільною вихідною в'язкістю.

Отримання гудрону. Процес відгонки легших фракцій і одержання вакуумного залишку (гудрону) здійснювали методом вакуумної дистиляції мазутної сировини, виконаної на лабораторній установці HI-9168 Vac-

uum Distillation Apparatus (рис. 1) виробництва Lanzhou Petrochemical Equipment Co., Ltd (КНР).

Установка конструктивно відповідає вимогам стандарту ASTM D 1160 [11] (рис. 2), який регламентує визначення фракційного складу нафтопродуктів при пониженому тиску.



Рис. 1 Лабораторна установка HI-9168 Vacuum Distillation Apparatus

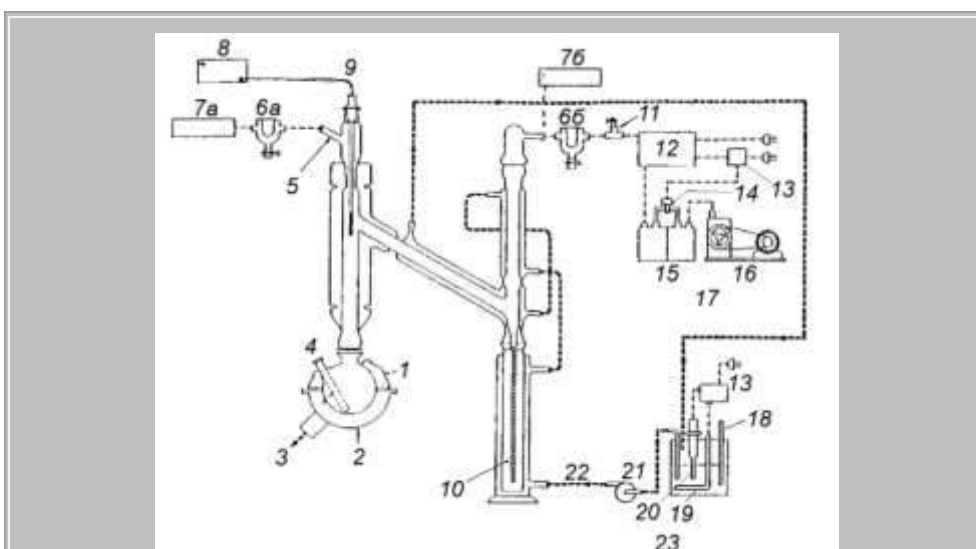


Рис. 2 хема лабораторної установки HI-9168 Vacuum Distillation Apparatus

1 – теплоізоляційний кожух; 2 – колбонагрівач; 3 – клапан до регульованого автотрансформатора; 4 – гніздо для терморари; 5 – адаптер для датчика температури або вакуумний адаптер; 6а, 6б – вакуумметр; 7а, 7б – охолоджувана пастка; 8 – цифровий індикатор температури; 9 – датчик платиновий термометра опору; 10 – ланцюжок, що запобігає падінню колби; 11 – відвід для підтримання тиску; 12 – система регулювання тиску; 13 – реле; 14 – соленоїдний клапан; 15 – вирівнювальні ємності; 16 – вакуумний насос; 17 – джерело вакууму; 18 – термометр; 19 – занурювальний нагрівач; 20 – терморегулятор; 21 – циркуляційний насос; 22 – потік холодоагенту; 23 – система циркуляції холодоагенту

Дослідження проводили при робочому тиску 10 мм. рт. ст. та контрольованому нагріванні зразка до кінцевої температури 420 °С у кубі. Загальний вихід світлих фракцій склав близько 78-87 % мас., тоді як гудрон (вакуумний залишок) становив 13-25 % мас. від вихідної нафти, залежно від кінцевої температури відгонки.

Отриманий гудрон являє собою густу, однорідну, темно-коричневу рідину, що поступово твердне при охолодженні. Візуально спостерігалось рівномірне забарвлення без домішок та слідів коксування, що свідчить про коректний вибір температурного режиму та достатню герметичність вакуумної системи.

Фізико-хімічні показники гудрону. Фізико-хімічні показники визначали за відповідними методиками [8-10, 13]. У табл. 2 наведено усереднені результати трьох паралельних дослідів. Зі збільшенням температури дистиляції спостерігається зростання в'язкості та зменшення пенетрації, що характерно для процесів видалення легких мальєнових компонентів.

Отримані результати свідчать про придатність гудрону до подальшого окиснення для отримання дорожніх бітумів, згідно з вимогами ДСТУ EN 12591:2021 [14].

Таблиця 2

Основні характеристики нафти та гудрону Монастирщенсько-Софіївського району

Показник	Одиниця вимірювання	Значення	Методика / стандарт	Коментар
Густина нафти при 20 °С	г/см ³	0,8584	ASTM D 4052 [8]	Середньопарафініста
Вміст води	% мас.	0,5	ДСТУ 6370:2021 [9]	В нормі для сирової нафти
Вміст солей	мг/дм ³	142,5	ASTM D 3230 [10]	Помірний
Механічні домішки	% мас.	0,03	ДСТУ 6370:2021 [9]	Низький
Початок кипіння	°С	57	ASTM D 86 [13]	Легкі фракції
10 % фракції	°С	108	ASTM D 86 [13]	–
Кінець кипіння (атм. екв.)	°С	515–546	ASTM D 1160 [11]	Перераховано з 10 мм рт. ст.
Вихід гудрону	% мас.	13–25	ASTM D 1160 [11]	Залежно від t кін. кипіння
Густина гудрону	г/см ³	0,965	ДСТУ EN 12591:2021 [14]	Типова для важких залишків
В'язкість при 100 °С	сСт	13–25	ДСТУ EN 12591:2021 [14]	Зростає з температурою дистиляції
Колір	–	Темно-коричневий	Візуально	Однорідний, блискучий
Консистенція при 25 °С	–	В'язка	Візуально	Без домішок

Оцінка потенціалу використання гудрону. Отримані експериментальні результати показують, що гудрон, виділений із нафти Монастирщенсько-Софіївського району, відповідає вимогам до сировини для виробництва дорожніх бітумів. Його густина, в'язкість знаходяться в діапазоні притаманному вакуумним залишкам, придатним до окиснення. Вміст смолисто-асфальтенових речовин забезпечує формування стабільної колоїдної структури після процесу окиснення, що позитивно впливає на адгезію до мінерального заповнювача.

Порівняно з парафіністими нафтами Долинського району, досліджуваній зразок має вищу густину й більший вихід важких фракцій, що дає підстави очікувати добру термостійкість та меншу пенетрацію готового бітуму. Разом із тим, підвищений вміст смол може знижувати теплостійкість, тому для оптимізації властивос-

тей бітуму рекомендовано провести регульоване окиснення або додавання вуглехімічних смол під час подальших досліджень.

Висновки

1. У результаті виконаних досліджень було проведено аналіз фізико-хімічних характеристик нафти Монастирщенсько-Софіївського нафтоносного району та визначено її придатність до переробки у вакуумних установках. Встановлено, що досліджувана нафта має густину 0,8584 г/см³, незначний вміст води (0,5 %) та механічних домішок (0,03%), що відповідає вимогам до сировини для первинної дистиляції.

