

**К. В. ШЕВЧЕНКО, А. Б. ГРИГОРОВ**

### **ЗАЙМИСТІТЬ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ФРАКЦІЙ, ОТРИМАНИХ ДЕСТРУКЦІЄЮ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ**

В статті розглянуто можливість використання вуглеводневих фракцій – продуктів термічної деструкції полімерної сировини (поліетиленової та поліпропіленової) при атмосферному тиску у якості компонентів товарних дизельних палив. Такий підхід дозволить, з одного боку поліпшити властивості товарного дизельного палива, з іншого – підвищити конкурентоспроможність продукції вітчизняного виробництва. Крім цього, також частково вирішується проблема, що пов'язана з накопиченням полімерних відходів і їх негативним впливом на навколишнє середовище.

Встановлено характер залежностей між такими показниками якості досліджуваних фракцій 160–350 °С, 200–350 °С, 240–350 °С як температура самозаймання, температура початку кипіння фракції та цетанове число – показник, що характеризує займістість. Залежність температури самозаймання від температури початку кипіння фракцій має поліноміальний характер та свідчить про зменшення температури самозаймання при збільшенні температури початку кипіння фракцій. Залежність цетанового числа від температури початку кипіння фракцій має лінійний характер та свідчить про збільшення цетанового числа при збільшенні температури початку кипіння фракцій. Залежність цетанового числа від температури самозаймання фракцій має поліноміальний характер та свідчить про зменшення цетанового числа при збільшенні температури самозаймання фракцій.

Встановлено, що температура самозаймання досліджуваних фракцій не залежно від типу полімерної сировини, коливається у досить вузькому діапазоні, від 229 до 348 °С, а цетанове число – від 41 до 55 од. Спираючись на літературні данні, саме цей діапазон є близьким до діапазону, який мають товарні дизельні палива, а власне досліджені нами фракції можна використовувати при виробництві дизельного палива.

**Ключові слова:** дизельне паливо, вторинні енергоресурси, поліетилен, поліпропілен, продукти деструкції, якість, займістість, самозаймання, цетанове число.

**К. В. ШЕВЧЕНКО, А. Б. ГРИГОРОВ**

### **ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ДЕСТРУКЦИЕЙ ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ**

В статье рассмотрена возможность использования углеводородных фракций – продуктов термической деструкции полимерного сырья (полиэтиленового и полипропиленового) при атмосферном давлении в качестве компонентов товарных дизельных топлив. Такой подход позволяет, с одной стороны улучшить свойства товарного дизельного топлива, с другой – повысить конкурентоспособность продукции отечественного производства. Кроме того, также частично решается проблема, связанная с накоплением полимерных отходов и их негативным влиянием на окружающую среду.

Установлен характер зависимостей между такими показателями качества фракций 160–350 °С, 200–350 °С, 240–350 °С как температура самовоспламенения, температура начала кипения фракции и цетановым числом – показатель, характеризующий воспламеняемость. Зависимость температуры самовоспламенения от температуры начала кипения фракций имеет полиномиальный характер и свидетельствует об уменьшении температуры самовоспламенения при увеличении температуры начала кипения фракций. Зависимость цетанового числа от температуры начала кипения фракций имеет линейный характер и свидетельствует об увеличении цетанового числа при увеличении температуры начала кипения фракций. Зависимость цетанового числа от температуры самовоспламенения фракций имеет полиномиальный характер и свидетельствует об уменьшении цетанового числа при увеличении температуры самовоспламенения фракций. Установлено, что температура самовоспламенения исследуемых фракций независимо от типа полимерного сырья, колеблется в довольно узком диапазоне, от 229 до 348 °С, а цетановое число – от 41 до 55 од. Опираясь на литературные данные отметим, что именно этот диапазон близок к диапазону, который имеют товарные дизельные топлива, а исследованные нами фракции можно использовать при производстве дизельного топлива.

**Ключевые слова:** дизельное топливо, вторичные энергоресурсы, полиэтилен, полипропилен, продукты деструкции, качество, воспламеняемость, самовозгорание, цетановое число.

**K. V. SHEVCHENKO, A. B. GRIGOROV**

### **FLAMMABILITY OF HYDROCARBON FRACTIONS OBTAINED BY DESTRUCTION OF POLYMER RAW MATERIALS**

The article discusses the possibility of using hydrocarbon fractions – products of thermal destruction of polymer raw materials (polyethylene and polypropylene) at atmospheric pressure as components of commercial diesel fuels. This approach allows, on the one hand, to improve the properties of commercial diesel fuel, on the other, to increase the competitiveness of domestically produced products. In addition, the problem associated with the accumulation of polymer waste and their negative impact on the environment is also partially solved.

