

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

ПИШ'ЄВ СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ



УДК 665.666.4:[662.642+662.66+665.753]

ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОКСИДАЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ РІДКИХ ТА ТВЕРДИХ ПАЛИВ

05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2013

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті “Львівська політехніка”
Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор,
заслужений діяч науки і техніки України
Братичак Михайло Миколайович,
завідувач кафедри хімічної технології переробки нафти та
газу Національного університету “Львівська політехніка”

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Бойченко Сергій Валерійович,
завідувач кафедри екології
Національного авіаційного університету

доктор технічних наук, професор
Барський Вадим Давидович,
професор кафедри загальної хімічної технології
Українського Державного хіміко-технологічного
університету

доктор хімічних наук, професор
Бутузова Людмила Федорівна,
завідувач кафедри хімічної технології палива
Донецького національного технічного університету

Захист відбудеться “___” _____ 2013 р. о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті “Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, VIII н. к., ауд. 339).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1).

Автореферат розісланий “___” _____ 2013 р.

Учений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07, к.т.н., доцент



Б.О. Дзіняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Основними джерелами викидів у атмосферу оксиду сірки (IV) (ОС (IV)) є вихлопні гази двигунів внутрішнього згоряння та димові гази стаціонарних установок спалювання палива, на які припадає 99,6-100,0 % всіх викидів SO₂. У першому випадку це пов'язано з великою кількістю пристроїв та механізмів, що використовують двигуни внутрішнього згоряння, хоча вміст сірки у паливах для більшості з них обмежується порівняно низькими значеннями (0,001-0,4 % мас.). У другому – з високим вмістом сірки у вугіллі, яке на сьогодні є основною сировиною теплових електростанцій та централей (ТЕС і ТЕЦ). Її середній вміст у вугіллі становить 1,0-1,5 % мас.; існує велика кількість басейнів з сірчистістю до 8-11 % мас.; значну частину родовищ вугілля України (близько 70 %) можна віднести до високосірчистих і сірчистих, оскільки кількість сірки в них перевищує 1,5 % мас.

На сьогодні існує тільки одна широковживана промислова технологія очищення нафтової сировини від сполук сірки – гідроочищення, яка має низку недоліків, головними з яких є: необхідність використання складного обладнання та дорогого чистого водню; погіршення в очищеному продукті мастильних та антиокиснювальних властивостей; неспроможність вилучати деякі похідні тіофену.

Існуючі промислові методи, спрямовані на зменшення забруднення довкілля ОС (IV) при спалюванні вугілля, суть яких полягає у сорбції SO₂ сполуками кальцію, дають змогу суттєво знизити вміст сірчистих сполук у вихідних димових газах ТЕС (до 99 %). Проте вони вимагають значних капітальних затрат на переобладнання теплових електростанцій і державних дотацій на їхню експлуатацію, ускладнюють утилізацію сірки через невеликий попит на гіпс, що утворюється в цих процесах, і, загалом, є збитковими. У зв'язку з цим для виробництва енергії намагаються використовувати низькосірчисте паливо та сплачувати штрафи за викиди SO₂. Високосірчисте вугілля, як правило, не видобувають, не зважаючи, навіть, на сприятливі умови залягання.

Все вищенаведене дає змогу стверджувати, що створення основ альтернативних технологій очищення рідких нафтових фракцій та вугілля від сполук сірки є актуальним і вимагає детального вивчення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота була складовою частиною наукового напрямку кафедри хімічної технології переробки нафти та газу НУ «Львівська політехніка» – «Розробка наукових основ одержання високооктанових компонентів моторних палив, поверхнево-активних речовин, смол і допоміжних матеріалів з нафтової та газової сировини». Дисертаційна робота виконувалася у рамках галузевої науково-дослідної роботи «Розробка та дослідження процесів вилучення сірки із вуглеводневої сировини» (№ держ. реєстр. 0107U008825) і держбюджетної науково-дослідної роботи «Розроблення основ технології процесу оксидатійного знесірчування високосірчистого вугілля» (№ держ. реєстр. 0111U001219). Автор дисертаційної роботи – відповідальний виконавець цих тем.

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є розроблення наукових і технологічних основ процесів оксидатійного очищення (ОО) середньодистилатних нафтових фракцій і високосірчистого вугілля й встановлення напрямків практичного застосування їх цільових та побічних продуктів.

Для досягнення цієї мети необхідно виконати низку завдань науково-прикладного характеру:

- встановити основні закономірності (вплив на процес тиску, температури, тривалості, співвідношення між кількостями сировини і реагентів, гідродинамічних параметрів потоків, якості сировини, способів вилучення продуктів окиснення з оксидату) і розробити наукові засади технології ОО рідких вуглеводневих палив;
- розробити наукові основи технології оксидаційного знесірчення (ОЗ) кам'яного та бурого вугілля і встановити базові закономірності цього процесу (вплив температури, витрати та складу оксиданту, тривалості і розмірів зерен вугілля, якості сировини на вихід та характеристики продуктів);
- створити експериментально-статистичні моделі процесів ОО рідких та твердих вуглеводневих палив;
- визначити властивості отриманих цільових та побічних продуктів і запропонувати методи й напрямки їх ефективного використання;
- запропонувати технологічні схеми процесів оксидаційного очищення середньодистилятних нафтових фракцій і різних типів вугілля та довести економічну доцільність їх реалізації у промисловості;
- створити нормативно-технічну документацію (технічні умови, технологічні карти, тимчасові регламенти) для дослідно-промислового впровадження у промисловість процесів оксидаційного очищення рідких та твердих вуглеводневих палив;
- провести апробацію запропонованих процесів і випробування отриманих продуктів у лабораторіях заводів і науково-дослідних інститутів України з метою підтвердження їхньої відповідності нормативним документам.

Об'єкт дослідження – процеси виробництва екологічно “чистих” палив з низьким вмістом сірки, що здійснюються з метою зменшення забруднення довкілля.

Предмет дослідження – технології оксидаційного очищення середньодистилятних (газових і дизельних) нафтових фракцій та різних типів кам'яного і бурого вугілля.

Методи дослідження. Окиснення рідких палив здійснювали повітрям за наявності води у реакторі барботажного типу. З отриманого оксидату фільтруванням, ректифікацією і/або адсорбцією вилучали продукти окиснення. Нафтову сировину та продукти її перетворення аналізували згідно з нормативними документами, спеціальними хімічними методами якісного аналізу та за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Знесірчення вугілля здійснювали паро-повітряною сумішшю або повітрям у реакторі з киплячим шаром за умов, близьких до ізотермічних. Технічний аналіз, визначення вмісту сірки та різних її форм у вугіллі проводили згідно з нормативними документами; для вивчення складу газів знесірчення застосовувалась проявна адсорбційна хроматографія, твердих продуктів знесірчення – спектроскопія Месбауера; для встановлення розмірів і характеру розподілу неорганічної частини (у т. ч. піриту) у вугіллі використовували сканувальний електронний мікроскоп ZEISS EVO 40XVP з системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy; характер зміни

якості органічної матриці бурого вугілля після знесірчення вивчали за допомогою диференціально-термічного аналізу; теплоту згоряння вугілля визначали згідно з стандартною методикою на калориметрі LECO AC-350.

Наукова новизна одержаних результатів. Внаслідок системних комплексних досліджень процесів оксидаційного очищення газових і дизельних фракцій та вугілля вперше одержано такі наукові результати:

- встановлено основні закономірності окиснення повітрям у реакторі барботажного типу за наявності води середньодистильованих нафтових фракцій з подальшим вилученням з оксидату рідких продуктів окиснення ректифікацією, адсорбцією чи їх комбінацією;
- доведено, що за температур близько 200 °С та тисків 2,5-3,0 МПа окисненням повітрям можна досягти перетворення всіх типів сірковмісних сполук, що містяться у вихідних газових чи дизельних фракціях, у сульфони та сульфоксиди;
- встановлено, що здійснення процесу ОО рідких палив за присутності води та тисків, що забезпечують перебування сердовища у рідкому стані, спричинює зменшення ступеня окиснення вуглеводнів середньодистильованих нафтових фракцій (покращує селективність процесу) внаслідок утворення інгібіторів окиснення (фенолів і/або вищих третинних спиртів);
- вивчено вплив основних чинників (температура, склад оксиданту, співвідношення оксидант : сировина, тривалість, розмір зерен вугілля і лінійна швидкість руху оксиданту) на напрямки та глибину перетворення сірчистих сполук і органічної частини вугілля, які відбуваються під час процесу його оксидаційного знесірчення;
- доведено, що десульфуризація кам'яного вугілля відбувається внаслідок реакцій піриту з киснем; майже вся вилучена сірка перетворюється у її оксид (IV). За температур 425 °С і вище проходить інтенсифікація процесу у зв'язку з термічним розкладанням піриту на $Fe_{1-x}S$ і S з їх подальшим окисненням до Fe_2O_3 і SO_2 . Додавання до повітря водяної пари збільшує реакційну здатність FeS_2 внаслідок утворення його комплексів з водою;
- показано, що перетворення сірки бурого вугілля відбувається з одержанням H_2S , головним чином, внаслідок її взаємодії з органічною частиною цього типу вугілля;
- встановлено, що інтенсивність процесу знесірчення кам'яного вугілля не залежить від розмірів частинок піриту. При дрібно- та крупнокристалічних формах FeS_2 досягаються практично однакові ступені вилучення та перетворення піритної сірки;
- доведено, що перебіг процесу знесірчення кам'яного вугілля практично не залежить від якості органічної частини вихідної сировини, за винятком середньометаморфізованого вугілля. Інтенсивність процесу вилучення сірки з вугілля середнього ступеня вуглефікації є дещо меншою, порівняно з іншими типами кам'яного вугілля. Це пов'язано з його здатністю за температур досліджень (350-500 °С) переходити у пластичний стан і спікатися, що перешкоджає доступу паро-повітряної суміші до зерен піриту.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено основи технології оксидаційного знесірчення рідких та твердих палив. Виходячи із проведених досліджень і створених експериментально-статистичних математичних моделей, знайдено оптимальні умови процесів очищення газових і дизельних фракцій та вугілля запропонованими методами.

Встановлені закономірності процесу оксидаційного очищення середньодистильтних нафтових фракцій дають змогу з прямогонних газових фракцій з вмістом сірки 0,15-0,46 % мас. одержувати реактивні палива, що відповідають вимогам ГОСТ 10227 до пального марки РТ; з прямогонних дизельних фракцій з вмістом сірки 0,25-0,67 % мас. – дизельне пальне, що відповідає вимогам ДСТУ 3868 до палива марки Л–0,2–40; з гідрогенізату (вміст сірки – 0,055 % мас.) – дизельне пальне, що відповідає вимогам ДСТУ 4840 до палива виду П.

Використання процесу оксидаційного знесірчення вугілля в енергетичній промисловості дасть змогу зменшити забруднення довкілля оксидом сірки (IV) в середньому на 55-75 %. Унаслідок вилучення піритної сірки з кам'яного низько- та високометаморфізованого вугілля вдається одержати низькосірчисте тверде паливо (вміст сірки – менше 1,5 % мас.); з вугілля середнього ступеня вуглефікації – паливо з вмістом сірки 2,0 % мас.

Очищені рідкі нафтові фракції можна використовувати як компоненти товарних реактивних та дизельних палив, що покращують їх мастильні властивості. Отримані під час знесірчення середньодистильтних нафтових фракцій концентрати рідких продуктів окиснення, кількість яких становить 2,3-8,2 % мас. на сировину, можуть використовуватися як мастильно-холодильні оливні рідини. Конденсовані нерозчинні у паливах тверді продукти окиснення газових і дизельних фракцій (0,1-0,4 % мас. на сировину) і смоли розкладу органічної частини кам'яного вугілля (1,7-11,8 % мас. на сировину) – як компоненти нафтових бітумів. Смоли розкладу органічної частини бурого вугілля (18,9-20,7 % мас. на сировину) – як компоненти паливних мазутів. Водорозчинні продукти процесів знесірчення нафтових фракцій (0,2-0,3 % мас. на сировину) – для одержання сульфонів та сульфоксидів. Гази знесірчення кам'яного вугілля (30,0-168,8 % мас. на сировину), що містять 2,6-7,0 % об. SO₂, – для отримання зрідженого оксиду сірки (IV)). Гази знесірчення бурого вугілля (12,4-19,5 % мас. на сировину), концентрація H₂S у яких становить 8,0-12,5 % об., – для одержання сірки.

Доведено, що розроблену принципову технологічну схему установки оксидаційного очищення нафтових газових та дизельних фракцій найбільш доцільно впроваджувати на нафтопереробних заводах для одержання компонентів палив, які будуть покращувати їх мастильні властивості або для доочищення пального після гідроочищення. Запропонована технологія оксидаційного знесірчення вугілля буде найбільш ефективна як перша стадія спалювання вугілля на ТЕС.

За результатами проведених досліджень одержано патент на спосіб оксидаційного очищення дизельних фракцій, розроблено технічні умови на виготовлення дослідних партій очищених зразків твердих і рідких палив та два тимчасових технологічних регламенти.

Результати з вивчення процесу ОО середньодистильтних нафтових фракцій і вугілля використовуються в навчальному процесі на кафедрах хімічної технології

переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» і прикладної екології Сумського державного університету.

Особистий внесок здобувача полягає в загальній постановці проблеми та обґрунтуванні мети, визначенні об'єктів і завдань досліджень; створенні й опрацюванні методик експериментів та аналізів; плануванні, частковому виконанні та узагальненні результатів експериментальних досліджень; проведенні аналізів одержаних результатів; визначенні та обґрунтуванні напрямків практичної реалізації результатів досліджень; формулюванні основних висновків. Внесок автора у вирішення завдань, що виносяться на захист, є основним.

Дослідження проводились у співавторстві з науковцями, що зазначені в публікаціях, які стосуються дисертації, а їх результати на різних етапах виконання роботи обговорювалися з науковим консультантом – д.х.н., проф. М.М. Братичаком.

Апробація результатів дисертації. Головні положення дисертаційної роботи доповідалися та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних конференцій, основними з яких є: III міжнародна науково-технічна конференція “АВІА-2001” (м. Київ, 2001 р.); XLV Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Naukowego (м. Краків, Польща, 2002); III-VI науково-технічні конференції “Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості” (Львів, 2004, 2007, 2009, 2012 рр.); міжнародна науково-технічна конференція “Прогрес в технології горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів” (м. Дніпропетровськ, 2005 р.); I-II міжнародні науково-технічні конференції “Проблеми хімотології” (м. Київ, 2006, 2008 рр.); наукова конференція “Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых” (м. Санкт-Петербург, 2006 р.); IX міжнародна науково-технічна конференція (м. Бердянськ, 2006); I-II Міжнародні конференції молодих вчених ССТ-2011 «Хімія та хімічні технології» (м. Львів, 2010, 2011 рр.); всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю “Инженерные средства и методы оптимизации химических производств” (м. Дніпропетровськ, 2011 р.); тринадцята наукова конференція “Львівські хімічні читання” (м. Львів, 2011 р.); V міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія та сучасні технології” (м. Дніпропетровськ, 2011 р.); ЕСОrole 2011 (м. Закопане, Польща, 2011 р.); VI міжнародна науково-практична конференція молодих вчених “Екологічний інтелект – 2011” (м. Дніпропетровськ, 2011 р.).

Публікації. Основний зміст роботи викладено у 25 статтях у фахових виданнях, 1 патенті України та 29 матеріалах і тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 6 додатків. Загальний обсяг дисертації – 389 сторінок. Дисертація містить 148 таблиць, 28 рисунків, 468 найменувань використаної літератури. Рисунки, таблиці, додатки та список джерел використаної літератури займають 167 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Також відзначено особистий внесок автора, наведено дані щодо

публікацій за результатами досліджень та апробації роботи, її структури і обсягу.

У першому розділі проаналізовано: структуру видобування, виробництва і споживання первинних енергетичних ресурсів у світі й Україні; екологічні наслідки використання вуглеводневих палив; склад і властивості реактивних та дизельних палив і вугілля. Проведено детальний огляд існуючих методів вилучення сірки із середньодистилятних (газових і дизельних) нафтових фракцій (СНФ) та зменшення забруднення доквілля ОС (IV) при спалюванні вугілля. На основі здійсненого аналізу наукової літератури зроблено висновок про доцільність розроблення основ технології оксидаційного очищення СНФ та вугілля від сполук сірки; сформульовано розгорнуту мету дисертаційної роботи та детальні напрямки досліджень для досягнення цієї мети.