2. Під час вакуумної дистиляції при тиску 10 мм. рт. ст. визначено вихід на рівні 13-25% мас. залежно від кінцевої температури випаровування (еквівалентно 500-520 °С за атмосферного тиску). Отриманий гудрон

характеризується густиною $0,965 \text{ г/см}^3$, високою в'язкістю та стабільною колоїдною структурою без ознак коксування, що свідчить про оптимальність обраного температурного режиму. Подібні результати описані й у роботах Wang та ін. [15] та Хлібишина Ю. Я. зі співавторами [16], де зазначається, що стабільність структури вакуумних залишків суттєво залежить від температури кінця кипіння та тиску процесу.

3. Виявлено, що за основними параметрами гудрон відповідає вимогам стандарту і може бути використаний як сировина для виробництва дорожніх бітумів. Його смолисто-асфальтеновий склад забезпечує добру адгезію до мінеральних заповнювачів, а підвищена густина – підвищену теплостійкість майбутнього бітуму, що узгоджується з даними отриманими Yilmaz і Kok [17], які показали, що продукти окиснення важких вакуумних залишків мають покращені реологічні властивості при підвищених температурах.

4. Перспективним напрямом подальших робіт є дослідження процесу окиснення вакуумного залишку для одержання бітумів із регульованими реологічними властивостями. За даними Wu та співавторів [18], використання модифікаційних агентів полімерного або вуглехімічного походження дозволяє підвищити еластичність і стійкість до старіння. Подібні висновки робить також Riazi [19], який відзначає важливість контролю співвідношення мальтенів та асфальтенів для забезпечення стабільності структури бітуму. Крім того, для оцінки термостійкості майбутніх бітумів доцільно застосувати методики, рекомендовані EN 15322:2013 [20], які дозволяють кількісно визначити температурну чутливість матеріалу через індекс пенетрації. Отже, результати досліджень підтверджують, що гудрон Монастирщесько-Софіївського району є перспективною сировиною для подальшого окиснення та модифікації з метою отримання дорожніх бітумів високої якості.

Бібліографічний список

1. Галкін А. В. Огляд бітумних в'язучих, що використовуються в Україні / А. В. Галкін, Я. І. Пиріг // *Дороги і мости*. – 2021. – Вип. 23. – С. 60–75. <https://doi.org/10.36100/dorogimosti2021.23.060>
2. Фридер І. В. Одержання бітумів на основі залишків переробки парафіністих нафт: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. – Львів, 2014. – 164 с.
3. Al-Hadidy A. I. Influence of additives on bitumen viscosity and adhesion / A. I. Al-Hadidy, T. Yi-Qiu, X. Zhen-Yang // *Construction and Building Materials*. – 2009. – Vol. 23, No. 1. – P. 507–514. <https://doi.org/10.3389/rengj.2011.26740>
4. Солодкий С. Й. Дорожні одяги: навчальний посібник / С. Й. Солодкий. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – 162 с.

5. Кривенко П. В. Будівельне матеріалознавство / П. В. Кривенко, В. М. Мазур, О. В. Бойко. – Київ: Ліра-К, 2012. – 624 с.

6. Lee H.-N. Effect of wax on basic and rheological properties of bitumen with similar penetration grades / H.-N. Lee, W.-G. Wong // *Construction and Building Materials*. – 2009. – Vol. 23. – No. 2. – P. 504–511.

7. Zhang H. Effect of distillation temperature and oxidation time on bitumen from paraffinic crude / H. Zhang, J. Yu, Z. Feng // *Petroleum Science*. – 2018. – Vol. 15. – No. 4. – P. 912–920.

8. ASTM D 4052 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter

9. ДСТУ 6370:2021. Нафта і нафтопродукти. Метод визначення вмісту води, механічних домішок і солей.

10. ASTM D 3230 Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)

11. ASTM D 1160-21. Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure.

12. Al-Haidari A. Vacuum residue characteristics and its use in asphalt binder production / A. Al-Haidari, M. Rashid // *Fuel Processing Technology*. – 2020. – Vol. 203. – P. 106385

13. ASTM D 86 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure

14. ДСТУ EN 12591:2021. Бітум та бітуми дорожні. Технічні вимоги до дорожніх бітумів.

15. Wang H. Influence of oxidation conditions on physicochemical properties of vacuum residue bitumen / H. Wang, Y. Zhang, Y. Li // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Vol. 212. – P. 106637.

16. Khlibyshyn Yu. Ya. Feasibility of producing bitumen from different types of tar / Yu. Ya. Khlibyshyn, I. B. Grynshyn, Z. Ya. Pochapska // *Issues of Chemistry and Chemical Technology*. – 2025. – No. 2. – P. 134–143. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2025-159-2-134-143>

17. Yilmaz M. Effect of oxidation time on bitumen characteristics derived from heavy crude oil residues / M. Yilmaz, B.V. Kok // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 248. – P. 118631.

18. Wu S. Rheological and chemical evaluation of modified bitumens produced from vacuum residue / S. Wu, L. Pang, L. Mo // *Petroleum Science and Technology* – 2019. – Vol. 37. – No. 7. – P. 744–753.

19. Riazi M.R. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions* / M.R. Riazi. – ASTM International, 2nd ed., 2016. – 480 p.

20. European Committee for Standardization. *EN 15322:2013. Bitumen and Bituminous Binders – Determination of Thermal Susceptibility of Bitumen by the Penetration Index* – Brussels: CEN, 2013.

THE POTENTIAL OF VACUUM RESIDUE OF OIL FROM THE MONASTYRYSHCHENSKO-SOFIIIVSKYI OIL-BEARING AREA AS A FEEDSTOCK FOR ROAD BITUMEN PRODUCTION© M.O. Sirobaba¹*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 61002, Kharkiv, 2 Kirpichova St., Ukraine*¹ Sirobaba Myron Oleksandrovych, Postgraduate Student of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, ORCID: 0009-0009-1023-1703, e-mail: myron.serobaba2506@gmail.com

The article presents the results of studying the physicochemical characteristics of crude oil from the Monastyryshchensko-Sofiivskiy oil-bearing area and evaluating the potential of the obtained vacuum residue as feedstock for road-bitumen production. The research relevance arises from the necessity to improve the utilization efficiency of domestic paraffinic crudes, which traditionally show limited suitability for bitumen manufacturing due to their low resin-asphaltene content. The article emphasizes that vacuum distillation not only expands the feedstock base for bitumen production but also ensures the rational utilization of heavy petroleum residues.

The experimental work was performed using the HI-9168 Vacuum Distillation Apparatus in accordance with ASTM D 1160 at a pressure of 10 mm Hg. The physicochemical parameters were determined according to ASTM D 4052, ASTM D 86 and DSTU EN 12591:2021. The investigated crude oil showed a density of 0.855 g/cm³, a water content of 0.5 %, and mechanical impurities of 0.03 %, and an elevated content of heavy fractions, indicating its potential suitability for vacuum residue production. The yield of vacuum residue reached 13–25 % m., depending on the equivalent final boiling temperature (500–520 °C at atmospheric pressure). The produced residue demonstrated a density of 0.965 g/cm³, a dark-brown color, and a homogeneous, stable colloidal structure without signs of coking.

Comparison with typical Ukrainian crude oils (Dolyna and Boryslav) indicates that the Monastyryshche-Sofiivka residue corresponds in density and viscosity to vacuum residues suitable for medium-grade bitumens. The obtained composition ensures an optimal resin-to-asphaltene ratio favorable for forming a stable colloidal network during oxidation. The results confirm the potential suitability of this vacuum residue for the production of road bitumens compliant with DSTU EN 12591:2021. Further research is recommended on oxidation and modification using coal tar in order to improve elasticity, thermal stability, and reduce the temperature sensitivity of the final binders.