© К. В. Шевченко, А. Б. Григоров, 2021

The nature of the dependences between such indicators of the quality of fractions 160–350 °C, 200–350 °C, 240–350 °C as the autoignition temperature, the initial boiling point of the fraction and the cetane number as an indicator characterizing the flammability, has been established. The dependence of the autoignition temperature on the boiling point of the fractions has a polynomial character and indicates a decrease in the autoignition temperature with an increase in the boiling point of the fractions. The dependence of the cetane number on the initial boiling point of the fractions is linear and indicates an increase in the cetane number with an increase in the initial boiling point of the fractions. The dependence of the cetane number on the autoignition temperature of the fractions has a polynomial character and indicates a decrease in the cetane number with an increase in the autoignition temperature of the fractions.

It was found that the autoignition temperature of the investigated fractions, regardless of the type of polymer raw material, fluctuates in a rather narrow range, from 229 to 348 °C, and the cetane number – from 41 to 55 units. Based on the literature data, we note that exactly this range is close to the range that commercial diesel fuels have, and the fractions studied by us can be used in the production of diesel fuel.

**Key words:** diesel fuel, secondary energy resources, polyethylene, polypropylene, de-gradation products, quality, flammability, spontaneous combustion, cetane number.

**Вступ.** В умовах інтеграції України з Європейським Союзом (ЄС) вітчизняна нафтопереробна галузь зіткнулася з певними складнощами, пов'язаними з жорсткими вимогами до моторних та котельних палив, зокрема по вмісту сірки і інших сполук, які потрапляють із продуктами згоряння палива до навколишнього середовища та чинять на нього негативний вплив. Наявна вуглеводнева сировина та діючи технологічні схеми очищення паливних фракцій не здатні задовольнити існуючий попит на якісне паливо в умовах прийнятих в Україні стандартів екологічної безпеки.

В геополітичних умовах, що склалися навколо України, найбільш раціональним та найменш затратним рішенням цієї проблеми є використання у складі товарних палив компонентів, які отримані з вторинних енергоресурсів і здатні поліпшувати якість палив та знижувати їх собівартість [1]. При цьому використання таких компонентів потребує всебічного та глибокого дослідження їх фізико-хімічних властивостей, визначення класу їх небезпечності та впливу на довкілля продуктів їх згоряння.

**Аналіз основних досягнень і літератури.** Проведені дослідження, які представлені у роботах [2–5] свідчать про можливість використання продуктів термічної деструкції полімерної сировини (поліетиленів великого та низького тиску (ПВД та ПНД), поліпропілену (ПП)) у якості компонентів товарних дизельних палив. Але при цьому такий показник, як займістість отриманих фракцій – компонентів, не досліджувався.

У відповідності до практичного досвіду застосування дизельних палив у двигунах внутрішнього згоряння (ДВЗ), займістість дизельних палив відноситься до числа їх найважливіших властивостей, від неї залежить легкість запуску та характер роботи власне двигуна [6, 7].

Займістість дизельного палива пов'язана з періодом затримки самозаймання (ПЗС). При високих значеннях ПЗС – відбувається перевитрата палива,

збільшується швидкість наростання тиску у циліндрі, що призводить до роботи двигуна в умовах ударних навантажень і як наслідок, до зменшення його моторесурсу. При зменшенні ПЗС відбувається погіршення утворення суміші палива з повітрям, відбувається зниження потужності двигуна та відбувається перевитрата палива [8, 9]. Займістість залежить від групового та хімічного складу дизельного палива та оцінюється таким показником як цетанове число (ЦЧ) [10, 11].

Зважаючи на важливість ЦЧ, цей показник входить до переліку показників [12], які підлягають обов'язковому визначенню у випадку розробки нових зразків дизельних палив, при зміні сировини для їх виробництва або при використанні у їх складі нових альтернативних компонентів.

**Метою роботи є:** визначення показнику ЦЧ для фракцій отриманих термічною деструкцією полімерної сировини та дослідження взаємозв'язку між ЦЧ, температурою початку кипіння ( $t_{п.к.}$ , °C) та самозаймання ( $t_{с.з.}$ , °C) фракцій.