У другому розділі наведено характеристики вихідних речовин і матеріалів, описано методики здійснення досліджень та оброблення одержаних результатів.

У процесі оксидаційного очищення рідких та твердих палив використовували: газові і дизельні нафтові фракції, буре і кам'яне вугілля.

Наведено характеристики трьох проб прямогонних газових фракцій: ПГФ1, відібрана на ВАТ „НПК-Галичина”, вміст загальної сірки – $S_t = 0,151$ % мас.; ПГФ2 (ВАТ «Укртатнафта», $S_t = 0,184$ % мас.); ПГФ3 (ВАТ «Херсоннафтопереробка», $S_t = 0,459$ % мас.).

У дослідженнях застосовували три проби широких прямогонних дизельних фракцій: ШДФ1 (ВАТ „НПК-Галичина”, $S_t = 0,250$ % мас.); ШДФ2 (ВАТ „Нафтохімік Прикарпаття”, $S_t = 0,352$ % мас.); ШДФ3 (ВАТ „Нафтохімік Прикарпаття”, $S_t = 0,671$ % мас.) та одну пробу гідрогенізату (ВАТ «Укртатнафта», $S_t = 0,055$ % мас.). Для вибору правильного підходу до організації процесу знесірчення зразки прямогонних дизельних фракцій було розігнано на окремі вузькі фракції: фр. 160-320 °С ШДФ1 ($S_t = 0,164$ % мас.); фр. > 320 °С ШДФ1 ($S_t = 0,671$ % мас.); фр. 158-280 °С ШДФ2 ($S_t = 0,151$ % мас.); фр. > 280 °С ШДФ2 ($S_t = 0,558$ % мас.); фр. 165-280 °С ШДФ3 ($S_t = 0,323$ % мас.); фр. 280-350 °С ШДФ3 ($S_t = 0,869$ % мас.); фр. 165-350 °С ШДФ3 ($S_t = 0,572$ % мас.); фр. > 280 °С ШДФ3 ($S_t = 0,980$ % мас.).

Дослідження процесу знесірчення твердих палив здійснювали з використанням таких зразків вугілля: буре (Б, Морозівське родовище, вміст загальної сірки – $S_t^d = 4,28$ % мас., вміст піритної сірки – $S_p^d = 2,10$ % мас.), довгополум'яне (Д, шахта “Бужанська”, $S_t^d = 3,98$ % мас., $S_p^d = 2,34$ % мас.); газове (Г1, шахта “Червоноградська”, $S_t^d = 7,95$ % мас., $S_p^d = 7,20$ % мас.); газове (Г2, шахта “Зарічна”, $S_t^d = 7,18$ % мас., $S_p^d = 6,05$ % мас.); жирне (Ж1, ЦЗФ “Самсоновська”, $S_t^d = 3,68$ % мас., $S_p^d = 2,35$ % мас.); жирне (Ж2, шахта “Лісова”, $S_t^d = 6,97$ % мас., $S_p^d = 4,50$ % мас.); жирне (Ж3, ЦЗФ “Самсоновська”, $S_t^d = 2,98$ % мас., $S_p^d = 1,29$ % мас.); жирне (Ж4, шахта “Лісова”, $S_t^d = 7,09$ % мас., $S_p^d = 4,09$ % мас.); коксівне (К, шахта “Щегловка Глубокая”, $S_t^d = 2,74$ % мас., $S_p^d = 1,13$ % мас.); піснувате спікливе (ПС, шахта “Калініна”, $S_t^d = 3,41$ % мас., $S_p^d = 1,37$ % мас.); пісне (П, шахта “Східна”, $S_t^d = 4,48$ % мас., $S_p^d = 3,81$ % мас.); антрацит (А1, ГЗФ “Ровеньковська”, $S_t^d = 2,85$ % мас., $S_p^d = 1,41$ % мас.); антрацит (А2, шахта №2 “Луганська”, $S_t^d = 3,07$ % мас., $S_p^d = 1,94$ % мас.); рядове (Р, Добротвірська ТЕС, $S_t^d = 1,92$ % мас., $S_p^d = 1,52$ % мас.).

Окиснення газових і дизельних фракцій проводили повітрям на укрупненій лабораторній установці, головним апаратом якої був реактор барботажного типу, при підвищених температурах і тисках за наявності води. Після проведення окиснення відокремлювали водну фазу та утворені тверді продукти (тверда фаза оксидату, ТФО). З отриманої рідкої фази оксидату (РФО) перегонкою, адсорбцією або їхньою комбінацією вилучали концентрат рідких продуктів окиснення (КРПО). Головними показниками, що визначалися в одержаному очищеному паливі (дистилят або десорбат), були вміст загальної сірки і фактичних смол (ФС), кислотність. Перший показник використовувався для розрахунку ступеня вилучення сірки, два останніх – характеризували побічний (небажаний) процес – інтенсивність окиснення вуглеводневого середовища. Ступінь вилучення сірки (СВС) визначався як відношення зміни вмісту сірки у сировині після процесу до початкового вмісту сірки у вихідній сировині.

Процес оксидаційного знесірчення вугілля проводили на лабораторній установці, основним апаратом якої був реактор ідеального перемішування (з киплячим шаром), внаслідок перетворення сірки, що міститься у сировині, першочергово, піритної, під дією оксиданту (паро-повітряна суміш) в умовах близьких до ізотермічних. На основі зважувань сировини та отриманих продуктів, заміру кількості газів знесірчення й їх якісного аналізу, технічного аналізу вугілля та визначення вмісту в ньому сірки і різних її форм, складали матеріальні баланси процесу та визначали основні показники його ефективності:

- за формулою (1) – ступінь перетворення сірки загальної або піритної (СПСЗ і СПСП, відповідно), який характеризує кількість сірки, що перетворилася у газоподібні сірковмісні продукти і не попаде у докільця під час подальшого спалювання знесірченого вугілля, %;
- за формулою (2) – ступінь вилучення сірки піритної (СВСП), який характеризує співвідношення між швидкостями реакцій перетворення піритної сірки з отриманням газоподібних продуктів та реакціями перетворення органічної маси вугілля (ОМВ), %;
- за формулою (3) – коефіцієнт ефективності використання кисню ($K_{\text{евк}}$), який характеризує розподіл кисню між основною (перетворення сірки кам'яного вугілля з одержанням SO_2) та побічними реакціями (утворення CO та CO_2);
- за формулою (4) – ступінь перетворення ОМВ (СПОМВ), %.

$$\text{СПС}(З, П) = \frac{S_{x0}^a \cdot 100 - S_x^a \cdot x_c}{S_{x0}^a}; \quad (1) \quad \text{СВСП} = \frac{S_{p0}^d - S_p^d}{S_{p0}^d} \cdot 100; \quad (2) \quad K_{\text{евк}} = \frac{x'_{\text{SO}_2} \cdot M_{\text{O}_2}}{x'_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{O}_2} + x'_{\text{CO}} \cdot M_{\text{O}}}; \quad (3)$$

$$\text{СПОМВ} = \frac{V_{\text{ГЗ}}}{22,4 \cdot m_{\text{гыз.}}} \cdot (x'_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{CH}_4} + x'_{\text{C}_2-\text{C}_3} \cdot M_{\text{C}_2-\text{C}_3} + x'_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{C}} + x'_{\text{CO}} \cdot M_{\text{C}}) + x'_{\text{см.}}, \quad (4)$$

де S_{x0}^a – вміст загальної або піритної сірки у вихідному вугіллі на аналітичну пробу, % мас.; S_x^a – вміст загальної або піритної сірки у знесірченому вугіллі на аналітичну пробу, % мас.; x_c – вихід знесірченого вугілля, % мас.; S_{p0}^d – вміст піритної сірки у вихідному вугіллі на суху пробу, % мас.; S_p^d – вміст піритної сірки у знесірченому вугіллі на суху пробу, % мас.; x'_{SO_2} , x'_{CO_2} , x'_{CO} , x'_{CH_4} , $x'_{\text{C}_2-\text{C}_3}$ – концентрації

відповідних компонентів у газах знесірчення (ГЗ), % об.; $M_{O_2}, M_O, M_{CH_4}, M_{C_2-C_3}, M_C$ – відповідні молекулярні маси; $V_{ГЗ}$ – об'єм ГЗ, м³; $m_{вуг.}$ – маса вихідного вугілля, кг; $x'_{см.}$ – вихід смоли, % мас. на сировину.

Збагачення вугілля здійснювали на лабораторній моделі імпульсної флотаційної машини типу ФЛ-1.5.

Всі види сировини, напівфабрикати та продукти аналізували згідно з нормативними документами та відповідно до спеціальних хімічних методів якісного аналізу. Окрім того, аналіз складу ГЗ здійснювали адсорбційною хроматографією; вміст окремих груп у продуктах процесу очищення рідких палив – ІЧ-спектроскопією; теплоту згоряння – на калориметрі LECO AC-350; термоліз – на дериватографі Q – 1500 D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; розмір і характер розподілу неорганічної частини (у т. ч. FeS₂) у вугіллі – сканувальним електронним мікроскопом ZEISS EVO 40XVP з системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy; склад неорганічної частини вугілля – спектроскопією Месбауера; мастильні властивості – на чотирикульковій машині та апараті HFRR.

У третьому розділі здійснено вибір умов проведення (тиску, типу сировини і способу вилучення продуктів окиснення з оксидату, доцільності використання механічного перемішування) процесу оксидативного очищення газових і дизельних нафтових фракцій та описано його основні закономірності.

Вивчення впливу тиску на процес показало, що його необхідно проводити за умов, які забезпечують перебування сировини і води у рідкому стані, оскільки під час здійснення оксидативного очищення у паро-газовій фазі СВС становить лише 13 % (умови процесу: сировина – фр. > 320 °С ШДФ1; 180 °С; 0,5-1,0 МПа; тривалість – 30 хв.; об'ємна швидкість подачі оксиданту (ОШП), що розраховувалася як відношення витрати повітря, м³/хв, до об'єму сировини, м³, – 1,65 хв⁻¹; вода:сировина, об. – 1:1).

За тисків 2,5 МПа і вище частка сировини, яка перебуває у паровому стані під час здійснення процесу її оксидативного очищення, не перевищує 4 % мас. За умов перебування сировини та води у рідкій фазі інтенсифікуються реакції окиснення як сірки, так і вуглеводневої частини. За тисків 2,5-3,0 МПа СВС становлять 38-48 %. Збільшення тиску від 3,0 МПа до 4,0 МПа на ступінь вилучення сірки фактично не впливає: при 4,0 МПа СВС становить 49 %. У рідкій фазі окиснення вуглеводневої частини відбувається глибше і селективніше, порівняно з газофазним окисненням за низьких тисків (0,5-1,0 МПа): зменшується кількість проміжних продуктів ущільнення та окиснення (КРПО, ФС), а вихід кінцевих (ТФО) – зростає. Ще однією причиною отримання кращих результатів при проведенні процесу в рідкій фазі за наявності води є інгібування водою реакцій окиснення вуглеводнів внаслідок часткової зміни хімізму окиснення, яку описано нижче.

Дослідження гідродинамічних параметрів потоків показали, що за лінійних швидкостей руху оксиданту (ЛШРО) понад 0,0015-0,0026 м/с (ЛШРО розрахована за нормальних умов на порожній переріз реактора) і температур 180-190 °С процес окиснення сірчистих сполук прямогонних середньодистильтних нафтових фракцій відбувається у кінетичній області без механічного перемішування. При цьому фіктивна тривалість контакту ($\tau_{ф}$) між сировиною та повітрям повинна бути не

меншою, ніж 28-35 с ($\tau_{\text{ф}}$ розраховували як відношення висоти шару сировини, м, до ЛШРО, м/с). Наявність механічного перемішування реакційного середовища інтенсифікує лише небажані реакції окиснення вуглеводневого середовища. Виходячи з наведеного вище, подальші дослідження процесу ОО рідких палив здійснювали за умов, що забезпечують перебіг реакцій окиснення сірки у кінетичній області без механічного перемішування та наявності рідкого середовища.

Порівняння ефективності знесірчення різних типів сировини (умови процесу: 180 °С; 30 хв.; ОШП – 1,65 хв⁻¹; без води), які відрізнялися вмістом сірки та фракційним складом, дало змогу встановити, що за зростання вмісту сірки у вихідній сировині та «розширенні» фракційного складу СВС зменшується: при використанні гідрогенізатору він становив 85,45 %; ПГФ1 – 50,99 %; фр. > 320 °С ШДФ1 – 41,28 %; ШДФ1 – 32,40 %; фр. 165-280 °С ШДФ3 – 45,82 %; фр. 280-350 °С ШДФ3 – 24,74 %; ШДФ3 – 9,99 %. Така ж тенденція спостерігається і при проведенні знесірчення за наявності води (вода:сировина, об. – 1:1): СВС при використанні ПГФ1, фр. > 320 °С ШДФ1, ШДФ1, ШДФ2, фр. 280-350 °С ШДФ3 та ШДФ3 становили, відповідно, 50,99; 37,70; 32,00; 17,61; 25,20; 13,56 %.

Процес знесірчення рідких палив, фактично, складається з двох стадій – окиснення та вилучення продуктів окиснення. У вищенаведених дослідах для відділення від вуглеводнів КРПО використовували перегонку. Тому порівняно негативні результати у випадку використання «важкої» високосірчистої сировини і широких дизельних фракцій пояснюються наступною причиною: зі збільшенням температури кипіння фракцій зменшується різниця між температурами випаровування вихідних сірчистих речовин та їхніх окиснених аналогів. У високосірчистій, порівняно «важкій» сировині, міститься багато аренових сполук, які мають схожі фізико-хімічні властивості з сірчистими речовинами, тому можуть окиснюватися разом ними. Вказані чинники та розширення фракційного складу можуть утруднювати виділення продуктів окиснення перегонкою.

Така гіпотеза підтверджується ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Порівняння інтенсивності піків рідкої фази оксидату, одержаної внаслідок окиснення фр. 280-350 °С ШДФ3, з ІЧ-спектрами модельних сумішей з відомим вмістом сульфонових та сульфоксидних груп, дає змогу стверджувати, що за умов досліджень понад 95 % всіх сірчистих сполук перетворюються у сірко-кисневмісні речовини. Можна також стверджувати, що під час процесу окиснюються практично всі типи сіркоорганічних сполук, оскільки кількість конденсованої (тіофенової та тіофанової) сірки, яка, згідно літературних джерел, є найменш схильною до окиснення, у вихідній сировині становить 40,23 % від загальної сірки.

Для встановлення можливості більш повного вилучення з оксидату продуктів окиснення сірчистих сполук було здійснено порівняння двох способів відокремлення КРПО від оксидату (див. табл. 1).

Встановлено, що адсорбційне вилучення продуктів окиснення з РФО є ефективнішим та селективнішим, аніж перегонка: досягаються більші СВС; у очищеному паливі зменшується кількість проміжних продуктів окиснення та ущільнення (ФС та кислоти); цілком логічно зростає вихід палива і зменшується кількість КРПО. Для ефективного вилучення продуктів окиснення сірчистих сполук у випадку використання «важкої» високосірчистої сировини (наприклад, фр. 280-

350 °С ШДФЗ) необхідно застосовувати комбінацію перегонки та адсорбції.

Таблиця 1

Вплив способу розділення РФО на процес ОО дизельних і газових фракцій

Умови окиснення ПГФ: 190 °С; 23 хв., ОШП – 1,163 хв⁻¹. Дизельних фракцій: 180 °С; 30 хв., ОШП – 1,650 хв⁻¹.

Сировина	Спосіб виділення КРПО	Вихід, % мас. на сировину		Характеристика очищеного палива		СВС, %
		очищеного палива	КРПО	ФС, мг на 100см ³	Кислотність, мг КОН на 100 см ³	
Окиснення проводилося за наявності води						
ПГФ1 ¹	Перегонка і адсорбційне доочищення	96,81	2,84	2,2	0,6	62,91
ПГФ1 ¹	Перегонка	96,95	2,70	3,0	20,0	49,67
ПГФ2 ¹	Перегонка і адсорбційне доочищення	96,66	2,97	2,3	0,6	63,59
ПГФ2 ¹	Перегонка	96,81	2,82	3,1	18,4	53,80
ПГФ3 ¹	Адсорбція	96,73	2,58	1,2	0,2	81,48
ПГФ3 ¹	Перегонка	95,25	4,06	3,5	18,5	29,85
ШДФЗ ²	Адсорбція	95,70	2,81	7,0	0,8	20,12
ШДФЗ ²	Перегонка	87,37	11,14	9,3	4,8	13,56
Окиснення проводилося без води						
Фр. 280-350 °С ШДФЗ	Перегонка, адсорбція, перегонка	88,99	8,23	19	5,5	66,86
Фр. 280-350 °С ШДФЗ	Адсорбція	93,37	3,85	38	2,4	26,24
Фр. 280-350 °С ШДФЗ	Перегонка	91,94	5,28	41	10,5	24,74
Гідрогенізат	Адсорбція	95,93	2,49	8,3	3,0	92,73
Гідрогенізат	Перегонка	95,24	3,18	11,0	2,1	85,45

¹Об'ємне співвідношення вода:сировина – 1:5. ²Об'ємне співвідношення вода:сировина – 1:1.