Keywords: vacuum residue, vacuum distillation, bitumen, asphaltenes, coal tar, crude oil, road binder, heavy oil fractions.

Corresponding author: M.O. Sirobaba, e-mail: myron.serobaba2506@gmail.com

Manuscript received 2026/04/29

Accepted for publication 2026/05/25

Published 2026/05/29

This article is licensed under a CC BY 4.0 license

ВИРОБНИЦТВО АДГЕЗІЙНОЇ ДОБАВКИ ДЛЯ ДОРОЖНІХ БІТУМІВ ШЛЯХОМ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ (PET)© А.Б. Григоров¹*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна*¹ Григоров Андрій Борисович, докт. техн. наук, проф., проф. кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, ORCID: 0000-0001-5370-7016, Scopus ID: 55894206900, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

У роботі досліджено можливість використання вторинного поліетилентерефталату (PET) як сировини для отримання ефективної адгезійної добавки до дорожніх бітумів. Обґрунтовано доцільність фізико-хімічної активації PET фенолом з метою підвищення його сумісності з бітумною матрицею та інтенсифікації міжфазної взаємодії. Встановлено, що взаємодія PET із фенолом супроводжується процесами адсорбції, дифузії, набухання та зниження кристалічності полімеру, що призводить до формування гелеподібної структури з підвищеною реакційною здатністю за рахунок утворення полярних груп ($-OH$, $-COOH$, $-COOPh$). Застосування додаткової механічної активації під дією інтенсивних механічних навантажень забезпечує ефективне руйнування полімерного каркасу, утворення активних радикалів та підвищення проникності для фенолу. Окрім цього, механічне активований PET, може використовуватися як самостійна адгезійна добавка або разом з PET, активованим фенолом. Показано, що введення отриманої PET/фенольної добавки в бітум супроводжується комплексом взаємопов'язаних фізико-хімічних процесів, зокрема змочуванням, дифузійною мальтенових компонентів, набуханням полімерної фази, адсорбцією полярних сполук бітуму та формуванням міжмолекулярних взаємодій. Встановлено, що внаслідок модифікації відбувається структурна перебудова бітуму, яка проявляється у зміні співвідношення між дисперсною та дисперсійною фазами і формуванні просторово організованої системи з рівномірно розподіленими набряклими частинками полімеру. Наявність у складі добавки полярних функціональних груп сприяє утворенню водневих зв'язків, π - π взаємодій та донорно-акцепторних комплексів, що підвищує адгезію бітуму до поверхні мінеральних матеріалів. Запропонована структурна схема процесу модифікації забезпечує ефективну реалізацію всіх стадій виробництва та застосування адгезійної добавки на основі вторинного PET та може бути адаптована до промислових умов. Отримані результати свідчать про перспективність використання вторинного PET як модифікатора бітумів та сприяють вирішенню екологічних проблем, пов'язаних з утилізацією небезпечних полімерних відходів.

Ключові слова: поліетилентерефталат; модифікація бітуму; адгезійна добавка; стічні води; фенол; активація; мікрогетерогенна структура.

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

Рукопис надійшов до редакції 30.04.2026

Прийнято до публікації 25.05.2026

Опубліковано 29.05.2026

Ця стаття ліцензується відповідно до міжнародної ліцензії CC BY 4.0

Забезпечення довговічності автомобільних доріг є однією з ключових задач сучасного транспортного будівництва. Значною мірою експлуатаційні характеристики асфальтобетонних покриттів визначаються якістю взаємодії між бітумним в'язучим і мінеральними матеріалами. Недостатня адгезія між цими компонентами є причиною розвитку деструктивних процесів, зокрема втрати зв'язку між компонентами внаслідок дії навантажень, що призводить до руйнування структури покриття вже на ранніх стадіях експлуатації. Вплив різних видів навантажень є одним із визначальних чинників деградації асфальтобетонних покриттів, оскільки саме під дією механічних і фізико-кліматичних впливів відбувається поступове накопичення пошкоджень у структурі матеріалу. Це обумовлює необхідність підвищення стійкості бітумних систем до таких впливів, зокрема шляхом покращення адгезійних властивостей і модифікації структури в'язучого. Для підвищення адгезійних властивостей бітумів традиційно застосовують різноманітні хімічні добавки, серед яких найбільш поширеними є аміни, поверхнево-активні речовини та кремнійорганічні сполуки [1, 2]. Однак їх використання часто супроводжується рядом обмежень, зокрема високою вартістю, недостатньою стабільністю при підвищених температурах і потенційними екологічними ризиками. Це обумовлює необхідність пошуку альтернативних підходів, орієнтованих на використання доступної вторинної сировини.

Залучення вторинної сировини до виробництва дорожньо-будівельних матеріалів є одним із ключових напрямів розвитку сучасних ресурсозберігаючих технологій. Це зумовлено як екологічними, так і економічними чинниками, що стимулюють пошук ефективних способів утилізації відходів із одночасним отриманням матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками.

Однією з найбільш гострих екологічних проблем сьогодення є накопичення полімерних відходів, серед яких значну частку займає поліетилентерефталат (PET) [3-7]. Широке використання цього полімеру у виробництві пакувальних матеріалів, зокрема пластикових пляшок, призводить до його значного накопичення у твердих побутових відходах. Висока хімічна стійкість PET та його повільна деградація в природних умовах [8, 9] створюють суттєве навантаження на довкілля, що обумовлює необхідність розроблення ефективних технологій його переробки.

Традиційні методи поводження з PET-відходами, такі як захоронення або спалювання, мають ряд суттєвих недоліків. Захоронення призводить до тривалого накопичення полімеру без його розкладання, тоді як термічне знешкодження

супроводжується викидами токсичних сполук і втратою цінної сировини [10-13]. У зв'язку з цим дедалі більшого поширення набувають підходи, спрямовані на рециклінг PET із отриманням продуктів із новими функціональними властивостями [14, 15].

У дорожньому будівництві використання вторинних полімерів відкриває широкі можливості для модифікації бітумних в'язучих. Зокрема, PET розглядається не лише як інертний наповнювач, але і як потенційне джерело функціональних сполук, здатних покращувати адгезійні характеристики бітуму. Це пов'язано з особливостями його хімічної будови – наявністю естерних груп і ароматичних фрагментів [16], які можуть бути трансформовані у процесі хімічної переробки з утворенням полярних функціональних груп.

Отже, важливою передумовою використання PET для виробництва адгезійних добавок є можливість його хімічної модифікації. На відміну від механічного введення подрібненого полімеру, яке обмежується фізичним впливом на властивості бітуму, хімічна переробка дозволяє отримати низькомолекулярні продукти з підвищеною реакційною здатністю. Такі продукти здатні ефективно взаємодіяти як з компонентами бітуму, так і з поверхнею мінеральних матеріалів, формуючи міцні адгезійні зв'язки у складі асфальтобетону.

Одним із перспективних підходів до створення ефективних адгезійних добавок для дорожніх бітумів є хімічна переробка PET у реакційно-активному органічному середовищі. У даній роботі запропоновано метод отримання добавки шляхом розчинення PET у фенолі, який виконує одночасно функції розчинника та реагенту.