**Методи дослідження.** Проведене нами лабораторне дослідження включало у себе визначення ЦЧ за [13] та температури самозаймання продуктів (фракцій з температурами википання 160–350 °C; 200–350 °C; 240–350 °C) деструкції полімерної сировини, отриманих при атмосферному тиску. Причому, визначення температури самозаймання проводилося на приладі конструкція якого, наведено на рис. 1.

Методика визначення температури самозаймання полягає у заповненні сталевого тигля (2) досліджуванним зразком при температурі навколишнього середовища так, щоб верх меніска точно збігався з міткою на тиглі. Загальний об'єм досліджуваного зразка складає 100 см<sup>3</sup>. Далі тигель (2) встановлюється у електричну пічку (1), а у досліджуваній зразок опускають термометр (4), який закріплено тримачем (3) на штативі (5). Керування нагрівом здійснюється за допомогою лабораторного автотрансформатору. На початку випробування зразок нагрівають зі швидкістю до 20 °C/хв. а за 50 °C до

передбачуваної температури самозаймання, швидкість нагріву зменшують до 2–3 °C/хв. Під час проведення дослідження необхідно запобігати руху повітря близько тигля зі зразком. Далі, за допомогою термометру (4) реєструють найнижчу температура досліджуваного зразка, при якій відбувається займання парів зразка і виникає стійке горіння протягом не менше 5 с. Цю температуру вважають як спостережувану температуру самозаймання досліджуваного зразка.

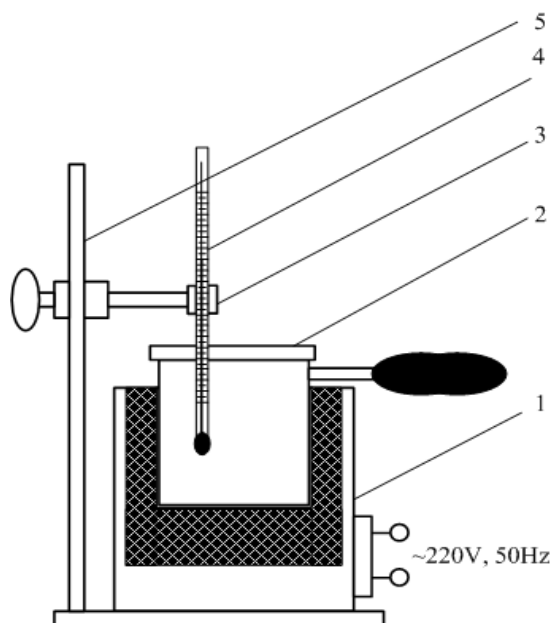


Рисунок 1 – Прилад для визначення температури самозаймання:

1 – електрична пічка; 2 – сталевий тигель; 3 – тримач; 4 – термометр; 5 – штатив

Скореговане на атмосферний тиск значення температури самозаймання розраховувалося за формулою наступного вигляду:

$$T_{c.z.} = T_{c.z.v.} + 0,25 \left( 0,1,3 - p \right) \quad (1)$$

де  $T_{c.z.v.}$  – температура самозаймання, визначена при барометричному тиску навколишнього середовища, °C;  $p$  – барометричний тиск навколишнього середовища, кПа.

#### Результати експериментальних досліджень.

Результати проведених досліджень представлено у графічному вигляді (див. рис. 2–4) як залежності  $t_{c.z.}$ , ЦЧ від  $t_{п.к.}$  та ЦЧ від  $t_{c.z.}$ . Незалежно від типу полімерної сировини зі збільшенням величини  $t_{п.к.}$  у всіх досліджуваних пробах відбувається зменшення величини  $t_{c.z.}$  та збільшення величини ЦЧ.

Характер отриманих залежностей є повністю ідентичним до існуючих залежностей, що були отримані вітчизняними та закордонними

дослідниками для дизельних фракцій та товарних дизельних палив нафтового походження. А саме, при збільшенні температури кипіння фракції відбувається зменшення температури самозаймання та збільшення ЦЧ [7, 8].