Подальше вивчення впливу основних чинників на процес (температура, тривалість, співвідношення оксидант : сировина) здійснювали за вибраних умов процесу на основі двох діаметрально протилежних видів сировини: ПГФ1, під час застосування якої отримувалися одні з найбільших ступенів вилучення сірки, та сировини, яка найважче піддається очищенню (вузькі фракції ШДФЗ). При цьому (для спрощення методики проведення процесу) КРПО вилучали перегонкою. Дані табл. 1 та аналіз літератури дають змогу стверджувати, що наявність води у реакційному середовищі інгібує окиснення вуглеводнів, тому ще одним чинником, вплив якого на процес описано нижче, було співвідношення вода:сировина.

Дослідження впливу температури (див. табл. 2) довели, що за умов експериментів максимальний СВС припадає на 220 °С. За подальшого зростання температури СВС практично не змінюється (у випадку застосування ПГФ1) або починає незначно зменшуватися (під час використання дизельних фракцій). Тому,

для одержання максимального ступеня вилучення сірки при мінімально можливій глибині окиснення вуглеводневого середовища, оптимальним можна вважати проміжок 180-220 °С.

Таблиця 2

Вплив температури на процес ОО дизельних і газових фракцій

Умови окиснення ПГФ1: 20 хв.; ОШП – 2,160 хв⁻¹; вода:сировина, об. – 1:1,5. Фр. 165-280 °С та 280-350 °С ШДФ3: 30 хв.; ОШП – 1,650 хв⁻¹; вода:сировина, об. –1:10 (фр. 165-280 °С) та 0:1 (фр. 165-280 °С).

Т, °С	Вихід, % мас. на сировину			Характеристика очищеного палива		СВС, %
	твердої фази оксидату	очищеного палива (дистиляту)	КРПО (кубового залишку)	ФС, мг на 100 см ³	Кислотність, мг КОН на 100 см ³	
ПГФ1						
160	0,00	96,05	3,41	0,0	1,0	27,15
180	0,05	94,18	3,32	0,4	6,5	45,70
190	0,09	94,35	3,27	1,8	19,4	52,32
200	0,09	93,76	3,66	1,7	24,3	65,56
220	0,17	94,19	3,99	2,5	42,1	74,83
240	0,31	94,02	4,14	6,2	54,6	76,82
Фр. 165-280 °С ШДФ3						
160	0,12	95,47	3,43	5,5	0,9	44,27
180	0,44	95,11	3,53	5,1	1,4	50,46
200	0,45	93,49	3,78	5,7	1,2	59,75
220	0,48	94,38	3,90	20	4,7	62,85
240	0,89	94,45	4,03	22	9,5	59,75
260	1,08	94,33	4,18	27	13,7	56,66
Фр. 280-350 °С ШДФ3						
160	1,58	94,26	4,13	26	4,2	14,61
180	2,39	91,94	5,28	41	10,5	24,74
200	2,71	90,56	5,37	42	23,7	29,69
220	3,08	89,84	5,53	48	44,2	33,49
240	3,59	89,76	5,73	64	77,3	26,12

Дослідження із встановлення вливу води на процес ОО нафтових фракцій доводять, що її наявність у реакційному середовищі інгібує реакції окиснення вуглеводнів: зменшуються виходи продуктів окиснення (ТФО та КРПО), вміст ФС та кислотність очищеного палива (див. табл. 3). У разі великих співвідношень вода : сировина виходи дистиляту починають зменшуватися внаслідок втрат вуглеводнів з парою води та розчинення у водній фазі продуктів окиснення.

Водночас, невеликі порції води практично не впливають на швидкість окиснення сірчистих сполук: СВС у випадку додавання перших порцій води, навіть, дещо зростає. Пояснюється це, першочергово, зменшенням інтенсивності окиснення вуглеводневого середовища, що сприяє зростанню глибини і селективності вилучення з рідкої фази оксидату продуктів окиснення сірчистих сполук. Подальше збільшення кількості води спричиняє незначне інгібування швидкості перетворення сірчистих сполук. Чим менший вміст сірки у вихідній сировині, тим при більших співвідношеннях вода : сировина можна здійснювати процес: для ПГФ1 (вміст сірки

у сировині – 0,151 % мас.) максимальний СВС припадає на співвідношення вода : сировина рівне 1,5 : 1; для фр. 165-280 °С (вміст сірки – 0,323 % мас.) – на 1 : 5; для фр. 280-350 °С (вміст сірки – 0,869 % мас.) – на 1 : 10.

Враховуючи те, що збільшення кількості води призводитиме до зменшення продуктивності реактора за сировиною або збільшення його розмірів, оптимальним об'ємним співвідношенням вода : сировина слід вважати 1:10 – 1:2,5.

Згідно з існуючими уявленнями про рідкофазне окиснення вуглеводнів, яке відбувається за радикально-ланцюговим механізмом через стадію утворення пероксидів, вода (за певних умов) може здійснювати гальмівну дію цього процесу внаслідок утворення комплексів з пероксидами або вуглеводневими радикалами. Окрім того, у кислому середовищі реакції окиснення вуглеводнів можуть проходити за йонним механізмом з утворення спиртів і фенолів, яке можна описати на прикладі ізопропілбензолу (див. схему, що подана на рис. 1).

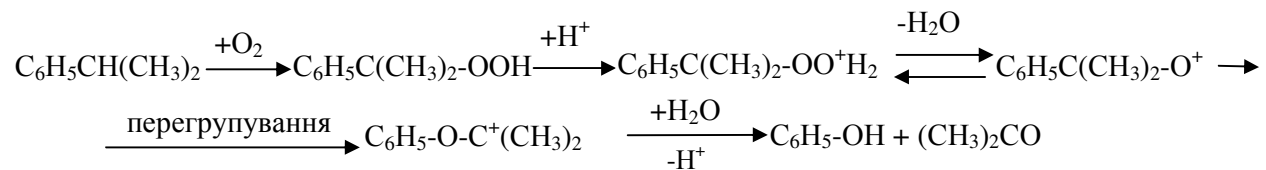


Рис. 1. Схема окиснення ізопропілбензолу в кислому середовищі

Аналіз ІЧ-спектру дистилляту, отриманого з ПГФ1 за наявності води (див. рис. 2), підтверджує наявність фенолу, його похідних або третинних спиртів – присутні помітні піки при 4030, 3910, 3860, 3720, 3660 і близько 3550 cm^{-1} . Відносні висоти піків в цих же областях дистилляту, отриманого без води, значно менші (деякі піки взагалі відсутні).

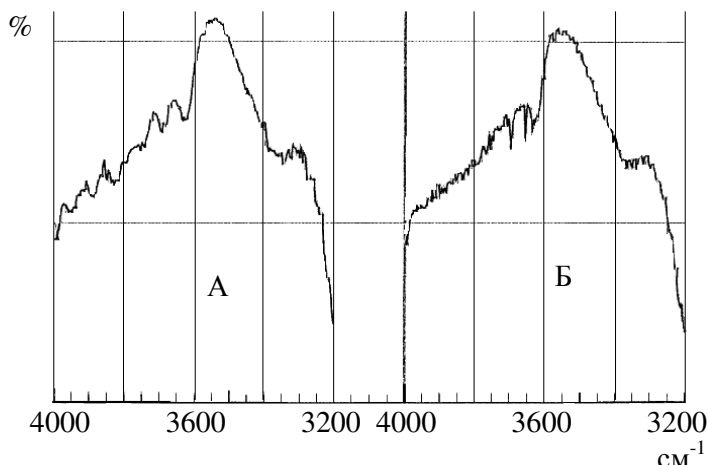


Рис. 2. ІЧ-спектри очищених палив (дистиллятів), отриманих з ПГФ1: А – за співвідношення вода : сировина, об. – 1:10; Б – без води.

Отже, додавання у реакційне середовище води призведе до розчинення у ній продуктів окиснення вуглеводнів, що сприятиме зменшенню кількості цих продуктів окиснення в оксидаті, а згодом, і в дистиляті. Утворення кислого середовища (рН води змінюється в ході процесу від 6 до 2) буде спричинювати часткову зміну механізму і хімізму окиснення вуглеводнів та одержання фенолів і третинних спиртів, наявність яких навіть у невеликих кількостях (0,0005 - 0,1 % мас.) суттєво гальмує

швидкість утворення пероксидів.

Встановлено (див. табл. 4), що зростання тривалості процесу призводить до зменшення виходу очищеного палива. Відбувається це як через збільшення кількості сировини, яка втрачається з паром води та повітрям, так і внаслідок зростання глибини окиснення і ущільнення палив (збільшуються кількості ТФ та КРПО). Цілком логічно за зростання часу окиснення відбувається збільшення

кількості продуктів, що схильні до подальших реакцій конденсації (ФС), та кислот.

Таблиця 3

Вплив співвідношення вода : сировина на процес ОО дизельних і газових фракцій

Умови окиснення ПГФ1: 200 °С; 20 хв.; ОШП – 2,160 хв⁻¹. Фр. 165-280 °С та 280-350 °С ШДФ3: 180 °С; 30 хв.; ОШП – 1,650 хв⁻¹.

Вода : сировина, об.	Вихід, % мас. на сировину			Характеристика очищеного палива		СВС, %
	твердої фази оксидагу	очищеного палива (дистиляту)	КРПО (кубового залишку)	ФС, мг на 100 см ³	Кислотність, мг КОН на 100 см ³	
ПГФ1						
0 : 1	2,42	92,77	3,45	3,8	75,2	60,93
1 : 10	0,10	94,24	3,93	2,0	33,8	61,59
1 : 5	0,10	94,84	4,02	2,0	29,5	62,25
1 : 2	0,09	94,23	3,81	1,8	26,1	64,90
1 : 1	0,02	93,29	3,56	1,5	22,4	66,23
1,5 : 1	0,02	92,75	3,50	1,0	20,9	66,89
2 : 1	0,02	92,61	3,45	1,0	18,4	65,56
Фр. 165-280 °С ШДФ3						
0:1	1,61	92,90	4,15	6,3	5,4	45,82
1:10	0,44	95,11	3,53	5,1	1,4	50,46
1:5	0,21	95,02	3,21	4,5	1,1	52,32
1:2,5	0,13	94,81	2,91	5,0	1,0	42,11
Фр. 280-350 °С ШДФ3						
0:1	2,39	91,94	5,28	41	10,5	24,74
1:10	0,64	93,38	5,15	26	7,3	29,00
1:5	0,28	93,77	4,88	27	5,1	28,88
1:2,5	0,23	93,64	4,57	22	4,9	28,08
1:1	0,21	93,57	4,44	20	4,1	25,20

Збільшення тривалості від 5 до 20-30 хв. зумовлює зростання ступеня вилучення сірки. Подальше збільшення тривалості призводить лише до зменшення виходу палива та зростання глибини його окиснення. Надалі ступінь вилучення сірки або практично не змінюється (у випадку використання ПГФ1), або й навіть зменшується (для дизельних фракцій), якщо процес триває понад 20-30 хв. Тому для одержання максимальних СВС при мінімально можливому окисненні вуглеводневого середовища за умов досліджень оптимальною тривалістю процесу слід вважати 10-30 хв.

Вивчення впливу на процес співвідношення оксидант : сировина (див. табл. 5) дає змогу стверджувати, що здійснення нагрівання сировини без подачі повітря (ОШПО = 0 хв⁻¹) спричиняє незначне зменшення кількостей сірки у очищеному паливі. Це відбувається тому, що деяка кількість сірчистих сполук внаслідок термічного оброблення та окиснення розчиненим у сировині киснем бере участь у реакціях ущільнення та під час розділення оксидагу переходить у ТФО і КРПО.

Проведення процесу за використання повітря та збільшення його кількості призводять зменшення виходу очищеного палива. Відбувається це внаслідок збільшення втрат сировини з відпрацьованими газами, а також (до певної межі)

через утворення більшої кількості продуктів окиснення і ущільнення (ТФО і КРПО).

Таблиця 4

Вплив тривалості на процес ОО дизельних і газових фракцій

Умови окиснення ПГФ1: 200 °С; ОШП – 2,160 хв⁻¹; вода:сировина, об. –1:5. Фр. 165-280 °С та 280-350 °С ШДФЗ: 180 °С; ОШП – 1,650 хв⁻¹; вода:сировина, об. –1:10.

Тривалість, хв.	Вихід, % мас. на сировину			Характеристика очищеного палива		СВС, %
	твердої фази оксидату	очищеного палива (дистиляту)	КРПО (кубового залишку)	ФС, мг на 100 см ³	Кислотність, мг КОН на 100 см ³	
ПГФ1						
5	0,04	96,18	3,55	1,8	7,2	27,15
10	0,02	95,43	3,89	2,0	9,4	39,07
20	0,10	94,84	4,02	2,0	29,5	62,25
30	0,15	94,21	4,60	3,0	31,0	64,90
60	0,33	93,65	5,13	2,0	67,1	66,89
Фр. 165-280 °С ШДФЗ						
5	0,02	97,01	2,23	3,9	1,1	28,48
10	0,17	96,29	2,36	4,2	1,2	32,20
20	0,21	96,37	2,58	6,0	2,1	54,80
30	0,44	95,11	3,53	5,1	1,4	50,46
60	0,67	93,95	3,46	14	4,4	39,63
Фр. 280-350 °С ШДФЗ						
5	0,34	94,19	4,62	13	7,5	24,97
10	0,41	94,02	4,69	13	6,9	28,88
20	0,55	93,45	5,14	15	8,6	30,96
30	0,64	93,38	5,15	26	7,3	29,00
60	1,34	90,99	6,28	27	17,6	25,78

У випадку окиснення дизельних фракцій за великих кількостей оксиданту (понад 4,82-25,50 хв⁻¹) практично не змінюється вихід твердої фази, а кількість КРПО, вміст ФС та кислотність можуть навіть зменшуватися. Це пояснюється тим, що за зростання ОШПО зменшується тривалість контакту між бульбашками окисника та сировиною. Крім цього, зростає лінійна швидкість руху оксиданту, а це, своєю чергою, збільшує розміри бульбашок повітря аж до появи його струменевого руху. Останнє призводить до зменшення площі контакту повітря:сировина. Тому у разі надто великих значень ОШПО, внаслідок зменшення часу та площі контакту повітря з сировиною, відбувається зменшення інтенсивності окиснення вуглеводнів.

Зростання витрати повітря позитивно впливає на процес вилучення сірки (СВС зростає) тільки до значень 1,65-5,0 хв⁻¹ для дизельних фракцій та 3,32-4,82 хв⁻¹ для ПГФ1. Тому, за умов досліджень, оптимальними для дизельних фракцій можна вважати значення ОШПО близько 1,65 хв⁻¹; для ПГФ1 – 1,08-3,32 хв⁻¹.

Необхідно зазначити, що надмірне окиснення сировини, яке має місце за здійснення процесу при занадто високих температурах (понад 220-240 °С), тривалостях (понад 20-30 хв.) та ОШПО (понад 1,65-4,8 хв⁻¹) може призводити не тільки до погіршення якості очищеного продукту, але й до зменшення СВС. Пояснюється це тим, що наявність у оксидаті більшої кількості окиснених та

ущільнених сполук зменшує вибірковість (стосовно сірчистих речовин) процесу розділення. У разі підвищення значень температури, тривалості процесу та ОШПО також втрачається з відпрацьованим повітрям більша кількість легкокиплячих малосірчистих фракцій. Все вищенаведене, своєю чергою, призводить до зростання кількості сірчистих сполук, що залишаються у дистилаті (СВС – зменшується).

Таблиця 5

Вплив ОШПО на процес ОО дизельних і газових фракцій

Умови окиснення ПГФ1: 200 °С; 320 хв.; вода:сировина, об. –1:5. Фр. 165-280 °С ШДФ3: 200 °С; 20 хв.; вода:сировина, об. –1:10. Фр. 280-350 °С ШДФ3: 180 °С; 30 хв.; вода:сировина, об. –1:10.