Відомо, що PET є лінійним поліестером із високим ступенем кристалічності та значною міжмолекулярною взаємодією [16], що обумовлює його низьку розчинність у більшості органічних розчинників.

Вибір ефективного середовища для хімічної переробки PET є визначальним фактором у формуванні властивостей кінцевого продукту та економічної доцільності технології. У даній роботі як реакційне середовище запропоновано використовувати фенол, вилучений зі стічних вод коксохімічних підприємств, що має як наукове, так і практичне обґрунтування.

Стічні води коксохімічних підприємств містять значні концентрації фенолу та його похідних, які є токсичними та потребують обов'язкового видалення перед скиданням у навколишнє середовище [17, 18]. Традиційні методи очищення (біологічні, адсорбційні, окиснювальні) часто є енергоємними та не забезпечують повного вилучення фенольних сполук.

Використання фенолу як реагенту для переробки PET дозволяє: зменшити екологічне навантаження на водні об'єкти; залучити токсичні компоненти стічних вод у корисний технологічний процес; реалізувати принципи циркулярної економіки.

Фенол, отриманий із промислових стоків, є значно дешевшим порівняно з чистими органічними реагентами. Його використання дозволяє: знизити собівартість адге-

зійної добавки; скоротити витрати на очищення стічних вод; підвищити ресурсну ефективність виробництва. Крім того, поєднання утилізації PET і фенольних стоків в одному процесі створює синергетичний ефект, що підвищує загальну економічну ефективність технології.

Застосування фенолу як реакційного середовища має ряд технологічних переваг, які представлені у вигляді структурної схеми, що наведена на рис. 1.



Рис. 1 Технологічні переваги від застосування фенолу як реакційного середовища

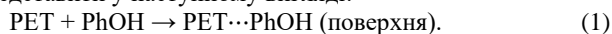
Отже, вибір фенолу зі стічних вод коксохімічних підприємств як середовища для розчинення PET є обґрунтованим з хімічної, технологічної, екологічної та економічної точок зору. Його використання дозволяє не лише ефективно здійснювати деполімеризацію поліетилентерефталату з утворенням функціонально активних продуктів, але й забезпечує комплексне вирішення проблем утилізації промислових відходів із отриманням високоефективної адгезійної добавки для дорожніх бітумів.

Взаємодія PET з фенолом при підвищених температурах є складним багатостадійним процесом, що включає як фізичні явища, так і хімічні перетворення. Сукупність цих процесів визначає склад і властивості кінцевого продукту, який використовується як адгезійна добавка.

Так, фізичні процеси (передреакційна стадія) складаються із: набухання; зниження кристалічності та розчинення.

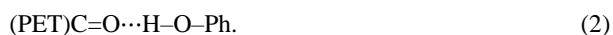
Набухання PET. Набухання PET у фенолі (C_6H_5OH) – це багатостадійний фізико-хімічний процес, який передувє частковій пластифікації, розпушенню структури і можливій подальшій деструкції полімеру [19]. Його зазвичай описують як послідовність дифузійно-релаксаційних стадій. У вихідному стані PET характеризується наявністю активної карбонільної групи – $C=O$ і фенольного кільця C_6H_4 .

Першим етапом набухання слід вважати фізичну адсорбцію розчинника (фенолу) на поверхні PET, яку слід представити у наступному вигляді:



При цьому, виникають наступні типи взаємодій:

1) Утворення водневих зв'язків:



2) Взаємодія між ароматичними кільцями Ar(PhOH) та Ar(PET):

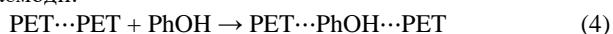


Другий етап набухання – це дифузія фенолу в аморфні області. Дифузія фенолу в аморфні області PET є процесом, що визначає швидкість адсорбції та подальшого проникнення молекул забруднювача вглиб полімерної матриці. Оскільки PET є напівкристалічним полімером, його структура складається з впорядкованих кристалічних областей та неупорядкованих (аморфних) областей, де вільний об'єм значно більший. В аморфних областях фенол переміщується між сегментами макромолекул, переміщуючись з однієї порожнини вільного об'єму до іншої.

Третій етап – розкриття аморфної структури PET. Розкриття аморфної структури PET – це процес збільшення вільного об'єму та рухливості макроланцюгів в аморфних ділянках полімеру під дією фенолу, що є проміжною стадією між дифузією фенолу в PET і макроскопічним набуханням. Вона полягає в ослабленні та частковому руйнуванні міжланцюгових взаємодій у аморфних ділянках PET із збільшенням вільного об'єму та рухливості макроланцюгів. При цьому, полімер переходить у стан набухання.

Отже, стадія розкриття аморфної структури представляє собою перехід від щільного аморфного стану до розпушеного, часткову дестабілізацію міжланцюгових взаємодій, підготовку полімеру до інтенсивного набухання

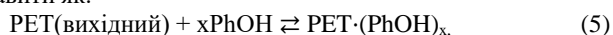
Четвертий етап процесу відповідає стадії набухання PET у фенолі, під час якої фенол проникає в аморфні області полімеру та виступає як низькомолекулярний агент, що змінює систему міжланцюгових взаємодій. Молекули фенолу утворюють водневі зв'язки з карбонільними групами PET та частково заміщують існуючі міжланцюгові взаємодії типу PET–PET. У результаті цього відбувається послаблення когезійних сил у полімерній матриці, що супроводжується збільшенням вільного об'єму та розпушенням аморфної структури. Означений процес можна умовно представити як конкуренцію за міжланцюгові взаємодії:



Унаслідок цього спостерігається зниження когезійної енергії системи, підвищення сегментальної рухливості макроланцюгів PET та формування набухлого стану полімеру.

Заключним етапом процесу набухання PET слід вважати рівноважний стан, при якому швидкість проникнення молекул фенолу в полімерну матрицю (аморфні області) стає рівною швидкості виходу молекул із неї (десорбції), а осмотичний тиск розчину зрівноважується пружними силами розтягнутих ланцюгів PET.

Рівноважну схему у загальному вигляді можна представити як:



де: x – кількість молекул фенолу, зв'язаних у полімерній матриці; $PET \cdot (PhOH)_x$ – набухла аморфна фаза.

Рівноважний стан набухання PET у фенолі визначається тим, що система досягає термодинамічного балансу між проникненням фенолу в полімер і його поверненням у

рідку фазу. Тобто більше немає чистого масопереносу. При цьому, рівноважний стан набухання PET у фенолі суттєво залежить від спорідненості PET–фенол (χ -параметр), частки аморфної фази PET, температури системи, концентрації/активності фенолу, рухливості макроланцюгів (ступеня пластифікації), щільності пакування полімеру.