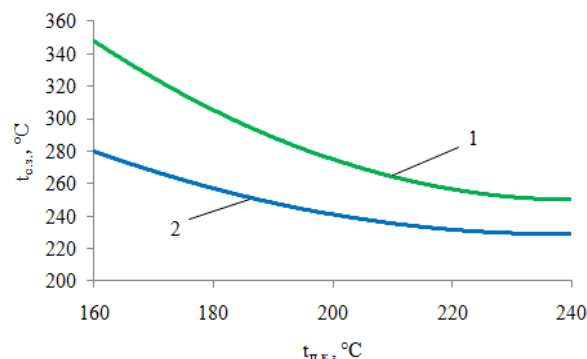


Рисунок 2. – Залежність  $t_{c.z.}$  від  $t_{п.к.}$  (а):

1 – для фракцій з поліетиленової сировини;  
2 – для фракцій з поліпропіленової сировини

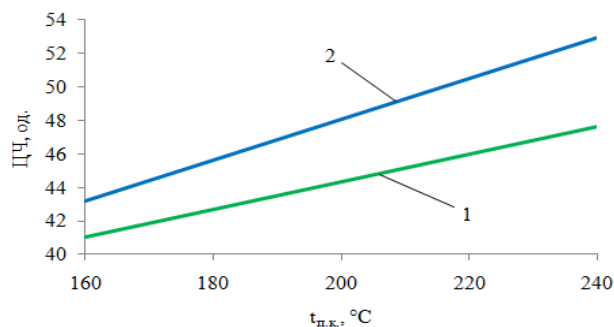


Рисунок 3. – Залежність ЦЧ від  $t_{п.к.}$  (а):

1 – для фракцій з поліетиленової сировини;  
2 – для фракцій з поліпропіленової сировини

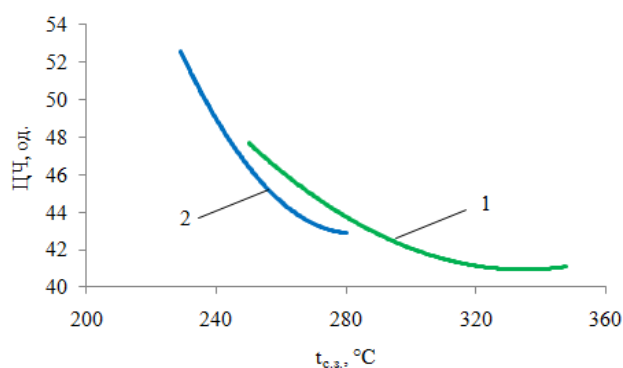


Рисунок 4. – Залежність ЦЧ від  $t_{c.z.}$  (а):

1 – для фракцій з поліетиленової сировини;  
2 – для фракцій з поліпропіленової сировини

Представлена на рис. 4 залежність показує, що зі збільшенням величини  $t_{c.z.}$  у всіх досліджуваних пробах відбувається зменшення величини ЦЧ. Розраховані рівняння регресії для кожної отриманої залежності наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Рівняння регресії для отриманих залежностей

Пара показників	Рівняння регресії в залежності від типу полімеру при $p=0,95$	
	Поліетилен	Поліпропілен
$t_{c.3.} - t_{п.к.}$	$t_{c.3.} = 0,015 \times t_{п.к.}^2 - 7,225 \times t_{п.к.} + 1120$	$t_{c.3.} = 0,0084 \times t_{п.к.}^2 - 4,0125 \times t_{п.к.} + 706$
$ЦЧ - t_{п.к.}$	$ЦЧ = 0,0825 \times t_{п.к.} + 27,867$	$ЦЧ = 0,1213 \times t_{п.к.} + 23,817$
$ЦЧ - t_{c.3.}$	$ЦЧ = 0,0009 \times t_{c.3.}^2 - 0,6297 \times t_{c.3.} + 146,36$	$ЦЧ = 0,0035 \times t_{c.3.}^2 - 1,9496 \times t_{c.3.} + 317,79$

Спираючись на багаторічний практичний досвід застосування дизельних палив у двигунах внутрішнього згоряння зауважимо, що використання палива з ЦЧ < 40 од. призведе до жорсткої роботи двигуна, а при використанні дизельного палива з ЦЧ > 50 од. порушується повнота згоряння палива та виникає його перевитрата [8]. Отже, оптимальний діапазон значень ЦЧ для товарних дизельних палив знаходиться у межах від 40 до 50 одиниць, що, за винятком фракції 240–350 °С, відповідає діапазону ЦЧ досліджуваних нами зразків – продуктів термічної деструкції полімерної сировини.