ОШПО, хв ⁻¹	Вихід, % мас. на сировину			Характеристика очищеного палива		СВС, %
	твердої фази оксидату	очищеного палива (дистилату)	КРПО (кубового залишку)	ФС, мг на 100 см ³	Кислотність, мг КОН на 100 см ³	
ПГФ1						
0	0,02	96,04	3,78	1,0	2,0	23,84
1,08	0,06	95,49	3,87	3,1	19,3	56,29
1,33	0,10	95,13	4,31	2,6	26,0	60,26
2,16	0,10	94,84	4,02	2,0	29,5	62,25
2,74	0,11	94,67	3,98	2,0	33,8	64,90
3,32	0,24	94,08	4,13	2,0	58,1	68,21
4,82	0,31	93,11	4,26	1,0	62,6	69,54
14,46	0,32	92,14	4,38	0,9	54,3	67,55
Фр. 165-280 °С ШДФ3						
0	0,07	97,89	1,35	2,0	1,2	16,41
0,825	0,17	97,29	1,79	4,7	1,3	44,27
1,65	0,32	95,68	3,22	4,0	2,2	56,66
5,00	0,64	94,17	3,24	7,2	3,1	53,56
8,625	0,87	93,32	3,37	10,2	7,5	50,46
25,50	0,84	93,08	2,45	21,2	10,4	47,37
37,00	0,88	92,84	2,79	14,7	6,2	34,98
Фр. 280-350 °С ШДФ3						
0	0,11	97,01	2,18	13	5,7	7,94
0,825	0,32	93,87	5,02	18	6,4	18,30
1,65	0,64	93,38	5,15	26	7,3	29,00
5,00	0,75	90,27	7,15	46	14,8	22,90
8,625	0,81	89,62	7,83	54	16,2	10,24
25,50	1,07	85,69	11,76	79	23,0	5,64
37,00	1,59	85,51	10,88	63	19,5	9,09

У четвертому розділі описано дослідження, спрямовані на вибір сировини та умов проведення процесу ОЗ твердих палив, і подано його основні закономірності.

Здійснення флотажного збагачення та оксидажного знесірчення вугілля Д, Г1, Г2, Ж4, П у різній послідовності дає змогу стверджувати, що збагачене вугілля знесірчується практично так само ефективно, як і вихідне. Знесірчене і вихідне вугілля збагачуються також однаково ефективно. На основі мікрофотографій та рентгено-емісійного аналізу вугілля Г2 та Ж4 встановлено, що розміри неорганічної

частини, в т.ч. піриту, у вугіллі Г2 – крупнокристалічні, Ж4 – дрібнокристалічні. Доведено, що незалежно від розмірів крапель FeS₂ в органічну масу вугілля досягається ступенів вилучення піритної сірки понад 80 %. Все вищенаведене дає змогу стверджувати, що оксидаційне знесірчення вугілля можна здійснювати як до, так і після збагачення. Розміри частинок піриту на розроблюваний процес впливають неістотно.

Відомо, що внутрішня поверхня вугілля у декілька разів перевищує зовнішню. Тому основна маса піриту, який реагує з оксидантом, розташована в об'ємі вугілля. За таких умов загальна швидкість гетерофазного процесу між твердим (вугілля) та газоподібним (паро-повітряна суміш, ППС) тілами може визначатися швидкістю дифузії оксиданту до поверхні зерен (зовнішньодифузійна область), швидкістю дифузії газів у порах вугілля (внутрішньодифузійна область), швидкістю реакції (кінетична область). Чинниками, за допомогою яких можна збільшувати загальну швидкість процесу, що відбувається у зовнішньодифузійній області, є ЛШРО і розміри зерен вугілля, а у внутрішньодифузійній – розмір частинок сировини. Встановлення значень параметрів, що забезпечують перебіг реакцій піриту та ОМВ з ППС у кінетичній області, здійснювали за прогнозованої оптимальної температури (425 °С). Результати досліджень та розраховані на їхній основі параметри киплячого шару і масопереносу оксиданту подано у табл. 6.

Таблиця 6

Залежність стадій процесу від параметрів киплячого шару та критеріїв масопереносу

Стадія	Вугілля	ЛШРО, м/с	Фракція, мм	Порізність шару, ε	Sh ²	β ³ , м/с
Перехідна область реакцій ¹ перетворення сірки (зовнішньодифузійна-кінетична)	Б	0,0125	0,10-0,25	0,6141	0,0010	0,0008
	Ж2	0,040	0,10-0,25	0,7068	0,0027	0,0021
	П	0,025	0,10-0,25	0,6182	0,0020	0,0015
Перехідна область реакцій ¹ перетворення ОМВ (зовнішньодифузійна-кінетична)	Б	0,100	0,10-0,25	0,9525	0,0051	0,0042
	Ж2	0,090	0,10-0,25	0,8391	0,0052	0,0040
	П	0,095	0,10-0,25	0,8197	0,0056	0,0043
Перехідна область реакцій ¹ перетворення сірки (кінетична-внутрішньодифузійна)	Б	0,025	0,50-0,75	0,3980	0,0117	0,0025
	Ж2	0,052	0,315-0,50	0,5081	0,0124	0,0038
	П	0,025	0,315-0,50	0,4218	0,0072	0,0022

¹Реакції, у яких бере участь газоподібний реагент. ²Критерій Шервуда (дифузійний критерій Нуссельта) розраховували за формулою: $Sh = 0,01 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re / \epsilon$, де Sc і Re – відповідно, критерії Шмідта (дифузійний критерій Прандтля) і Рейнольдса, які розраховували за стандартними методиками. ³Коефіцієнт масообміну (масопереносу) на одиницю зовнішньої поверхні контакту фаз розраховували за формулою: $\beta = Sh \cdot D / d$, де D – коефіцієнт дифузії газової фази, м²/с, який приймали згідно довідкових даних; d – середній розмір зерна вугілля, м.

Отже, одержані результати дають змогу стверджувати, що для досягнення перебігу реакцій перетворення піритної сірки, в яких бере участь газоподібний реагент, у кінетичній області чинники процесу повинні становити:

- для бурого вугілля: ЛШРО – понад 0,0125-0,025 м/с за розмірів зерен до 0,75 мм;
- для вугілля П: ЛШРО – понад 0,025 м/с, розмір зерен – до 0,50 мм;
- для вугілля Ж2: ЛШРО – понад 0,040-0,052 м/с, розмірів зерен – до 0,50 мм.

Для того, щоб реакції FeS₂ з паро-повітряною сумішшю не лімітувалися зовнішньодифузійними процесами, при використанні кам'яного вугілля критерій

Шервуда повинен бути не меншим від 0,002-0,003, коефіцієнт масообміну – більший від 0,0015-0,0021 м/с. Для бурого вугілля реакції перетворення сірчистих сполук за участю оксиданту починають відбуватися у кінетичній області за значень цих параметрів у 2-3 менших. Також розміри зерен та ЛШРО повинні забезпечувати порізність киплячого шару понад 0,6.

У випадку виникнення необхідності збільшення інтенсивності перетворення ОМВ (з метою зростання температури у реакторі, збільшення виходу смоли розкладу тощо) доцільно змінювати параметри процесу до рівня, коли $Sh = 0,005-0,0055$; $\beta \approx 0,004$ м/с. При цьому порізність наближається до максимально можливих значень (0,8-0,95).

Зростання інтенсивності зовнішнього переносу газоподібного реагенту внаслідок збільшення розмірів зерна вугілля спричинює перехід у внутрішньодифузійну область, який відбувається при значеннях порізності, що відповідають початку утворення киплячого шару (0,4-0,5).

Подальше вивчення впливу основних чинників (температура; кратність витрати оксиданту (КВО), що розраховувалася як відношення витрати оксиданту, м³/год, до маси сировини, кг; склад оксиданту; тривалість) на процес ОЗ вугілля здійснювали за вищевказаних умов, що забезпечують перебіг реакцій перетворення сірки, першочергово піритної, у кінетичній області. Процес вивчався з використанням фр. 0,1-0,25 мм, оскільки такі розміри вугілля є близькими до оптимальних для подальшого його спалювання на ТЕС. Знесірчення кам'яного вугілля здійснювали паро-повітряною сумішшю. Під час знесірчення бурого вугілля використовували повітря, оскільки його вологість становила 12-14 % мас.

Зі збільшенням температури до 425 °С ступені вилучення і перетворення сірки та вміст у ГЗ продуктів її перетворення зростають (див. рис. 3, 4). Сірка бурого вугілля перетворюється у H₂S, кам'яного, в основному, – у SO₂. За температур понад 425-450 °С СВСП та СПСЗ практично не змінюються (вугілля Б і П) або й починають зменшуватися (вугілля Ж2). Підвищення температури призводить до інтенсифікації реакцій газифікації ОМВ: зменшується вихід вугілля, зростає СПОМВ (див. рис. 5). До 400-425 °С зростання температури більше сприяє інтенсифікації реакцій перетворення сірки, аніж реакціям перетворення ОМВ: залежність $K_{\text{свк}}$ від температури проходить через максимум, який припадає саме на цей проміжок (див. рис. 6). Виходячи з необхідності одержання максимальних СВСП і СПСЗ, вмісту в ГЗ сірковмісних продуктів за мінімально можливої деструкції ОМВ, оптимальними слід вважати температури близько 425 °С.

Характери впливу співвідношення оксидант : сировина (КВО) на інтенсивність перетворення сірки бурого і кам'яного вугілля суттєво відрізняються (див. рис. 7-10). У випадку використання вугілля марки Б за проведення процесу без повітря (КВО = 0 м³/(год·кг)) ступені вилучення та перетворення сірки є достатньо високими. Здійснення процесу за незначних кількостей повітря (КВО = 0,6 м³/(год·кг)) приводить до зростання СВСП та СПСЗ на 15-20 %. Подальше збільшення КВО від 0,6 до 4,8 м³/(год·кг) веде до незначного зменшення ступенів вилучення та перетворення сірки. За зростання КВО вміст H₂S у ГЗ зменшується (див. рис. 8) внаслідок збільшення об'єму цих газів та часткового зменшення інтенсивності перетворення сірки. Все це вказує на те, що кисень повітря бере

незначну участь у реакціях перетворення піритної сірки бурого вугілля.

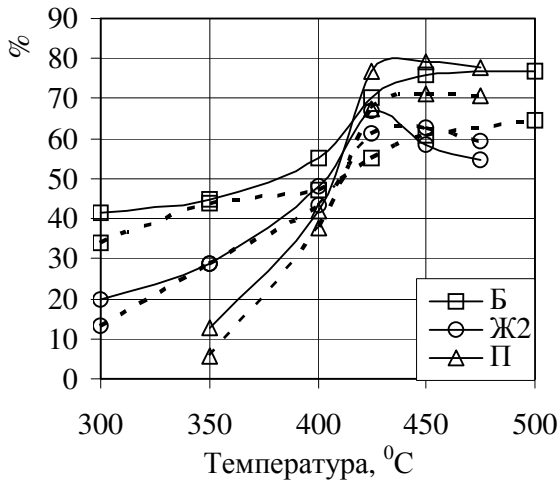


Рис. 3. Залежність СВСП (—) та СПСЗ (- -) від температури

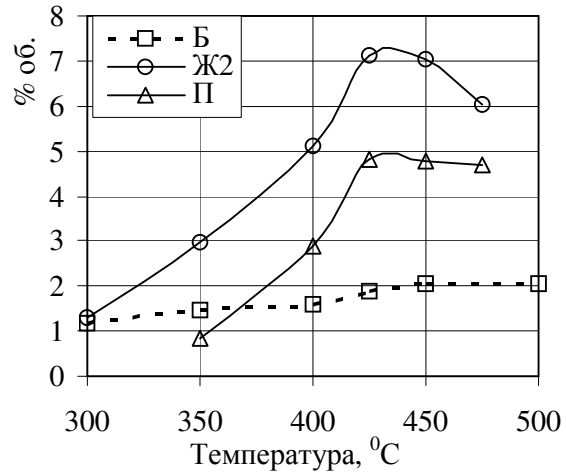


Рис. 4. Залежність вмісту SO₂ (-) та H₂S (- -) у ГЗ від температури

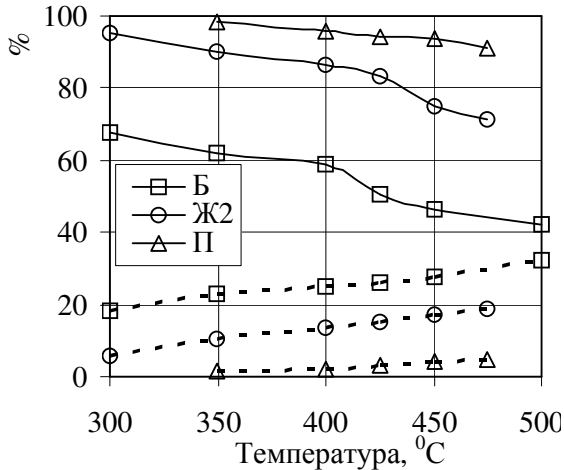


Рис. 5. Залежність виходу знесірченого вугілля (—) та СПОМВ (- -) від температури

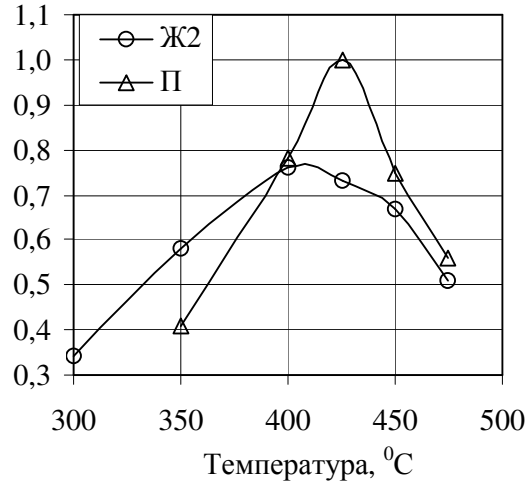


Рис. 6. Залежність K_{свк} від температури

Примітка до рис. 3-6. Умови процесу знесірчення: КВО – 2,4 м³/(год·кг); 15 хв.; вміст водяної пари (в.п.) у оксиданті – 4,5 % об. (вугілля Б) та 30 % об. (вугілля Ж2, П).

Зростання КВО до 2,4-3,6 м³/(кг·год) для вугілля марки П та 2,4-7,2 м³/(кг·год) – марки Ж спричинює збільшення СВСП та СПСЗ. Подальше зростання КВО практично не впливає на ступені перетворення і вилучення сірки. Залежності вмісту ОС (IV) у ГЗ та K_{свк} від КВО проходять через максимуми, які припадають на КВО = 2,4 м³/(год·кг)). У разі подальшого зростання КВО концентрація SO₂ у газах зменшується внаслідок збільшення об'єму ГЗ та підвищення частки кисню, яка бере участь у реакціях перетворення ОМВ (див. рис. 8, 10).

Збільшення КВО цілком логічно призводить до інтенсифікації реакцій перетворення органічної частини вугілля (див. рис. 9). Тому знесірчення вугілля необхідно здійснювати за мінімально допустимих КВО, які забезпечують максимально можливі ступені перетворення сірки та вміст SO₂ у ГЗ і достатню для підтримання температури процесу інтенсивність вигорання ОМВ. У випадку використання бурого вугілля таке значення КВО становить близько 0,6 м³/(год·кг);

кам'яного – 2,4-7,2 м³/(год·кг).