Зниження кристалічності PET у середовищі фенолу є складним фізико-хімічним процесом, який поєднує етапи дифузії, набухання, часткового руйнування впорядкованих ділянок і переходу полімеру в більш аморфний стан [20]. У вихідному стані PET – це напівкристалічна структура, який містить: кристалічні області (щільно упаковані ланцюги з регулярною структурою), аморфні області (менш впорядковані ділянки з вільним об'ємом). Кристалічні домени стабілізуються міжмолекулярними взаємодіями (ван-дер-ваальсові сили, π - π взаємодії ароматичних кілець). Фенол (PhOH) як полярний органічний розчинник, як вже відмічалось раніше, спочатку проникає в аморфні ділянки PET, взаємодіє з естерними групами полімеру ($-COO-$), утворює водневі зв'язки з карбонільним киснем. Це призводить до пластифікації аморфної фази при якому вона переходить у розпушений, високоеластичний стан. Коли концентрація фенолу в аморфних зонах зростає порушується баланс напружень між аморфною і кристалічною фазами, виникають внутрішні механічні напруження на межі фаз, фенол починає проникати до поверхні кристалітів. А це, у свою чергу, спричиняє ослабленню міжланцюгових взаємодій у кристалітах, частковому «розпушенню» впорядкованої структури. На цьому етапі відбувається ключовий процес – фенол дифундує в дефекти кристалітів, порушується регулярність укладання ланцюгів, кристалічні області фрагментуються на менші домени, частина кристалічної фази переходить в аморфну. Система наближається до рівноваги «полімер–фенол», значна частина впорядкованих областей руйнується, структура PET стає переважно аморфною або сильно дезорганізованою. Серед ключових факторів, що впливають на зниження кристалічності слід виділити температура процесу, час контакту з фенолом, ступінь початкової кристалічності PET, розмір частинок полімеру, наявність дефектів у структурі.

Розчинення PET у фенолі є фактично проходить через стадії набухання, руйнування впорядкованих (кристалічних) областей та переходу полімеру в гомогенну молекулярну дисперсію [19, 21]. При цьому, макроланцюги PET втрачають просторову впорядкованість, відбувається їх повне розділення на індивідуальні ланцюги, система стає термодинамічно однорідною. Формується розчин PET у фенолі (молекулярний розчин або сильно розведена полімерна система). Слід розуміти, що швидкість розчинення залежить від температури (суттєво прискорюється при нагріванні), ступінь кристалічності PET та дрібнодисперсності PET (дрібнодисперсний PET розчиняється значно швидше).

Враховуючи усе, що наведено вище, слід зазначити, що для отримання адгезійної добавки до бітуму повний перехід PET у розчин є небажаним явищем. Основні ризики,

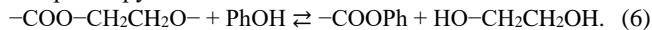
що виникають при розчиненні PET у фенолі, слід представити у вигляді структурної схеми, наведеної на рис. 2.



Рис. 2 Основні ризики, що виникають при розчиненні PET у фенолі

Хімічні перетворення PET у фенолі головним чином пов'язані з частковим хімічним перетворенням естерних зв'язків, які інтенсифікуються за наявності температури, часу та доступу фенолу до полімерної матриці.

Після утворення водневих зв'язків при поверхневій адсорбції фенолу, електронна густина на карбонілі зменшується, естерний зв'язок стає більш вразливим до нуклеофільної атаки. За підвищеної температури можливий феноліз естерних груп:



При цьому відбувається частковий розрив полімерного ланцюга, утворення фенолових естерів терефталевої кислоти, поява низькомолекулярних фрагментів.

Далі може відбуватися розрив макроланцюгів (обмежена деполімеризація). Так, при накопиченні фенолу відбувається розрив естерних зв'язків, утворюються олігомери. Цей процес слід розглядати як не повна деполімеризація, а лише як контрольовану деструкцію PET.

Заключним етапом хімічної взаємодії слід вважати стабілізацію набухло-деструктованої структури PET. Після часткових реакцій система приходить до рівноваги – частина ланцюгів залишається цілою; частина – укороченою; фенол утримується в матриці через водневі зв'язки, формується в'язко-пластична полімерна маса.

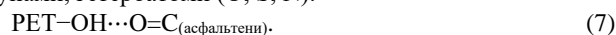
Таким чином, у системі PET–фенол основним процесом виступає фізичне набухання та утворення водневих зв'язків; хімічні реакції слід розглядати лише як вторинні і часткові. Тобто фенол не «розкладає» PET повністю, а модифікує його структуру через обмежений феноліз і трансестерифікацію. В сукупності, ці перетворення зумовлюють появу полярних кінцевих груп (–OH, –COOH, –COOPh), підвищення поверхневої енергії, покращення взаємодії з мінеральними поверхнями, кращу сумісність із бітумом. Отже, у фенолі PET зазнає не повного розчинення, а контрольованої поверхнево-орієнтованої деструкції естерних зв'язків із формуванням фенол-активованих олігомерних структур, які й визначають його подальшу адгезійну активність.

При модифікації дорожнього бітуму добавкою на основі PET, попередньо активованого у фенолі, відбувається комплекс фізико-хімічних і частково хімічних взаємодій між трьома компонентами: бітумом, фенольно-активованим PET і залишковим фенолом.

Бітум виступає сумішшю високомолекулярних вуглеводнів (асфальтени та мальтени), тому повноцінна класична полімеризація не спостерігається [22]. Разом з тим, домінують асоціативні, донорно-акцепторні та міжфазні взаємодії, а частина процесів має характер реакцій обмеженої функціоналізації. При цьому, PET після набухання у фенолі слід розглядати як реакційно активний полімерний модифікатор, а не інертний наповнювач.

Серед основних типів взаємодії добавки і бітуму слід виділити наступні:

1) Виникнення водневих зв'язків (основний тип) між PET і полярними компонентами бітуму (карбонільними групами, гетероатоми (O, S, N):



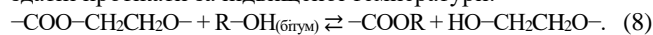
Така взаємодія значно підсилює когезію системи та зменшує схильність до відшарування.

2) Виникнення π – π взаємодії за рахунок ароматичних структур – бензольного кільця PET та поліароматичних структур асфальтенів. В результаті цієї взаємодії відбувається стабілізація дисперсної структури бітуму та зменшення фазової розшарованості.

3) Полярно-індукційні взаємодії при яких фенольні залишки та карбонільні групи PET взаємодіють з полярними компонентами бітуму та змінюють поверхневу енергію системи.

Як часткові хімічні процеси (обмежені реакції), що виникають при модифікації бітуму активованим PET слід розглянути наступні:

1) Естерообмін (трансестерифікаційні процеси), які здатні протікати за підвищеної температури:



Зазначена реакція дозволяє формувати міжфазні хімічні зв'язки.

2) Реакції з фенольними групами, при яких фенол, зв'язаний у системі, може утворювати естерні або ефіроподібні асоціати, брати участь у слабких конденсаційних процесах з асфальтенами (обмежено).

Основні механізми цих реакцій слід представити наступним чином:

– Водневозв'язаний комплекс:



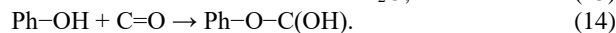
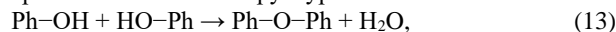
– π – σ та індукційні взаємодії:



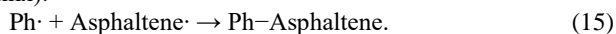
– Етерифікація фенолу (дуже обмежено) відбувається локально при підвищеній температурі:



– Конденсація фенольних груп (аналог смол) при якій фенольні структури асфальтенів можуть утворювати ефірні містки та вступати в реакції з карбонільними групами, утворюючи нестабільні структури:



– Термоокисна конденсація при температурах 160–180 °С утворюються радикальні центри та відбувається слабка полімеризація ароматичних фрагментів (радикальне зшивання):



Таким чином, при модифікації дорожнього бітуму активованому у фенолі РЕТ бітумі з РЕТ фенол не викликає повноцінної хімічної полімеризації, а формує супрамолекулярну сітку асоціатів та слабких конденсаційно-подібних зв'язків між асфальтенами і полімерною фазою РЕТ, що забезпечує стабілізацію структури та підвищення адгезійних властивостей. На підставі проведених теоретичних досліджень слід запропонувати загальну схему процесу модифікування дорожнього бітуму адгезійною добавкою – РЕТ активованим фенолом, яка наведена на рис. 3.