**Висновки.** Проведені дослідження показали, що температура самозаймання досліджуваних фракцій, які отримані шляхом термічної деструкції полімерної сировини (поліетиленової та поліпропіленової), знаходяться у діапазоні 229–348 °С), що є близьким до діапазону товарних дизельних палив. При цьому, значення метанових чисел цих фракцій коливаються від 41 до 55 од, що є також близьким до діапазону ЦЧ дизельних палив, що виробляються вітчизняною нафтопереробною промисловістю. Таким чином, виникає економічна доцільність використання цих фракцій не тільки як компонентів котельних та технологічних палив, а і при виробництві товарних дизельних палив. Але для цього необхідно провести більш детальні та всебічні дослідження.

#### Список літератури

1. Dergachova V. Strategies for development of Ukrainian energy market under conditions of geopolitical challenges / V. Dergachova, N. Pysar, O. Kyvliuk, D. Svyrydenko *Naukovyi // Visnyk NHU*. 2018. № 5 (167). P. 148–154. URL: [http://nvngu.in.ua/jdownloads/pdf/2018/05/05\\_2018\\_Pysar.pdf](http://nvngu.in.ua/jdownloads/pdf/2018/05/05_2018_Pysar.pdf)
2. Mardupenko A. Production of boiler and furnace fuels from domestic wastes (polyethylene items) / Aleksey Mardupenko, Andrey Grigiriv, Irina Sinkevich, Alena Tulsakaya, Oleg Zelenskiy // *Petroleum & Coal journal*. – 2018. – Volume 60. – Issue 6. – P. 1149–1153.
3. Al-Salem S.M. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A re-view/ S.M. Al-Salem, P. Lettieri P, J. Baeyens // *Waste Management*. – 2009. – №29. – pp. 2625–43.

4. Gasoline and Diesel-like fuel production by continuous catalytic pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixtures over USY zeolite / Chantal Kassargy et al. // *Fuel* – 2018. – № 224. – pp.764–773.
5. Sarker M. Alternative diesel grade fuel transformed from polypropylene (pp) mu-nicipal waste plastic using thermal cracking with fractional column distillation / M. Sarker, M. M. Mamunor, M. Sadikur Rahman, M. Molla // *Energy and power engineering*. – 2012. – vol. 4. – pp. 165–172.
6. *Internal Combustion Engines: Performance, Fuel Economy and Emissions*. IMechE, London, 2013. – 256 p.
7. Kartashevich A.N. Flammability of New Diesel Fuels / A.N. Kartashevich, S.A. Plotnikov // *Russian Engineering Research*. – 2018. – Volume 38. – P. 424–427.
8. Avinash Kumar Agarwal. Effect of fuel injection timing and pressure on combustion, emissions and performance characteristics of a single cylinder diesel engine / Avinash Kumar Agarwal, Dhananjay Kumar Srivastava, Atul Dhar, Rakesh Kumar Maurya, Pravesh Chandra Shukla, Akhileendra Pratap Singh // *Fuel*. – 2013. – Volume 111. – P. 374–383.
9. Effects of fuel properties on exhaust emissions from diesel engines / Pi-qiang TAN, Jian-yong ZHAO, Zhi-yuan HU, Di-ming LOU, Ai-min DU, Di-ming DU // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2013. – Volume 41. – Issue 3. – P. 347–355.
10. Theodoros C. Zannis. Diesel Fuels: Characteristics, Performance and Environmental Impacts”, Chapter: “Critical Review of Conventional Fuel Composition and Properties on Diesel Engine Performance and Pollutant Emissions” / T. C. Zannis, R. Papagiannakis, E.A. Yfantis, Y. Leventis. Nova Publishers, 2013. – 94p.
11. Ickes A.M. Effect of fuel cetane number on a premixed diesel combustion mode / A.M. Ickes, S.V. Bohac, D.N. Assanis // *International Journal of Engine Research*. – 2009. – 10(4). – P. 251–263.
12. ДСТУ 7688:2015. Паливо дизельне ЄВРО. Технічні умови. / Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості «МАСМА» (УкрНДІП «МАСМА»). Дата початку дії 01.01.2016. – 16 с.
13. ДСТУ 8735:2017 «Паливо дизельне. Метод визначення цетанового числа» / Технічний комітет стандартизації «Стандартизація продуктів нафтопереробки і нафтохімії» (ТК 38). Дата початку дії 01.03.2018. – 12 с.