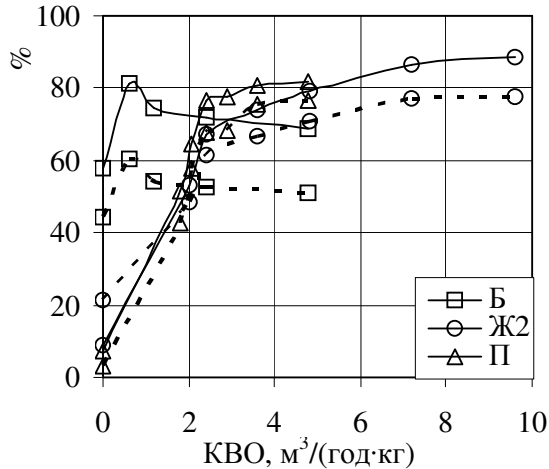


Рис. 7. Залежність СВСП (—) та СПСЗ (- -) від КВО

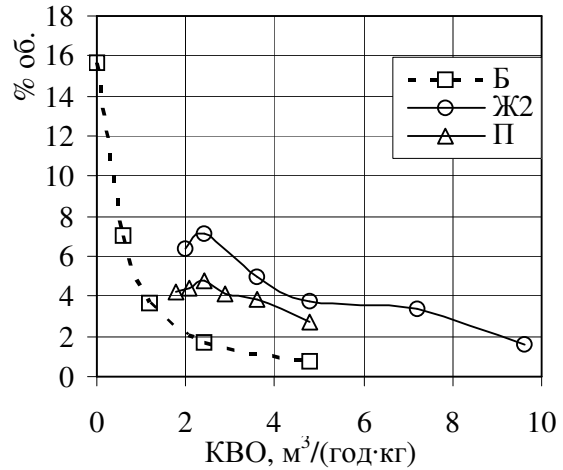


Рис. 8. Залежність вмісту SO₂ (—) та H₂S (- -) у ГЗ від КВО

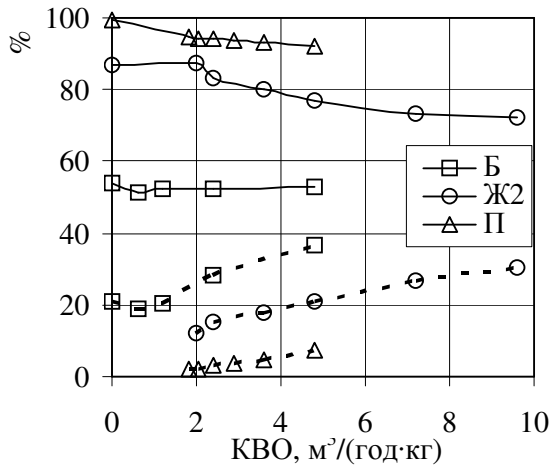


Рис. 9. Залежність виходу знесірченого вугілля (—) та СПОМВ (- -) від КВО

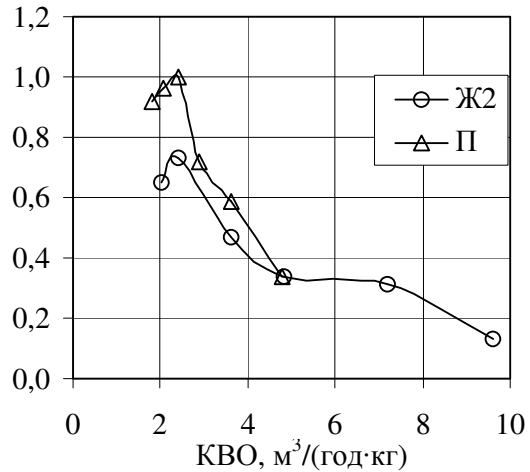


Рис. 10. Залежність K_{свк} від КВО

Примітка до рис. 7-10. Умови процесу знесірчення: 425 °С; 15 хв.; вміст в.п. у оксиданті – 4,5 % об. (вугілля Б) та 30 % об. (вугілля Ж2, П).

Аналіз результатів знесірчення вугілля внаслідок оброблення пароповітряними сумішами різного складу (див. рис. 11-14) дає змогу стверджувати, що у випадку використання бурого вугілля зростання вмісту водяної пари (в. п.) в оксиданті спричинює незначне зменшення інтенсивності перетворення сірки, що є наслідком зменшення кількості кисню в ППС, та несуттєве зростання СВСП, що пояснюється зменшенням вмісту піритної сірки у знесірченому вугіллі, першочергово, за рахунок збільшення виходу самого вугілля. Оскільки кількість перетвореної сірки майже не змінюється, а під час збільшення кількості в. п. в оксиданті відбувається зменшення об'єму газів знесірчення (завдяки конденсації пари), то має місце зростання концентрації H₂S у газах знесірчення бурого вугілля.

У випадку знесірчення кам'яного вугілля за підвищення концентрації в. п. в оксиданті ступені вилучення та перетворення сірки і концентрація SO₂ у ГЗ проходять через максимуми, які припадають на вміст в. п. у ППС 30-50 % об. Цілком логічно, що за збільшення вмісту в. п. у ППС до 30-50 % об. зростає також

селективність використання кисню (збільшується $K_{\text{свк}}$).

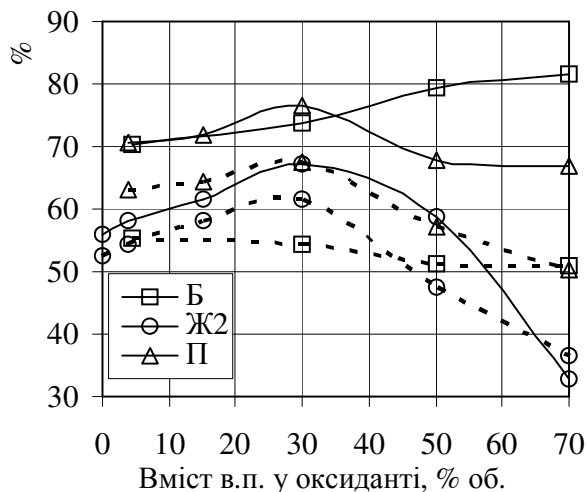


Рис. 11. Залежність СВСП (-) та СПСЗ (- -) від складу оксиданту

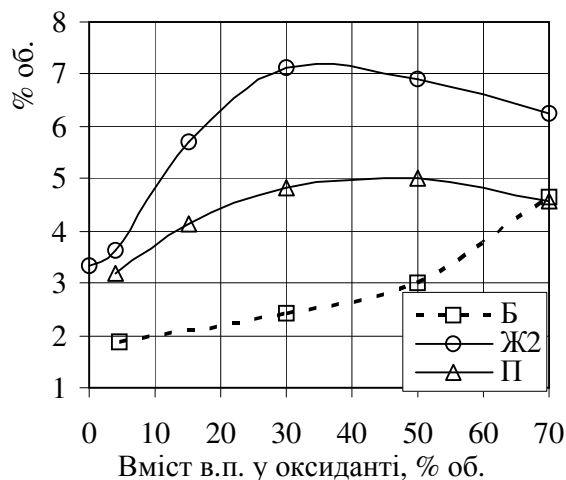


Рис. 12. Залежність вмісту SO_2 (-) та H_2S (- -) у ГЗ від складу оксиданту

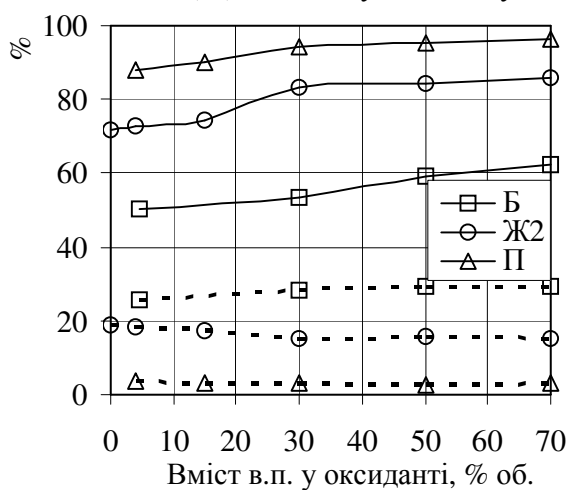


Рис. 13. Залежність виходу знесірченого вугілля (-) та СПОМВ (- -) від складу оксиданту

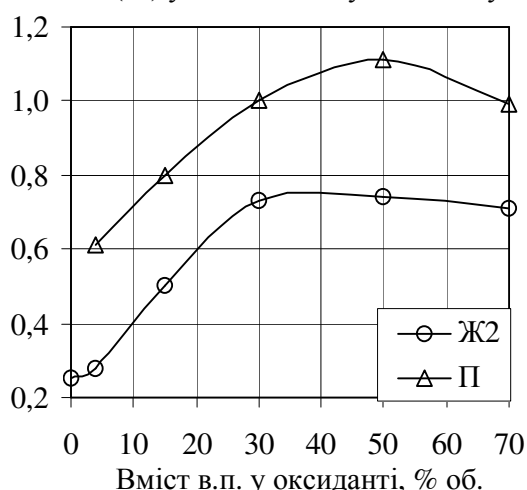


Рис. 14. Залежність $K_{\text{свк}}$ від складу оксиданту

Примітка до рис. 11-14. Умови процесу знесірчення: 425°C ; КВО – $2,4 \text{ м}^3/(\text{год}\cdot\text{кг})$; 15 хв.

При зростанні вмісту водяної пари в оксиданті збільшуються виходи знесірченого вугілля, інтенсивність перетворення органічної частини кам'яного вугілля дещо зменшується, а бурого зростає. У випадку знесірчення вугілля Б така закономірність пояснюється тим, що в.п. гальмує реакції вигорання органічної частини цього вугілля, але незначно збільшує інтенсивність реакцій її термічного розкладу та газифікації з утворенням вуглеводнів і CO .

Підсумовуючи вищесказане, при знесірченні кам'яного вугілля слід вважати оптимальним вміст водяної пари в оксиданті близько 30-50 % об. У разі знесірчення бурого вугілля водяну пару доцільно використовувати для збільшення вмісту H_2S та у газах знесірчення і виходів горючих продуктів деструкції й газифікації ОМВ.

Аналіз результатів досліджень, що наведені на рис. 15-18 свідчить, що перетворення сірки, першочергово, вугілля марок Б і П, відбувається на початку процесу: максимальні ступені вилучення і перетворення сірки припадають на 5-10 хв. (вугілля Б) та 10-20 хв. (вугілля П). Подальше збільшення тривалості процесу не

приводить до значного зростання СВСП і СПСЗ. Для досягнення максимально можливих за таких умов ступенів вилучення та перетворення сірки вугілля Ж2 необхідним є дещо вищий час реакції: зростання СВСП і СПСЗ відбувається до 30-60 хв. Вміст у газах продуктів перетворення сірки неухильно зменшується при зростанні тривалості процесу внаслідок збільшення об'єму цих газів.

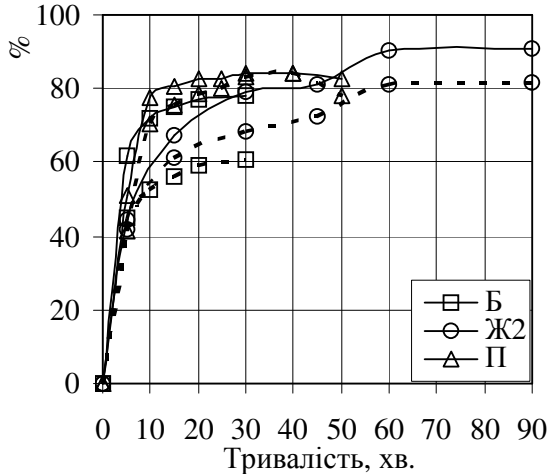


Рис. 15. Залежність СВСП (—) та СПСЗ (- -) від тривалості процесу

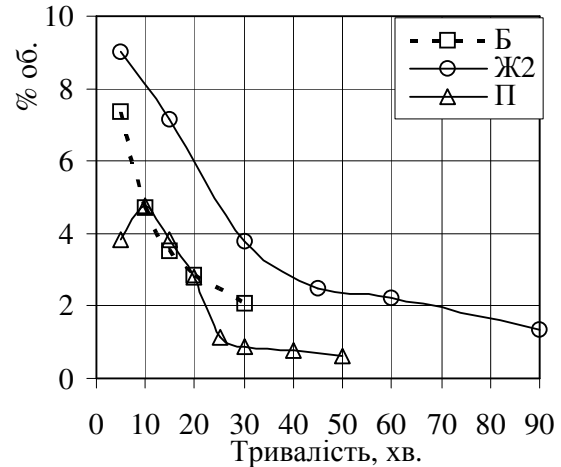


Рис. 16. Залежність вмісту SO₂ (—) та H₂S (- -) у ГЗ від тривалості процесу

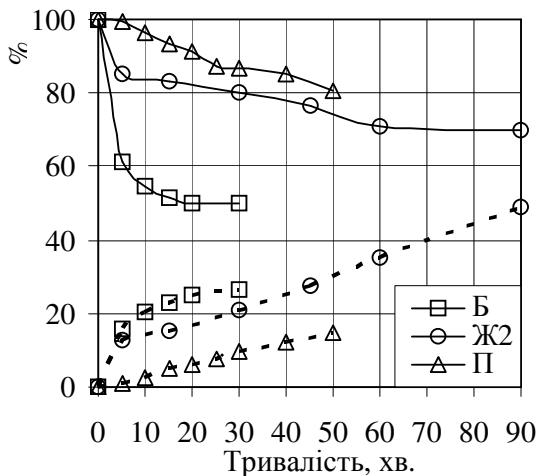


Рис. 17. Залежність виходу знесірченого вугілля (—) та СПОМВ (- -) від тривалості процесу

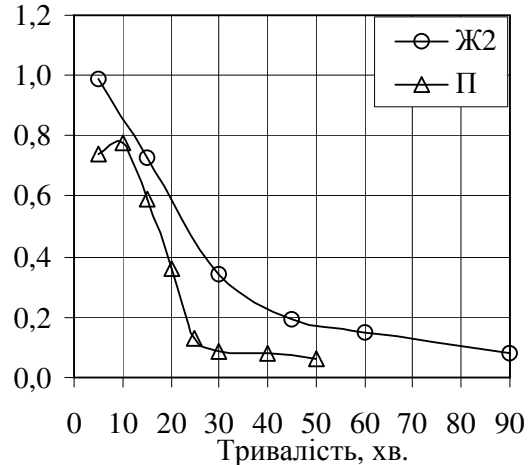


Рис. 18. Залежність $K_{свк}$ від тривалості процесу

Примітка до рис. 15-18. Умови процесу знесірчення вугілля Б: 425 °С; КВО – 1,2 м³/(год·кг); вміст в.п. у оксиданті – 4,5 % об. Вугілля Ж2: 425 °С; КВО – 2,4 м³/(год·кг); вміст в.п. у оксиданті – 30 % об. Вугілля П: 425 °С; КВО – 3,6 м³/(год·кг); вміст в.п. у оксиданті – 30 % об.

Збільшення тривалості процесу приводить до зменшення виходу знесірченого вугілля та зростання СПОМВ. За умов досліджень кисень першочергово бере участь у реакціях перетворення піритної сірки кам'яного вугілля, оскільки у разі зростання тривалості процесу селективність його використання ($K_{свк}$) зменшується.

Отже, за умов проведення досліджень, оптимальною тривалістю процесу слід вважати 5-10 хв. (буре вугілля), 10-20 хв. (П) та 30-60 хв. (Ж2), оскільки подальше її збільшення не зумовлює значне зростання ступеня перетворення і вилучення сірки і, відповідно, зменшення її вмісту у вугіллі, але спричинює зниження кількості продуктів перетворення сірки (H₂S і SO₂) у газах знесірчення та селективності

використання O_2 .

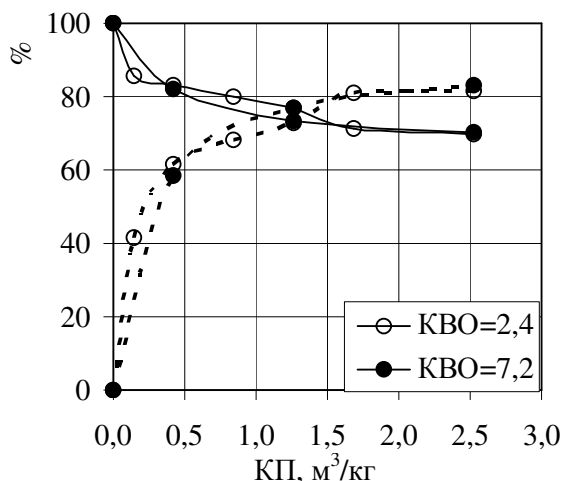


Рис. 19. Залежність СПСЗ (- -) та виходу знесірченого вугілля (—) від КП. Умови процесу: сировина – вугілля Ж2; 425 °С; вміст в.п. у оксиданті – 30 % об.

знайдених оптимальних межах. $K_{нп}$ розраховували як відношення кратності повітря до теоретично необхідної його кількості для окиснення всього FeS_2 до Fe_2O_3 і SO_2 . Одержані дані дають змогу стверджувати, що для досягнення ступенів перетворення піритної сірки на рівні 85-92 % КП у разі знесірчення низько- та високометаморфізованого вугілля (Д, Г та П) повинна становити 0,40-0,84 м³/кг, а $K_{нп}$ – 2,57-4,85; у випадку знесірчення коксівного (середньометаморфізованого) вугілля (Ж2): КП – 1,26-1,40 м³/кг, а $K_{нп}$ – 6,22-6,91.