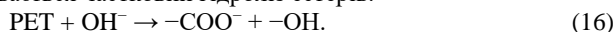


Рис. 3 Загальна структурна схему процесу модифікування дорожнього бітуму адгезійною добавкою

За наведеною схемою (див. рис. 3), відходи РЕТ надходять до блоку попередньої підготовки, де з ними проводять операції з сортування, миття, сушіння та попереднього подрібнення. Основні завдання, що реалізуються в цьому блоці – це: видалення домішок (органічних, неорганічних, полімерних); зниження вологості; збільшення питомої поверхні; часткова активація структури; забезпечення однорідності сировини.

Типовими домішками відходів РЕТ-сировини виступають: поліетилен (PE); поліпропілен (PP); ПВХ (є особливо небезпечним, оскільки при нагріванні утворює HCl [23] та здатен каталізувати деструкцію РЕТ і бітуму [24]); клеї; барвники; залишки напоїв; метал та папір. Сортування відбувається у ручному або автоматичному (NIR-сепарація) режимах та повинне забезпечувати у сировині вміст РЕТ $\geq 95\%$, ПВХ $\leq 0,1\%$.

Для очищення сировини використовують холодне (видалення грубих домішок) та гаряче (лужне) миття, що виступає ключовою операцією всієї стадії блоку підготовки. Для цього використовують 1–2 % розчин NaOH: 1–2% та 0,1–0,5 % ПАВ. Параметри гарячого промивання – температура: 70–90 °С, тривалість 20–40 хв. При цьому, відбувається частковий гідроліз естерів:



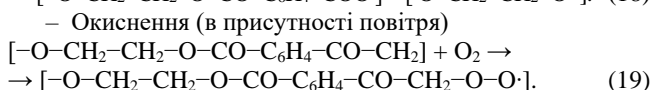
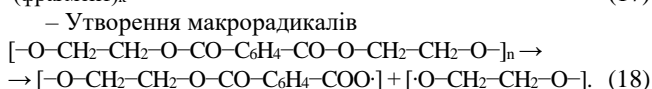
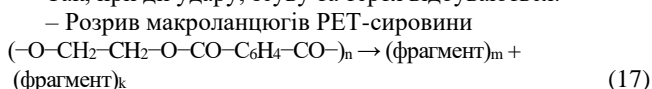
В результаті реакції утворюються активні групи: –ОН та –COO⁻, що підвищує реакційну здатність РЕТ у фенолі. Подальша промивка водою дозволяє видалити луг тобто провести нейтралізацію продукту (до pH $\approx 6,5$ –7,5).

Після промивки РЕТ-сировини проводять її сушіння, оскільки волога виробляє до неконтрольованої деполімеризації при фенольній активації та зниження якості добавки в цілому. Сушіння нейтралізованого продукту проводять з використанням термосушарок або вакуумних сушарок. При цьому, температура процесу знаходиться в межах 100–130 °С, тривалість процесу складає 3–6 год. Залишкова вологість складає $\leq 0,3$ –0,5 %.

На заключному етапі підготовки слід проводити первинне подрібнення відсортованої РЕТ-сировини (до розміру частинок 10–20 мм), яке відбувається за допомогою промислових шредерів або ножових дробарок із швидкістю обертання ротору 300–600 об/хв. При цьому, досягається руйнування макроструктури РЕТ та часткова активація поверхні.

Підготовлена РЕТ-сировина надходить до блоку механічної активації, яка передбачає обробку РЕТ під дією інтенсивних механічних навантажень, яка призводить до зниження молекулярної маси, зменшення ступеня кристалічності, утворення активних центрів, підвищення проникності для фенолу.

Так, при дії удару, зсуву та тертя відбуваються:



Механічна активація РЕТ-сировини дозволяє утворювати макрорадикали, що сприяє покращенню адгезії між компонентами у складі асфальтобетону.

Основними типами обладнання, що використовується у цьому блоку є кульові млини, планетарні млини, дезінтегратори та вібраційний млини. Механічна активація проводиться при температурі 25–60 °С, швидкості обертання 300–800 об/хв та протягом 10–30 хв. При цьому отримують розмір частинок 0,2–0,5 мм. Вплив механічної активації на подальший феноліз підготовленої РЕТ-сировини наведено у табл. 1.

Контроль якості після активації слід здійснювати за показниками: середній розмір частинок (мікроскопія); індекс текучості (індекс текучості розплаву); ступінь кристалічності (диференціальна сканувальна калориметрія); наявність –ОН, –COOH (ІЧ-спектроскопія).

У деяких випадках, для підвищення енергоефективності технології, РЕТ-сировина після механічної активації, минаючи блок активації фенолом, може безпосередньо подаватися до блоку модифікації бітуму у якості адгезійної добавки. Також в запропонованій технології добавки після механічної та фенольної активації можуть викорис-

товуватися сумісно для підвищення гнучкості процесу модифікування бітуму.

Далі механічно активована PET-сировина надходить до блоку фенольної активації де власне відбувається набування PET у фенолі, частковий феноліз (алкоголіз естерних зв'язків) та функціоналізація макроланцюгів. А результати протікання реакцій (1–10) утворюються олігомерні продукти з полярними групами, сумісного з бітумом. Основним обладнанням для реалізації цієї стадії виробни-

цтва виступає герметичний реактор, обладнаний перемішувачем пристроєм та теплообмінною сорочкою. Додатково необхідно передбачити конденсатор та ємність для збору фенолу, а також систему його рециркуляції. При цьому, співвідношення PET : PhOH складає 1:(1,5–3,0); а тиск процесу – 0,1–0,3 МПа. В окремих випадках можна використовувати каталізатор – 0,5–2 % (NaOH або Zn(OAc)₂).

Таблиця 1

Вплив механічної активації на подальший феноліз підготовленої PET-сировини

Найменування параметру	Одиниці вимірювання	Значення параметрів	
		Без активації	З активацією
Тривалість активації фенолом	Год.	3–4	1–2
Температура активації	°C	180–190	160–175
Конверсія активації	%	70–80	90–95

Отримана після фенольної активації PET-сировини добавка представляє собою в'язку рідину, іноді пасту, яка надходить до блоку регулювання властивостей де, власне, відбувається доведення адгезійної добавки до заданих технологічних параметрів: оптимальної в'язкості; стабільності при зберіганні; контрольованої молекулярної маси; потрібної полярності; сумісності з бітумом та відсутності фазового розшарування. В цьому блоку задля регулювання молекулярної маси слід використовувати термостабілізацію, додатковий каталіз. Регулювання в'язкості, яка вказує зручність дозування та змішуваність з бітумом, проводять шляхом додавання фенолу (розрідження), частковим випаровуванням фенолу та введенням пластифікаторів. Регулювання полярності, яка важлива для забезпечення адгезії до мінеральних поверхонь слід здійснювати за рахунок варіювання ступеня активації фенолом, реалізацією окиснювальної активації. Стабілізація структури, що запобігає розшаруванню, повторній кристалізації, гелеутворенню, досягається за рахунок введення у добавку антиоксидантів, стабілізаторів радикальних процесів та охолодження з контрольованою швидкістю (контрольоване охолодження (1–3 °C/хв) запобігає фазовим переходам).