#### References (transliterated)

1. Dergachova V. Strategies for development of Ukrainian energy market under conditions of geopolitical challenges / V. Dergachova, N. Pysar, O. Kyvliuk, D. Svyrydenko *Naukovyi // Visnyk NHU*. 2018. № 5 (167). P. 148–154. URL: [http://nvngu.in.ua/jdownloads/pdf/2018/05/05\\_2018\\_Pysar.pdf](http://nvngu.in.ua/jdownloads/pdf/2018/05/05_2018_Pysar.pdf)
2. Mardupenko A. Production of boiler and furnace fuels from domestic wastes (polyethylene items) / Aleksey Mardupenko, Andrey Grigiriv, Irina Sinkevich, Alena Tulsakaya, Oleg Zelenskiy // *Petroleum & Coal journal*. – 2018. – Volume 60. – Issue 6. – P. 1149–1153.
3. Al-Salem S.M. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A re-view/ S.M. Al-Salem, P. Lettieri P, J. Baeyens // *Waste Management*. – 2009. – №29. – pp. 2625–43.
4. Gasoline and Diesel-like fuel production by continuous catalytic pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene mixtures over USY zeolite / Chantal Kassargy et al. // *Fuel* – 2018. – № 224. – pp.764–773.
5. Sarker M. Alternative diesel grade fuel transformed from polypropylene (pp) mu-nicipal waste plastic using thermal cracking

- with fractional column distillation / M. Sarker, M. M. Mamunor, M. Sadikur Rahman, M. Molla // Energy and power engineering. – 2012. – vol. 4. – pp. 165–172.
6. Internal Combustion Engines: Performance, Fuel Economy and Emissions. IMechE, London, 2013. – 256 p.
7. Kartashevich A.N. Flammability of New Diesel Fuels / A.N. Kartashevich, S.A. Plotnikov // Russian Engineering Research. – 2018. – Volume 38. – P. 424–427.
8. Avinash Kumar Agarwal. Effect of fuel injection timing and pressure on combustion, emissions and performance characteristics of a single cylinder diesel engine / Avinash Kumar Agarwal, Dhananjay Kumar Srivastava, Atul Dhar, Rakesh Kumar Maurya, Pravesh Chandra Shukla, Akhilendra Pratap Singh // Fuel. – 2013. – Volume 111. – P. 374–383.
9. Effects of fuel properties on exhaust emissions from diesel engines / Pi-qiang TAN, Jian-yong ZHAO, Zhi-yuan HU, Di-ming LOU, Ai-min DU, Di-ming DU // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2013. – Volume 41. – Issue 3. – P. 347–355.
10. Theodoros C. Zannis. Diesel Fuels: Characteristics, Performance and Environmental Impacts”, Chapter: “Critical Review of Conventional Fuel Composition and Properties on Diesel Engine Performance and Pollutant Emissions” / T. C. Zannis, R. Papagiannakis, E.A. Yfantis, Y. Levendis. Nova Publishers, 2013. – 94p.
11. Ickes A.M. Effect of fuel cetane number on a premixed diesel combustion mode / A.M. Ickes, S.V. Bohac, D.N. Assanis // International Journal of Engine Research. – 2009. – 10(4). – P. 251–263.
12. DSTU 7688:2015. Palyvo dyzel ne YEVIRO. Tekhnichni umovy. / Ukrainy ky naukovo-doslidnyy instytut naftererobnoyi promyslovoosti «MASMA» (UkrNDINP «MASMA»). Data pochatku diyi 01.01.2016. – 16 s.
13. DSTU 8735:2017 «Palyvo dyzel ne. Metod vyznachennya tsetanovoho chysla» / Tekhnichnyy komitet standartyzatsiyi «Standartyzatsiya produktiv naftererobky i naftokhimiyi» (TK 38). Data pochatku diyi 01.03.2018. – 12 s.

Надійшла (received) 23.03.2021

#### **Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors**

**Шевченко Кирило Володимирович (Шевченко Кирил Владимирович, Shevchenko Kyryl Volodymyrovych)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4819-4663>; e-mail: [drekstar2007@gmail.com](mailto:drekstar2007@gmail.com).

**Григоров Андрій Борисович, (Григоров Андрей Борисович, Grigorov Andriy Borysovych)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технологія переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5370-7016>; e-mail: [grigorovandrey@ukr.net](mailto:grigorovandrey@ukr.net).