Слід зазначити, що характер впливу чинників на знесірчення коксівного вугілля (Ж2) відрізняється від їхнього впливу на процес ОЗ інших типів кам'яного вугілля. Причиною цього є те, що за температур здійснення процесу вугілля Ж2 здатне переходити у пластичний стан та частково спікатися, що утруднює доступ оксиданту до частинок піриту. Тому ОЗ коксівного (середньометаморфізованого) вугілля необхідно здійснювати за чинників, що унеможливають спікання сировини та інтенсифікують доставку ППС до кристалів FeS_2 : температур до 425 °С, вищих КВО, КП і тривалостях процесу.

Таблиця 7

Залежність ступеня перетворення піритної сірки від коефіцієнту надлишку повітря

Вугілля	Температура, °С	Вміст в.п., % об.	КВО, м³/(кг·год)	Тривалість, хв.	КП, м³/кг	$K_{нп}$	СПСП, %
Д	425	30	2,4	15	0,42	4,10	91,51
Д	425	50	2,4	20	0,40	3,90	87,47
Г1	425	30	2,4	30	0,84	2,57	85,62
Ж2	425	30	7,20	15	1,26	6,22	89,94
Ж2	425	30	2,40	45	1,26	6,22	85,29
Ж2	425	30	7,20	15	1,26	6,22	88,74
Ж2	425	30	4,81	25	1,40	6,91	91,75
П	450	30	3,6	20	0,84	4,85	85,05

Аналіз описаних вище залежностей доводить, що під час знесірчення бурого

вся вилучена сірка перетворюється у H_2S , а кам'яного – в SO_2 . Термодинамічний аналіз на основі розрахунків енергій Гіббса показав, що утворення сірководню у ході процесу внаслідок реакцій FeS_2 і в. п. – малоімовірне, проте можливе за рахунок його взаємодії з органічною частиною вугілля. Ймовірним є також утворення H_2S внаслідок взаємодії газоподібних продуктів між собою та з ОМВ.

Для встановлення напрямів перетворення сірки, які приводять до утворення H_2S під час оксидаційного знесірчення бурого вугілля, було здійснено:

- знесірчення сухих і вологих зразків бурого вугілля та антрациту (табл. 8);
- знесірчення суміші бурого вугілля та антрациту (табл. 9).

Антрацит використовували як зразок вугілля з інертною органічною масою.

Таблиця 8

Склади газів знесірчення вологих і сухих проб бурого вугілля та антрациту

Умови процесу знесірчення: 425 °С; вміст в.п. у оксиданті – 4,5 % об.; 15 хв.; КВО – 0,7 м³/(год·кг) (вугілля Б); КВО – 2,4 м³/(год·кг) (вугілля А1)

Вміст, % об.,									
H ₂ S	SO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ - C ₃	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	Ar
Волога (аналітична) проба бурого вугілля (W ^{af} =13,96 % мас.)									
7,01	0	0,45	1,68	1,42	23,21	3,77	60,57	1,18	0,71
Суха проба бурого вугілля (W ^{af} =0,44 % мас.)									
5,89	0	0,39	1,37	0,98	19,85	3,24	61,26	6,31	0,71
Волога проба антрациту А1 (W ^a =14,54 % мас.)									
0	0,88	0	0,78	0,35	2,98	0	79,17	14,89	0,95
Суха (аналітична) проба антрациту А1 (W ^a =3,55 % мас.)									
0	1,28	0	0,87	0,60	3,55	0	78,32	14,43	0,95

Таблиця 9

Склади газів знесірчення бурого вугілля, антрациту та їх суміші

Умови процесу знесірчення: 425 °С; вміст в.п. у оксиданті – 4,5 % об.; 15 хв.; КВО – 2,4 м³/(год·кг)

Вміст, % об.,									
H ₂ S	SO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ - C ₃	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	Ar
Волога (аналітична) проба бурого вугілля (W ^{af} =13,96 % мас.)									
1,89	0,00	0,23	0,62	0,82	16,25	2,53	74,92	1,87	0,87
Суха (аналітична) проба антрациту А1 (W ^a =3,55 % мас.)									
0	0,88	0	0,78	0,35	2,98	0	79,14	14,92	0,95
Суміші бурого вугілля і антрациту А1 (масове співвідношення 1:1)									
0,85	0,40	0,15	0,28	0,17	15,41	1,32	77,90	2,61	0,91

Встановлено, що адсорбована у вугіллі волога може впливати на утворення H_2S лише за наявності органічної маси з високою реакційною здатністю. Під час знесірчення сухого бурого вугілля вміст сірководню у газах – менший, а сірки у отриманому вугіллі – дещо більший ($S_t^d = 3,23$ % мас.), порівняно із використанням аналітичної (вологої) проби бурого вугілля ($S_t^d = 2,95$ % мас.). У газах присутня невелика кількість водню, який також може бути джерелом утворення H_2S . Під час знесірчення вологого і сухого антрациту сірководень і водень у газах відсутні, що вказує на домінуючу роль органічної частини, продуктів її газифікації та крекінгу у реакціях одержання сірководню. Під час сумісного окиснення бурого вугілля і антрациту одержуються два окремі компоненти перетворення піриту: H_2S і SO_2 .

Отже, незначна кількість піритної сірки бурого вугілля може перетворюватися внаслідок участі у реакціях з водою, що адсорбована вугіллям, та повітря, яке подається у реактор. Проте основна кількість сірководню утворюється в ході процесу внаслідок взаємодії піриту з ОМВ та продуктами її перетворення.

З описаних вище досліджень видно, що за зростання температури у діапазоні 400-425 °С найбільш суттєво збільшуються ступені вилучення і перетворення сірки. Використання водяної пари також може інтенсифікувати реакції перетворення піритної сірки вугілля. Для встановлення причин цих явищ здійснювали аналіз твердих продуктів перетворення піриту, що залишаються у знесірченому вугіллі, з допомогою спектроскопії Месбауера.

Доведено (див. табл. 10), що швидкості реакцій окиснення FeS₂ за температур близько 425 °С збільшуються завдяки частковому або повному термічному розкладу піриту на піротит (Fe_{1-x}S) та сірку, з наступним їх окисненням до оксидів заліза і оксиду сірки (IV), оскільки у продуктах знесірчення, отриманих при 425 і 450 °С знайдено залишки Fe_{1-x}S. Піротит є нестехіометричною сполукою. Порожнини, які утворилися у кристалічній структурі піриту завдяки вилученню атомів сірки, створюють умови для проникнення всередину зерен піриту молекул окисника. Все це разом спричинює високу реакційну здатність Fe_{1-x}S, яка, у свою чергу, приводить до різкого зростання загальної швидкості реакцій його окиснення (порівняно з FeS₂).

Таблиця 10

Результати спектроскопії Месбауера зразків вугілля Ж1 і П

Умови процесу знесірчення: КВО – 2,4 м³/(год·кг); 20 хв. (вугілля Ж1); 15 хв. (вугілля П)

Т, °С	Вміст в. п. у окисданті, % об.	Відносний вміст, %					
		FeS ₂	FeSO ₄ · nH ₂ O	Fe ³⁺	Fe ₃ O ₄	α-Fe ₂ O ₃	Fe _{1-x} S
Вугілля Ж1							
Вихідне вугілля ¹		93,0	–	–	–	–	–
350	4	91,1	3,8	–	–	–	–
	70	76,4	3,6	–	–	14,5	–
400	4	73,0	6,7	12,5	–	–	–
	70	39,0	5,2	–	–	50,2	–
425	4	15,5	–	–	18,0	53,1	8,0
450	4	19,0	–	–	7,7	56,7	11,3
	70	22,4	–	–	–	70,9	сліди
Вугілля П							
Вихідне вугілля ²		79,1	15,5	–	–	–	–
350	4	71,4	14,9	7,5	–	–	–
	50	50,4	15,7	–	9,8	15,9	–
400	4	54,3	7,0	–	14,5	15,8	–
	50	40,6	8,3	–	17,3	26,8	–
425	4	32,6	7,4	5,9	–	49,0	сліди
	30	22,7	–	7,7	11,4	42,8	8,4
450	4	27,8	–	3,8	15,3	37,9	9,6
	30	18,6	–	5,2	–	64,6	5,5

¹Зразки вугілля Ж1 містили додатково 5–7 % сполуки, яку можна віднести до анкериту. ²Зразки вугілля П містили додатково 5,5–8,5 % сполуки, яку можна віднести до ілліту.

Виходячи з даних табл. 10, можна стверджувати, що внаслідок додавання до

повітря в. п. зростає глибина окиснення піриту: за наявності водяної пари утворюється більша кількість кінцевих продуктів окиснення (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), ніж у сухій атмосфері. Відбувається така інтенсифікація процесу внаслідок того, що в. п. здатна утворювати комплекси з іонами заліза, що збільшує реакційну здатність атомів сірки, які входять у склад піриту. Найбільш істотний вплив водяна пара має за порівняно низьких температур (350 - 400 °С), оскільки за вищих температур (425 °С і більше) незалежно від наявності чи відсутності пари води утворюється піротит, який реагує з окисником з більшою швидкістю, аніж згадані комплекси.

Дані про зміну хімізму окиснення піриту за температур близько 425 °С підтверджуються розрахунками ефективної енергії активації (див. табл. 11). У всіх дослідах має місце зменшення енергій активації реакції при зростанні температури. Особливо різко (у 2-4 рази) її значення зменшуються за температур понад 425 °С, що також є підтвердженням зміни механізму перетворення піриту: проходить його розклад на високореакційний піротит та сірку з подальшим їх окисненням.

Результати, подані у табл. 11, дали змогу запропонувати рівняння (5) розрахунку ступеня перетворення піритної сірки кам'яного вугілля залежно від температури та тривалості процесу. Дане рівняння рекомендується використовувати за умов, що близькі до оптимальних, а саме: температура – 425-450 °С; ЛШРО та розміри зерен вугілля повинні забезпечувати перебіг реакцій перетворення FeS_2 у кінетичній області; КВО та склад оксиданту – в межах значень, що подані у табл. 11.

$$\text{СПСП} = 1980 \cdot \tau \cdot e^{-3841/T}, \quad (5)$$

де τ – тривалість процесу, хв.; T – температура процесу, К.

Таблиця 11

Результати розрахунку ефективної енергії активації у різних температурних інтервалах
Умови процесу знесірчення: вміст в.п. у оксиданті – 30 % об.; КВО – 2,4 м³/(год·кг) (вугілля Д, Г1, Ж2); КВО – 3,6 м³/(год·кг) (вугілля П)

Зразок вугілля	¹ Константа швидкості реакції, k_i , с ⁻¹				² Енергія активації, E , кДж/моль		
	При 350 °С	При 400 °С	При 425 °С	При 450 °С	При 350-400 °С	При 400-425 °С	При 425-450 °С
При СПСП 30 %							
Д	0,01292	0,15152	0,20833	0,23810	171,1	49,6	22,3
Г1	0,02119	0,16129	0,20833	0,23810	141,1	39,9	22,3
Ж	0,03978	0,13143	0,17520	0,19597	83,1	44,8	18,7
П	0,02778	0,12195	0,17241	0,19231	102,8	53,9	18,3
При СПСП 50 %							
Д	0,01164	0,12821	0,20325	0,23148	166,8	71,8	21,8
Г1	0,01894	0,15152	0,20325	0,23810	144,6	45,8	26,5
Ж	0,00879	0,07040	0,17520	0,19597	144,6	142,0	18,7
П	0,01002	0,10417	0,17007	0,19380	162,8	76,4	21,9
При СПСП 60 %							
Д	–	0,05917	0,20408	0,23810	–	192,9	25,8
Г1	–	0,04926	0,20408	0,24390	–	221,4	29,8
Ж	0,00663	0,04491	0,11480	0,15990	133,0	146,2	55,4
П	–	0,06211	0,15152	0,18182	–	138,9	30,5
При СПСП 80 %							
Д	–	–	0,14815	0,19608	–	–	46,9

Г1	–	–	0,06944	0,11799	–	–	88,7
П	–	–	0,12461	0,14981	–	–	30,8
Середнє значення для вугілля Д					169,0	104,7	29,2
Середнє значення для вугілля Г1					142,8	102,3	41,8
Середнє значення для вугілля Ж2					120,2	111,0	30,9
Середнє значення для вугілля П					132,8	89,7	25,4
Середнє значення для всіх типів кам'яного вугілля					141,2	101,9	31,8

¹ $k_i = \Delta S_p^a / \tau_{\Delta S_p^a}$, де ΔS_p^a – СПСП, %; $\tau_{\Delta S_p^a}$ – тривалість процесу, с, за якого СПСП становить ΔS_p^a ;

² $E = R \cdot \ln(k_{i+1}/k_i) \cdot 10^{-3} / (1/T_i - 1/T_{i+1})$, де $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – універсальна газова стала; T – температура, К

У п'ятому розділі на основі результатів досліджень, розроблено експериментально-статистичні математичні моделі (ЕСММ) процесів оксидаційного знесірчення рідких та твердих палив (квадратичні рівняння залежностей основних функцій відклику від чинників керування процесами ОО газових і дизельних фракцій, енергетичного кам'яного та коксівного вугілля) і доведено їх адекватність.

Базуючись на ЕСММ та результатах експериментів, встановлено оптимальні умови процесів очищення різних видів сировини, які наведено у табл. 12.

Таблиця 12

Оптимальні умови процесів оксидаційного очищення рідких та твердих палив

Чинник	Сировина							
	ПГФ1	Фр. 165-280 °С ШДФЗ	Фр. 280-350 °С ШДФЗ	Буре вугілля	Вугілля Д	Вугілля Ж2	Вугілля П	Вугілля Р
ЛШРО, м/с	≥ 0,0026	≥ 0,0026	≥ 0,0026	≥ 0,025	≥ 0,025	≥ 0,052	≥ 0,025	≥ 0,025
Температура, °С	195	195	180	425	420	445	445	435
Тривалість, хв.	16,0	28,0	9,0	10,0	19,5	21,5	15,0	10,5
Тиск, МПа	3	3	3	–	–	–	–	–
ОШПО, хв ⁻¹	3,00	1,65	1,80	–	–	–	–	–
Відношення вода : сировина, об.	0,40	0,14	0,06	–	–	–	–	–
Розмір зерна, мм	–	–	–	≤ 0,75	≤ 0,50	≤ 0,50	≤ 0,50	≤ 0,50
КВО, м ³ /(год·кг)	–	–	–	0,60	1,72	7,07	3,06	2,24
Концентрація в.п. в оксиданті, % об.	–	–	–	4,5-50	65,0	51,0	25,0	70,0
Кратність повітря, м ³ /кг	–	–	–	0,10-0,05	0,20	1,24	0,57	0,12

У шостому розділі обґрунтовано та розроблено напрямки застосування продуктів процесів оксидаційного очищення рідких та твердих палив.

Рідкі нафтові палива, отримані внаслідок оксидаційного очищення, мають кращі мастильні властивості, ніж їх прямогонні або гідроочищені аналоги, тому можуть використовуватися як компоненти або присадки до гідроочищених палив, що покращують їх мастильні властивості.

Побічні продукти доцільно використовувати в таких напрямках:

- концентрати рідких продуктів окиснення газових і дизельних нафтових фракцій
- як мастильно-холодильні олівні рідини чи їх компоненти;

- тверду фазу оксидату, що отримується під час знесірчення рідких нафтових фракцій, та смолу розкладу органічної частини кам'яного вугілля – як компоненти нафтових бітумів для покращання їх адгезійних властивостей;
- смолу розкладу органічної частини бурого вугілля – як паливні мазути;
- водорозчинні продукти процесу ОО середньодистилятних нафтових фракцій – як сировину для отримання суміші сульфонів та сульфоксидів;
- газ знесірчення кам'яного вугілля – для отримання зрідженого SO₂;
- газ знесірчення бурого вугілля – як сировину для одержання сірки.

Сьомий розділ присвячено розробленню основ технології ОО рідких та твердих палив, а також документації для їх впровадження у промисловість.

З ПГФ1, ШДФ3 та гідрогенізату одержали товарні продукти, які повністю відповідають вимогам ГОСТ 10227 до реактивних палив марки РТ, ДСТУ 3868 до дизельних палив марки Л–0,2–40 та ДСТУ 4840 дизельних палив виду ІІ, відповідно. Основні характеристики очищених палив подано у табл. 13.