Заключним блоком у цій схемі є блок модифікації бітуму адгезійною добавкою при її введенні в гарячий бітум (при температурі 140–180 °C). При цьому протікають процеси, що представлені рівняннями (11–21), а після стабілізації системи відбувається утворення дисперсної полімерно-бітумної мережі, де частинки добавки стають або набряклими доменами, або частково розчиненими фазами. В результаті цього формується мікрогетерогенна система. Для реалізації стадії модифікації бітуму добавкою використовується комплекс обладнання, який забезпечує нагрівання суміші (термооливні установки, електронагрівачі або газові пальники, дозування (шнекові дозатори, насоси-дозатори), інтенсивне змішування компонентів (вертикальні сталеві реактори з теплоізоляцією, бітумні котли з мішалкою, термостатовані змішувачі), стабілізацію структури (ємності для витримки), безпеку та контролю технологічного процесу (витяжна вентиляція, герметичні

кришки, датчики температури та тиску, система аварійного відключення).

Таким чином, запропонована загальна структурна схема процесу модифікування дорожнього бітуму адгезійною добавкою на основі активованого PET є багатостадійною, замкненою та інтенсифікованою системою, що забезпечує ефективне формування однорідного модифікованого в'язучого. У цілому, схема забезпечує ефективну інтеграцію вторинного PET у бітумну систему, що сприяє підвищенню експлуатаційних характеристик дорожніх матеріалів та розширює можливості утилізації полімерних відходів.

Висновки

1. У роботі теоретично обґрунтовано доцільність використання вторинного поліетилентерефталату (PET) як компоненту адгезійної добавки до дорожніх бітумів. Показано, що фізико-хімічна активація PET фенолом дозволяє істотно підвищити його сумісність із вуглеводневою бітумною матрицею та розширює можливості його практичного застосування. Встановлено, що взаємодія PET із фенолом є багатостадійним процесом, який включає адсорбцію молекул фенолу на поверхні полімеру, їх дифузію в аморфні області, набування макромолекулярної структури та зниження ступеня кристалічності. Внаслідок цього відбувається розпушення структури полімеру, зростання рухливості ланцюгів та формування активованого стану PET.

2. Визначено, що процес модифікації бітуму добавкою реалізується через комплекс взаємопов'язаних фізичних і хімічних явищ, зокрема змочування, дифузію мальтенових фракцій у структуру добавки, набування полімерної фази, адсорбцію полярних компонентів бітуму та формування міжфазних взаємодій. У сукупності ці процеси забезпечують утворення структурно стабільної системи.

3. Показано, що наявність у складі добавки полярних функціональних груп (гідроксильних, ароматичних) сприяє утворенню міжмолекулярних взаємодій (водневих зв'язків, π-π взаємодій, донорно-акцепторних комплексів) з компонентами бітуму та поверхнею мінеральних матері-

алів, що забезпечує підвищення адгезійної здатності в'язучого.

4. Запропонована загальна структурна схема процесу модифікації дорожнього бітуму, яка характеризується замкненістю, інтенсифікованістю та забезпечує реалізацію всіх ключових стадій – від підготовки добавки до структурної стабілізації модифікованого бітуму – та може бути адаптована до умов лабораторного й промислового виробництва.

5. Обґрунтовано, що використання вторинного PET як модифікатора бітумів є перспективним напрямом розвитку дорожніх матеріалів, який дозволяє одночасно підвищити експлуатаційні характеристики покриттів та вирішити актуальні екологічні проблеми, пов'язані з утилізацією полімерних відходів. Отримані результати можуть бути використані для подальшого вдосконалення рецептур модифікованих бітумів, оптимізації технологічних режимів їх отримання та розширення області застосування полімервмісних адгезійних добавок у дорожньому будівництві.

Бібліографічний список

1. Поляк О.Є. Властивості бітуму, модифікованого адгезійними добавками на основі відновлюваної сировини / О.Є. Поляк, В.М. Гунька // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2024. – № 2(12). – С. 45-49. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2024.02.08>

2. Taha B.A. Enhancing moisture resistance in hot mix asphalt: evaluating the effectiveness of amine-free anti-stripping agents / B.A. Taha, S.K. Rasheed, Z.H. Al-Saffar // *J Build Rehabil.* – 2025. – Vol. 10. – 146. <https://doi.org/10.1007/s41024-025-00657-x>

3. Shaobai Wang. Benign oxidation of PVA for configuration of reversible polyketal networks / Shaobai Wang, Kangzhou Xie, Donglin Tang // *European Polymer Journal.* – 2020. – Vol. 140. – 110050. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110050>

4. Suhaimi N.A.S. Recycling of polyethylene terephthalate wastes: A review of technologies, routes, and applications / N.A.S. Suhaimi, F. Muhamad, N.A. Abd Razak, E. Zeimaran // *Polym. Eng. Sci.* – 2022. – Vol. 62. – Iss. 8. – 2355. <https://doi.org/10.1002/pen.26017>

5. Mengqing Kan. Environmental impacts of plastic packaging of food products / Mengqing Kan, Shelie A. Miller // *Resources, Conservation and Recycling.* – 2022. – Vol. 180. – 106156. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106156>

6. Alireza Rahimi. Chemical recycling of waste plastics for new materials production / Alireza Rahimi, Jeannette Garcia // *Nature Reviews Chemistry.* – 2017. – Vol. 1. – Iss. 6. – 0046. <https://doi.org/10.1038/s41570-017-0046>

7. Vollmer I. Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste / I. Vollmer, M.J.F. Jenks, M.C.P. Roelands et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. –

Vol. 59. – Iss. 36. – 15402-15423. <https://doi.org/10.1002/anie.201915651>

8. Webb H.K. Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate) / H.K. Webb, J. Arnott, R.J. Crawford, E.P. Ivanova // *Polymers.* – 2013. – Vol. 5. – Iss. 1. – P. 1-18. <https://doi.org/10.3390/polym5010001>

9. Wei R. Microbial enzymes for the recycling of recalcitrant petroleum-based plastics: how far are we? / R. Wei, W. Zimmermann // *Microb Biotechnol.* – 2017. – Vol. 10. – Iss. 6. – P. 1308-1322. <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12710>

10. Jefferson Hopewell. Plastics recycling: challenges and opportunities / Jefferson Hopewell, Robert Dvorak, Edward Kosior // *Philos Trans R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* – 2009; 364 (1526): 2115–2126. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0311>

11. Roland Geyer. Production, use, and fate of all plastics ever made / Roland Geyer et al. // *Sci. Adv.* – 2017. – Vol. 3. – e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>

12. Pan Dang. Distribution, sources, and ecological risks of potentially toxic elements in the Laizhou Bay, Bohai Sea: Under the long-term impact of the Yellow River input. / Pan Dang, Xiang Gu, Chunye Lin, Ming Xin, He Zhang, Wei Ouyang, Xitao Liu, Mengchang He, Baodong Wang // *Journal of Hazardous Materials.* – 2021. – Vol. 413. – 125429. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125429>

13. Narinder Singh. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications / Narinder Singh, David Hui, Roopkaran Singh, Inderpreet Singh Ahuja // *Composites Part B Engineering.* – 2016. – Vol. 115. – P. 409-422. DOI:10.1016/j.compositesb.2016.09.013

14. Te Yang. Upcycling of PET waste: from one polymer to another polymer/ Te Yang, Zhenjie Yang, Yulu Zhang, Chenyang Hu, Zhenbiao Xie, Zhiqiang Sun, Xuan Pang, Xuesi Chen // *Polym. Chem.* – 2026. – Vol. 17. – P. 7-20. <https://doi.org/10.1039/D5PY00861A>

15. Luon Tan Nguyen. Upcycling polyethylene terephthalate (PET) plastic waste into multifunctional aerogel-inspired materials / Luon Tan Nguyen, Tianliang Bai, Zhao Bin Lu, Nick You Ren Woo, Xue Yang Goh, Anh Duc Tran, Canh-Dung Tran, Hai M. Duong // *Construction and Building Materials.* – 2025. – Vol. 493. – 143161. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2025.143161>

16. Di Lorenzo M.L. Crystallization of Poly(ethylene terephthalate): A Review / Di Lorenzo M.L. // *Polymers.* – 2024. – Vol. 16. – Iss. 14. – 1975. <https://doi.org/10.3390/polym16141975>

17. Felföldi T. Biological treatment of coke plant effluents: from a microbiological perspective / T. Felföldi, Z. Nagymáté, A.J. Székely et al. // *Biologia Futura.* – 2020. – Vol. 71. – P. 359–370. <https://doi.org/10.1007/s42977-020-00028-2>

18. Ruichao Peng. Coke Plant Wastewater Posttreatment by Fenton and Electro-Fenton Processes / Ruichao Peng, Ping Yu, Yunbai Luo // *Environmental Engineering Science*. – 2017. – Vol. 34. – Iss. 2. – P. 89-95. <https://doi.org/10.1089/ees.2015.0520>
19. Chi Wang, Ming-Feng Lee, Chuan-Hsin Jao. Phase transition of poly(ethylene terephthalate) in nanofibers electrospun from phenol-based solution / Chi Wang, Ming-Feng Lee, Chuan-Hsin Jao // *European Polymer Journal*. – 2014. – Vol. 52. – P. 127-136. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.12.013>
20. Thore Bach Thomsen. Standardized method for controlled modification of poly(ethylene terephthalate) (PET) crystallinity for assaying PET degrading enzymes / Thore Bach Thomsen, Cameron J. Hunt, Anne S. Meyer // *MethodsX*. – 2022. – Vol. 9. – P. 101815. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2022.101815>
21. Chen S. Crystallization and Thermal Behaviors of Poly(ethylene terephthalate)/Bisphenols Complexes through Melt Post-Polycondensation / S. Chen, S. Xie, S. Guang, J. Bao, X. Zhang, W.Chen // *Polymers (Basel)*. – 2020. – Vol. 12. – Iss. 12. – P. 3053. <https://doi.org/10.3390/polym12123053>
22. Didier Lesueur. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification / Didier Lesueur // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2009. – Vol. 145. – Iss. 1–2. – P. 42-82. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>
23. Zhuo Xu. Comprehensive kinetic study of thermal degradation of polyvinylchloride (PVC) / Zhuo Xu, Shreyas S. Kolapkar, Stas Zinchik, Ezra Bar-Ziv, Armando G. McDonald // *Polymer Degradation and Stability*. – 2020. – Vol. 176. – P. 109148. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109148>
24. Jiayang Wu. Kinetic Study of Polyvinyl Chloride Pyrolysis with Characterization of Dehydrochlorinated PVC / Jiayang Wu, Konstantinos G. Papanikolaou, Feng Cheng, Bennett Addison, Amy A. Cuthbertson, Manos Mavrikakis, George W. Huber // *CS Sustainable Chem. Eng.* – 2024. – Vol. 12. – Iss. 19. – P. 7402–7413. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c00564>

DOI: 10.31081/1681-309X-2026-0-3-59-68

Specialty 161. U.D.C.: 504.05: 625.7.06

PRODUCTION OF ADHESION ADDITIVE FOR ROAD BITUMENS THROUGH THE RECYCLING OF SECONDARY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET)© A.B. Grigorov¹*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 61002, Kharkiv, 2 Kirpichova St., Ukraine*

¹ Andriy Borisovich Grigorov, Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Oil, Gas and Solid Fuel Processing Technologies, ORCID: 0000-0001-5370-7016, Scopus ID: 55894206900, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

The study investigates the feasibility of using secondary polyethylene terephthalate (PET) as a raw material for producing an effective adhesion additive for road bitumen's. The expediency of physicochemical activation of PET with phenol is substantiated in order to improve its compatibility with the bitumen matrix and intensify interfacial interactions. It has been established that the interaction of PET with phenol is accompanied by adsorption, diffusion, swelling, and a decrease in the polymer crystallinity, leading to the formation of a gel-like structure with increased reactivity due to the formation of polar functional groups (–OH, –COOH, –COOPh). The application of additional mechanical activation under intense mechanical loading ensures effective destruction of the polymer framework, formation of active radicals, and increased permeability for phenol. In addition, mechanically activated PET can be used either as an independent adhesion additive or in combination with phenol-activated PET.

It is shown that the introduction of the obtained PET/phenol additive into bitumen is accompanied by a complex of interrelated physicochemical processes, including wetting, diffusion of maltene components, swelling of the polymer phase, adsorption of polar bitumen compounds, and the formation of intermolecular interactions. It has been established that, as a result of modification, structural rearrangement of bitumen occurs, manifested by a change in the ratio between the dispersed and dispersion phases and the formation of a spatially organized system with uniformly distributed swollen polymer particles. The presence of polar functional groups in the additive promotes the formation of hydrogen bonds, π – π interactions, and donor–acceptor complexes, thereby enhancing the adhesion of bitumen to the surface of mineral aggregates.



The proposed structural scheme of the modification process ensures the effective implementation of all stages of production and application of the adhesion additive based on secondary PET and can be adapted to industrial conditions. The obtained results demonstrate the prospects of using waste PET as a bitumen modifier and contribute to addressing environmental issues associated with the utilization of hazardous polymer waste.

Keywords: polyethylene terephthalate; bitumen modification; adhesion additive; wastewater; phenol; activation; microheterogeneous structure.

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

Manuscript received 2026/04/30

Accepted for publication 2026/05/25

Published 2026/05/29

This article is licensed under a CC BY 4.0 license



Вуглехімічний журнал видається з 1993 р.

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

Друкується згідно з рекомендацією вченої ради ДП «УХІН»,
протокол № 2 від 25.05.2026 р.

Відповідальний за випуск Чешко Ф.Ф.

Набір тексту та макет Званчук-Малік В.Г.

Ціна договірна

Підписано до друку 29.05.2026 р. Формат 60×84/8.

Папір офсетний. Гарнітура Таймс. Друк офсетний.

Облік.-видавн. арк. 8,43. Умовн. друк. арк. 7,90. Наклад 150 прим. Зам. № 26-77.

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

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

Тел., факс: (057) 704-1323,

e-mail: post@ukhin.org.ua

Друк ТОВ «Майдан»,

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

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

За зміст статей відповідальність несуть автори



УХІН