Таблиця 13

Характеристика очищених середньодистилятних нафтових фракцій

Назва показника	Значення для		
	ПГФ1	ШДФ3	гідрогенізату
Вміст загальної сірки, % мас.	0,036	0,138	0,004
Вміст меркаптанової сірки, % мас.	0,001	0,001	–
Кислотність, мг КОН / 100 см ³	0,6	2,2	3,0
Термоокиснювальна стабільність у статичних умовах при 150 °С, мг/100см ³	4,5	–	–
Концентрація фактичних смол, мг/100см ³	1,4	5,5	8,3

В оптимальних умовах (табл. 12) здійснено очищення прямогонних газових і дизельних фракцій та складено матеріальні баланси процесів (див. табл. 14).

Таблиця 14

Матеріальні баланси процесів ОО середньодистилятних нафтових фракцій

Стаття	% мас. на сировину	
	ПГФ1	ШДФ3
Надійшло:		
1. Сировина	100,00	100,00
2. Вода	50,86	12,88
3. Повітря	7,86	5,25
Всього:		118,13
Одержано:		
1. Очищене паливо	97,32	94,10
2. Концентрат рідких продуктів окиснення	2,29	4,93
3. Тверда фаза	0,08	0,35
4. Водорозчинні продукти окиснення	0,16	0,27
5. Вода-рециркулянт	47,92	10,84
6. Відпрацьоване повітря та втрати в т.ч. води	10,95	7,64
палива та продуктів	2,94	2,04
Всього:		118,13

В оптимальних умовах, запропонованих у табл. 12, здійснювали знесірчення різних типів вугілля. Основні одержані результати та матеріальні баланси процесу подано, відповідно, у табл. 15 та 16.

Таблиця 15

Характеристика ефективності процесів ОЗ вугілля, здійснених у оптимальних умовах

Вугілля	СВСП, %	СПСЗ, %	Вміст сірки, % мас., у знесірченому вугіллі			
			загальної, S_t^d	піритної, S_p^d	сульфатної, $S_{SO_4}^d$	органічної, S_o^d
Б ¹	76,67	56,04	3,02	0,49	0,29	2,24
Б ²	78,10	53,46	2,92	0,46	0,31	2,15
Д	82,08	69,52	1,42	0,42	0,50	0,50
Ж2	82,22	76,75	2,01	0,80	0,46	0,75
П	90,02	77,30	1,12	0,38	0,15	0,59
Р	82,89	73,63	0,60	0,26	0,12	0,22

¹Вміст в.п. в оксиданті – 4,5 % об. ²Вміст в.п. в оксиданті – 50 % об.

При використанні кам'яного вугілля лише з Ж2 не вдається отримати тверде паливо, яке можна віднести до низькосірчистого (вміст сірки – 1,5 % мас. і менше). Це пояснюється гіршою здатністю вугілля Ж2 до знесірчення внаслідок його часткового спікання у ході процесу, яке утруднює доступ оксиданту до зерен піриту та зменшує інтенсивність киплячого шару. Ступені перетворення загальної сірки кам'яного вугілля на рівні 70-77 % та бурого в межах 53-56 % дають змогу стверджувати, що застосування запропонованого процесу в енергетиці дозволить суттєво зменшити забруднення довкілля ОС (IV) під час спалювання вугілля.

Розрахунок теплових балансів ОЗ вугілля дає змогу стверджувати, що процес – автотермічний: кількості тепла, яке виділяється в результаті реакцій, що відбуваються під час процесу, та отримується внаслідок допалювання газів знесірчення, достатньо для нагріву вугілля до температури реакції й приготування паро-повітряної суміші. Надлишок тепла (у кількості 0,12-1,62 МДж на один кг вугілля) може використовуватися для одержання водяної пари.

На підставі знайдених закономірностей та оптимальних умов запропоновано принципи технологічні схеми процесів оксидаційного очищення рідких (рис. 20) та твердих (рис. 21) палив.

Таблиця 16

Матеріальні баланси процесів ОЗ вугілля

Стаття	% мас. на сировину					
	Б ¹	Б ²	Д	Ж2	П	Р
Надійшло:						
1. Вугілля	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
в т. ч. сірка	3,73	3,73	3,79	6,86	4,44	1,87
2. Паро-повітряна суміш	12,71	10,48	54,50	264,33	89,55	37,26
в т. ч. кисень	2,86	1,50	5,86	37,16	17,17	3,52
водяна пара	0,36	4,02	29,20	103,82	15,37	22,05
Всього:	112,71	110,48	154,50	364,33	189,55	137,26

Одержано:							
1.	Знесірчене вугілля	55,41	61,06	84,64	80,42	90,91	83,02
	в т. ч. сірка	1,64	1,73	1,15	1,62	1,01	0,49
2.	Смола розкладу	18,85	20,65	7,26	11,02	1,66	11,80
	в т. ч. сірка	0,35	0,39	0,15	0,22	0,03	0,24
3.	Гази знесірчення	19,54	12,37	29,95	168,77	79,65	17,93
	в т. ч. SO ₂	0,00	0,00	4,20	9,10	6,31	2,05
	H ₂ S	1,66	1,62	0,10	0,09	0,00	0,07
4.	Конденсат і втрати	18,91	16,40	32,65	104,12	17,33	24,51
Всього:		112,71	110,48	154,50	364,33	189,55	137,26

¹Вміст в.п. в оксиданті – 4,5 % об. ²Вміст в.п. в оксиданті – 50 % об.

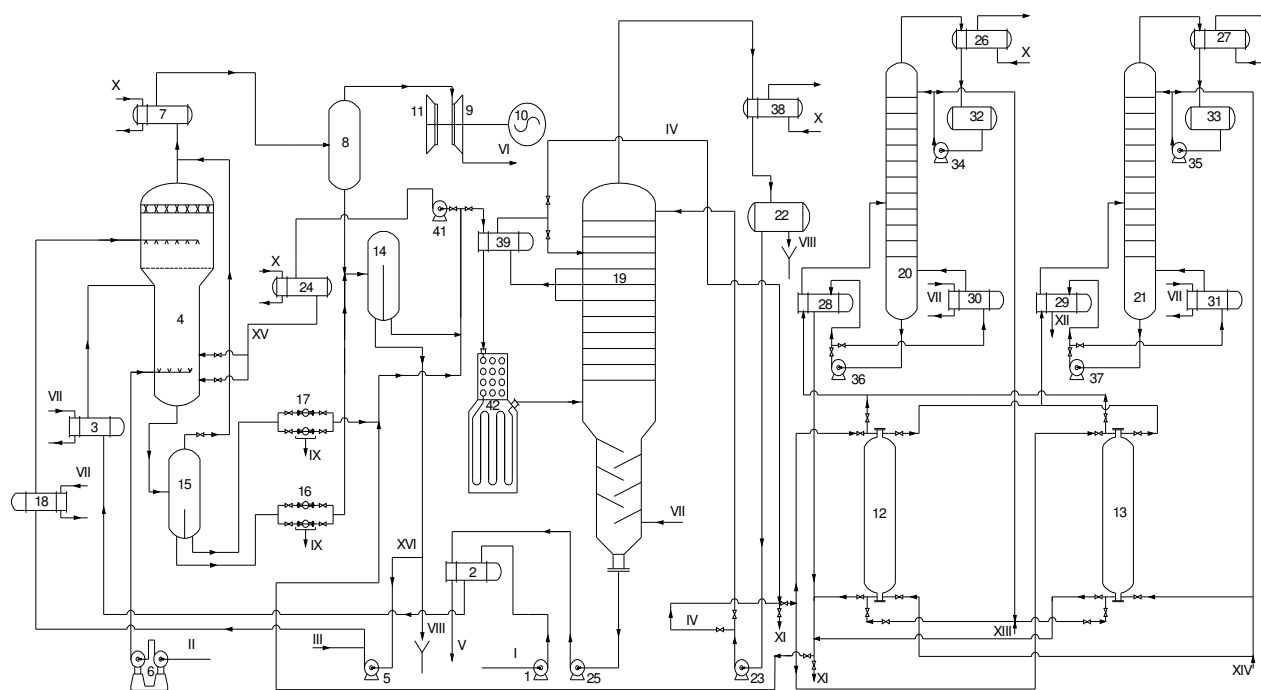


Рис.20. Принципова технологічна схема установки окисаційного очищення рідких палив:

1, 5, 23, 25, 34-37, 40 – помпи; 2, 3, 18, 24, 28, 29, 39 – теплообмінники; 4 – колона окиснення; 6 – компресор; 7, 26, 27, 38 – конденсатори; 8, 14, 15, 22 – сепаратори; 9 – турбодетандер; 10 – електрогенератор; 11 – парова турбіна; 12, 13 – адсорбери; 16, 17 – фільтри; 30, 31 – ребойлери; 19-21 – ретифікаційні колони; 42 – піч. I – сировина; II – повітря; III – свіжа вода; IV – дистиллят; V – КРПО (кубовий залишок); VI – відпрацьовані газы; VII – водяна пара; VIII – відпрацьована вода; IX – ТФО; X – вода-холодоагент; XI – очищене паливо; XII – КРПО (десорбат); XIII – розчинник № 1; XIV – розчинник № 2; XV – РФО-рециркулят; XVI – вода-рециркулят.

Окисаційне очищення середньодистиллятних нафтових фракцій (див. рис. 20) пропонується здійснювати у пустотілій колоні (4); відокремлення твердих продуктів – на фільтрах (16, 17); вилучення рідких продуктів окиснення – у блоці ректифікації (основний апарат – ректифікаційна колона (19)) та/або у блоці адсорбції (основні апарати – адсорбери (12, 13)).

Окисаційне знесірчення вугілля (див. рис. 21) пропонується здійснювати у

такій послідовності. Подрібнена сировина нагрівається в апараті (6) ГЗ і зсипається в реактор (7), де в киплячому шарі, який створюється шляхом подачі ППС, проходить процес перетворення сірки. ГЗ бурого вугілля надходять на блок їх переробки з метою одержання сірки, а гази знесірчення кам'яного вугілля – на блок переробки з метою одержання зрідженого оксиду сірки (IV).

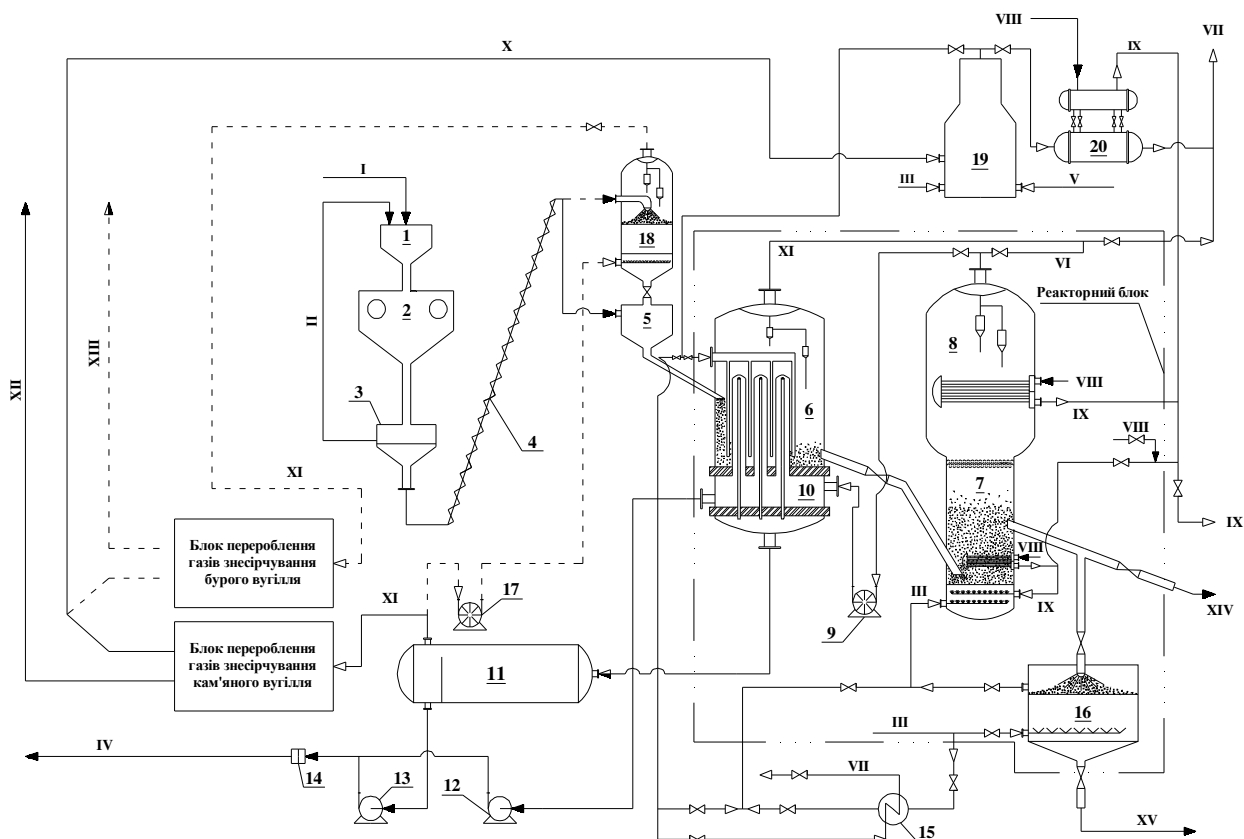


Рис. 21. Принципова технологічна схема знесірчення твердих палив (штрихові лінії (- - -) стосуються випадку використання бурого вугілля):

1 - бункер вихідної сировини; 2 - млин; 3 - сита; 4 - шнек; 5 - бункер; 6 - верхня секція утилізатора тепла; 7 - реакційна зона реактора знесірчення; 8 - сепараційна зона реактора знесірчення; 9, 17 - газодувки; 10 - нижня секція утилізатора тепла; 11 - сепаратор; 12, 13 - насоси; 14 - фільтр; 15, 16 - теплообмінники; 18 - адсорбер; 19 - піч допалювання; 20 - котел утилізатор. I – сировина (вугілля); II – неподрібнене вугілля (фр. > 0,5 мм.); III – повітря; IV – смола розкладу; V – паливний газ; VI – гарячі димові гази; VII – охолоджені димові гази; VIII – вода; IX – водяна пара; X – очищені гази знесірчення; XI – гази знесірчення; XII – зріджений SO₂; XIII – сірка; XIV – знесірчене неохолоджене вугілля; XV – знесірчене охолоджене вугілля.

Ефективність технологій окисаційного очищення рідких і твердих вуглеводневих палив та можливість промислового використання одержуваних продуктів підтверджено в лабораторіях чотирьох нафтопереробних заводів, ПАТ «Авдіївський коксохімічний завод», Українського державного науково-дослідного вуглехімічного інституту та ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». Одержано патент на спосіб окисаційного очищення дизельних фракцій, створено технічні умови на виготовлення дослідних партій очищених зразків твердих і рідких палив і два тимчасові технологічні регламенти. Результати

вивчення процесу ОО рідких та твердих палив використовуються в навчальному процесі на кафедрах хімічної технології переробки нафти та газу НУ «Львівська політехніка» і прикладної екології Сумського державного університету.

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливу науково-технічну проблему, яка має наукову новизну та практичне значення, а саме: розроблено основи технології оксидаційного очищення газових і дизельних нафтових фракцій та вугілля, що дає змогу з нафтової сировини отримувати товарні реактивні і дизельні палива та суттєво зменшувати забруднення довкілля у випадку спалювання вугілля на об'єктах енергетичного комплексу.
2. Встановлено вплив основних чинників на процес оксидаційного очищення середньодистилятних нафтових фракцій та доведено, що за температур 80-195 °С, тиску 3,0 МПа, тривалостей 9-28 хв., об'ємних швидкостей подачі повітря 1,65-3,0 хв⁻¹, лінійних швидкостей руху оксиданту понад 0,0026 м/с і об'ємних відношень вода : сировина 0,06-0,40 можна отримувати реактивні і дизельні палива із вмістом сірки, який відповідає вимогам ГОСТ 10227, ДСТУ 3868 та ДСТУ 4840, і задовільними мастильними властивостями.
3. При оксидаційному очищенні рідких палив за вищенаведених умов всі типи сірковмісних сполук, що містяться у сировині, перетворюються у сульфони та сульфоксиди. Додавання в реакційне середовище води зумовлює зменшення ступеня окиснення вуглеводнів (покращує селективність процесу) внаслідок утворення фенолів і/або вищих третинних спиртів, які є інгібіторами окиснення.
4. Встановлено основні закономірності перебігу перетворень сірчистих і органічних сполук вугілля, які відбуваються під час процесу його оксидаційного знесірчення паро-повітряною сумішшю. Завдяки цьому, за температур 420-445 °С, тривалостей 10-21,5 хв., витрат паро-повітряної суміші 0,6-7,1 м³/год на один кг вугілля, кількостей водяної пари в оксиданті 4,5-70 % об., відбувається перетворення у газоподібні речовини 85-91 % піритної сірки, що дає змогу, у випадку подальшого спалювання вугілля, зменшити забруднення довкілля оксидом сірки (IV) на 53-77 %.
5. Доведено, що для забезпечення перебігу реакцій перетворення піритної сірки у кінетичній області при використанні кам'яного вугілля критерій Шервуда повинен бути не меншим від 0,002-0,003, коефіцієнт масообміну – більший від 0,0015-0,0021 м/с. Для бурого вугілля значення цих параметрів можуть бути у 2-3 рази меншими. При цьому розміри зерен та лінійна швидкість руху оксиданту повинні забезпечувати порізність киплячого шару понад 0,6.
6. Зольність вугілля та природа його неорганічної частини практично не впливають на процес оксидаційного знесірчення твердих палив. Тому знесірченню можна піддавати вугілля як до, так і після збагачення.
7. При оксидаційному знесірченні кам'яного вугілля майже вся вилучена сірка перетворюється у її оксид (IV), а бурого – у H₂S, що пояснюється взаємодією FeS₂ з органічною матрицею цього типу вугілля.
8. За температур 425 °С і вище спостерігається інтенсифікація процесу оксидаційного знесірчення вугілля внаслідок розкладу піриту на піротит і сірку з

подальшим окисненням останніх до Fe_2O_3 і SO_2 . Додавання до повітря водяної пари спричинює збільшення реакційної здатності піриту, при чому найбільш істотно водяна пара впливає за температур 350-400 °С.

9. Розроблено адекватні експериментально-статистичні моделі опису процесів очищення: газової прямогонної фракції; вузьких дизельних фракцій; кам'яного вугілля низького та високого ступенів метаморфізму; кам'яного вугілля середнього ступеня вуглефікації. На основі цих моделей знайдено оптимальні умови знесірчення всіх вищеперелічених видів сировини.
10. Запропоновано принципові технологічні схеми установок оксидаційного очищення рідких та твердих палив, розраховано матеріальні і теплові баланси та доведено доцільність реалізації цих технологій у промисловості. Ефективність розроблених процесів підтверджено актами випробувань у лабораторіях семи заводів та інститутів України, патентом, технічними умовами і тимчасовими технологічними регламентами, актами впровадження в навчальний процес у Національному університеті «Львівська політехніка» і Сумському державному університеті.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Вплив температури на вихід та якість продуктів процесу знесірчення прямогонної газової фракції / В.І. Гайванович, П.М. Панів, С.В. Пиш'єв, В.І. Антонишин // Нафтова і газова промисловість. – 2001. – № 5. – С. 47-49. *Участь автора полягає у визначенні характеристик очищеного палива та обробленні результатів досліджень.*
2. Братичак М.М. Огляд технологій, спрямованих на зменшення викидів діоксиду сірки при спалюванні сірчистого та високосірчистого вугілля на ТЕС / М.М. Братичак, В.І. Гайванович, С.В. Пиш'єв // Углекислотный журнал. – 2001. – № 3-4. – С. 53-56. *Участь автора полягає у здійсненні теоретичного аналізу існуючих технологій знесірчення.*
3. Вплив температури на хімізм процесу оксидаційного знесірчування енергетичного вугілля / С.В. Пиш'єв, Х.В. Шевчук, М.М. Братичак, А. Паттек-Янчик // Углекислотный журнал. – 2006. – № 5-6. – С. 8-12. *Участь автора полягає у постановці завдання, визначенні характеристик вугілля, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
4. Lazorko O. Investigation of straight-run diesel oil fractions with sulphur high content oxidative desulphurization / Olexander Lazorko, Serhiy Pysh'yev, Michael Bratyshak // Chemistry & Chemical Technology. – 2008. – Vol. 2, № 4. – P. 309-316. *Участь автора полягає у постановці завдання, визначенні характеристик очищеного палива та узагальненні результатів досліджень.*
5. Пиш'єв С.В. Вплив витрати та складу оксиданту на процес знесірчування високометаморфізованого вугілля / С.В. Пиш'єв, Х.В. Шевчук, М.М. Братичак // Углекислотный журнал. – 2008. – № 1-2. – С. 10-15. *Участь автора полягає у постановці завдання, визначенні характеристик вугілля, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
6. Оптимізація процесу десульфуризації високосірчистого пісного вугілля / С.В. Пиш'єв, Х.В. Шевчук, М.М. Братичак, Білушак Г.І. // Углекислотный журнал. – 2008. – № 5-6. – С. 82-86. *Участь автора полягає у здійсненні експериментальних*

досліджень, обробленні та узагальненні одержаних результатів.

7. Pysh'yev S. Oxidative processing of light oil fractions / Serhiy Pysh'yev, Olexander Lazorko, Michael Bratychak // Chemistry & Chemical Technology. – 2009. – Vol. 3, № 1. – P. 77-81. *Участь автора полягає у постановці завдання, визначенні характеристик очищеного палива та узагальненні результатів досліджень.*
8. Pysh'yev S. Temperature and water effect on the oxidative desulphurization of straight-run diesel fraction with high sulphur content / Serhiy Pysh'yev, Olexander Lazorko, Michael Bratychak // Chemistry & Chemical Technology. – 2009. – Vol. 3, № 2. – P. 163-168. *Участь автора полягає у постановці завдання, визначенні характеристик очищеного палива та узагальненні результатів досліджень.*
9. Дослідження процесу знесірчування вугілля середнього ступеня метаморфізму / С.В. Пиш'єв, В.М. Гунька, Х.В. Шевчук, М.М. Братичак, Ю.В. Присяжний // Углекимический журнал. – 2009. – № 5-6. – С. 11-16. *Участь автора полягає у постановці завдання та визначенні характеристик вугілля.*
10. Вивчення впливу органічної частини вугілля на процес його оксидаційного знесірчування / С.В. Пиш'єв, Х.В. Шевчук, В.М. Гунька // Углекимический журнал. – 2010. – № 5-6. – С. 46-49. *Участь автора полягає у постановці завдання, знесірченні вугілля та узагальненні результатів досліджень.*
11. Вплив температури на процес оксидаційного знесірчування бурого вугілля / С.В. Пиш'єв, В.М. Гунька, М.М. Братичак, Ю.В. Гриценко // Углекимический журнал. – 2011. – № 1-2. – С. 23-29. *Участь автора полягає у визначенні характеристик вугілля та обробленні одержаних результатів.*
12. Kinetic regularities of high-sulphuric brown coal oxidative desulphurization / Serhiy Pysh'yev, Volodymyr Gunka, Michael Bratychak, Yuriy Grytsenko // Chemistry & Chemical Technology. – 2011. – Vol. 5, № 1. – P. 107-113. *Участь автора полягає у визначенні характеристик вугілля та узагальненні одержаних результатів.*
13. Пиш'єв С.В. Вплив температури на процес оксидаційного знесірчування кам'яного вугілля з середнім ступенем метаморфізму / С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний // Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011. – № 700. – С. 455-460. *Участь автора полягає у постановці завдання, визначенні характеристик вугілля та узагальненні результатів досліджень.*
14. Пиш'єв С.В. Вплив тривалості на процес оксидаційного знесірчування кам'яного вугілля з середнім ступенем метаморфізму / С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний, О.М. Михайлів // Углекимический журнал. – 2011. – № 5-6. – С. 61-67. *Участь автора полягає у постановці завдання, визначенні характеристик вугілля та узагальненні результатів досліджень.*
15. Pysh'yev S. Optimization of oxidation desulphurization of power-generating coal / Serhiy Pysh'yev, Halyna Bilushchak, Volodymyr Gunka // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – Vol. 6, № 1. – P. 105-111. *Участь автора полягає у постановці завдання, знесірченні кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму і антрациту, узагальненні результатів досліджень.*
16. Пиш'єв С.В. Застосування побічних продуктів оксидаційного знесірчування вугілля, що використовується в енергетиці / С.В. Пиш'єв, В.М. Гунька, Ю.В. Присяжний // Углекимический журнал. – 2012. – № 1-2. – С. 56-63. *Участь автора полягає у постановці завдання, знесірченні кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму і антрациту, узагальненні результатів досліджень.*
17. Pysh'yev S. Application of non-catalytic oxidative desulphurization process for

- obtaining diesel fuels with improved lubricity / Serhiy Pysh'yev // Chemistry & Chemical Technology. – 2012. – Vol. 6, № 2. – P. 229-235.
18. Oxidative desulfurisation of sulphur-rich coal / S.V. Pysh'yev, V.I. Gayvanovych, A. Pattek-Janczyk, J. Stanek // Fuel. – 2004. – Vol. 83, № 9. – P. 1117-1122. *Участь автора полягає у постановці завдання, знесірченні вугілля та узагальненні отриманих результатів.*
 19. Hard coal desulphurization and sulphur recovery from it / M.M. Bratychak, V.I. Gajvanovych, S.V. Pyshiev, Z.K. Brzozowski // Chemia i inzynieria ekologiczna. – 2004. – Т. 11, № S1 – S. 59-62. *Участь автора полягає у постановці завдання, знесірченні вугілля та обробленні отриманих результатів.*
 20. Adsorptive separation of the products of fuel oxidative desulphurization / S. Pysh'yev, M. Bratychak, O. Lazorko, O. Shyshchak // Polish Journal of Environmental Studies.– 2005. – Vol. 14, № IV – P. 123-126. *Участь автора полягає у постановці завдання, проведенні експериментів по окисненню сировини та узагальненні отриманих результатів.*
 21. Paniv P.M. Niekatalityczne odsiarczanie oksydacyjne. Sposób otrzymanja paliw do silników odrzutowych z destylatów atmosferycznych / P.M. Paniv, S.V. Pyshyev, V.I. Gayvanowych // Biuletyn, Instytut Technologii Nafty. – 2005. – Т. XVII, № 2. – S. 95-101. *Участь автора полягає у постановці завдання, визначенні характеристик очищеного палива та узагальненні результатів досліджень.*
 22. Некаталитическое оксидационное обессеривание керосиновой фракции / П.М. Панив, С.В. Пышьев, В.И. Гайванович, О.И. Лазорко // Химия и технология топлива и масел. – 2006. – № 3. – С. 7-11. *Участь автора полягає у проведенні та обробленні експериментальних досліджень.*
 23. Effect of the water-vapor content on the oxidative desulphurization of sulfur-rich coal / S. Pysh'yev, K. Shevchuk, L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, A. Pattek-Janczyk // Energy & Fuels. – 2007. – Vol. 21, № 1. – P. 216-221. *Участь автора полягає у постановці завдання, визначенні характеристик вугілля, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
 24. Effect of the temperature and oxidant feed rate on high-metamorphic coal desulphurization process / Khrystyna Shevchuk, Michael Bratychak, Sergiy Pysh'yev, Olena Shyshchak, Witold Waclawek // Ecological Chemistry and Engineering. – 2007. – Vol. 14, № 7. – P. 747-752. *Участь автора полягає у постановці завдання, визначенні характеристик вугілля, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
 25. Study of oxidative desulphurization process of coal with different metamorphism degrees / S. Pysh'yev, V. Gunka, Y. Prysiazhnyi, K. Shevchuk, A. Pattek-Janczyk // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2012. – Vol. 40, №2. – P. 129-137. *Участь автора полягає у постановці завдання, знесірченні кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму і антрациту, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
 26. Пат. 61680 Україна, МКП (2011.01) C10G27/00. Спосіб знесірчування дизельних фракцій / Пиш'єв С.В., Братичак М.М., Лазорко О.І.; заявник і власник патенту – НУ «Львівська політехніка».– №u201100087; заявл. 04.01.2011; опубл. 25.07.2011, Бюл. №20. *Участь автора полягає у створенні формули винаходу та обробленні результатів досліджень.*
 27. Оксидаційна очистка – спосіб покращання експлуатаційних властивостей реактивних палив / В.І. Гайванович, П.М. Панів, С.В.Пиш'єв, В.І. Антонишин // АВИА-2001: III міжнар. наук.-техн. конф., 24-26 кв. 2001 р., Київ. Т. 4, секц. 12. –

- С. 89-92. *Участь автора полягає у визначенні характеристик очищеного палива та обробленні результатів досліджень.*
28. Пиш'єв С.В. Оксидаційна некаталітична очистка прямогонних гасових фракцій / С.В. Пиш'єв, П.М. Панів, В.І. Гайванович // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: III наук.-техн. конф., 14-16 вер. 2004 р., Львів: збірник тез доп. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2004. – С. 196-198. *Участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
29. Вплив водяної пари на процес оксидаційного знесірчування вугілля / Сергій Пиш'єв, Христина Шевчук, Михайло Братичак, Агнешка Паттек-Янчик, Петро Кусьтровський, Люцьян Хмеляж // Прогрес в технології горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів: міжнар. наук.-техн. конф., 14-16 вер. 2005 р., Дні-ськ: тези доп. – С. 22-24. *Участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
30. Non-catalytic oxidative desulphurization of straight-run diesel fractions / S. Pysh'yev, M. Bratychak, O. Shyshchak, O. Lazorko, M. Kaminski // Прогрес в технології горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів: міжнар. наук.-техн. конф., 14-16 вер. 2005 р., Дні-ськ: тези доп. – С.24-26. *Участь автора полягає у постановці завдання та визначенні характеристик очищеного палива.*
31. Пиш'єв С.В. Змашувальні властивості реактивних палив, одержаних оксидаційним очищенням / С.В. Пиш'єв, М.М. Братичак, О.І. Лазорко // Проблеми хімотології: I міжнар. наук.-техн. конф., 15-19 тр. 2006 р., Київ: матер. конф. – К.: Книжкове в-во НАУ, 2006. – С. 310-311. *Участь автора полягає у постановці завдання і визначенні характеристик очищеного палива.*
32. Лазорко О. Одержання товарних дизельних палив оксидаційним методом / Олександр Лазорко, Сергій Пиш'єв // Мастильні матеріали: 9 міжнар. наук.-техн. конф., 4-8 вер. 2006 р., Бердянськ: тези доп. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2006. – С. 189-191. *Участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
33. Вивчення можливості оксидаційного знесірчування прямогонних дизельних фракцій / О.І. Лазорко, М.М. Братичак, С.В. Пиш'єв, В.В. Реутський // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: IV наук.-техн. конф., 14-16 вер. 2007 р., Львів: збірник тез доп. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2007. – С. 203-204. *Участь автора полягає у постановці завдання, виборі каталізаторів і обробленні результатів досліджень.*
34. Оксидаційне знесірчування прямогонних гасових фракцій у присутності води / В.І. Гайванович, П.М. Панів, С.В. Пиш'єв, О.І. Лазорко // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: IV наук.-техн. конф., 14-16 вер. 2007 р., Львів: збірник тез доп. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2007. – С. 240-241. *Участь автора полягає у постановці завдання, проведенні частини експериментів і обробленні результатів.*
35. Study on oxidative desulfurization of sulfur-rich coal under various process conditions / S. Pysh'yev, K. Shevchuk, L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, A. Pattek-Janczyk // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: IV наук.-техн. конф., 14-16 вер. 2007 р., Львів: збірник тез доп. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2007. – С. 348-349. *Участь автора полягає у постановці завдання,*

обробленні та узагальненні результатів досліджень.

36. Пиш'єв С. Вивчення процесу окисаційного знесірчування прямогонних дизельних фракцій з високим вмістом сірки / С. Пиш'єв, О. Лазорко, М. Братичак // Проблеми хімотології: II міжнар. наук.-техн. конф., 2-6 червн. 2006 р., Київ: матер. конф. – С. 123-124. *Участь автора полягає у постановці завдання, визначенні характеристик сировини і продуктів.*
37. Пиш'єв С. Знесірчування прямогонних гасових фракцій / Сергій Пиш'єв // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: V наук.-техн. конф., 9-12 червн. 2009 р., Львів: збірник тез доп. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2009. – С. 62-63.
38. Лазорко О. Знесірчування прямогонної дизельної фракції з високим вмістом сірки / Олександр Лазорко, Сергій Пиш'єв, Михайло Братичак // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: V наук.-техн. конф., 9-12 червн. 2009 р., Львів: збірник тез доп. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2009. – С. 173-174. *Участь автора полягає у постановці завдання і обробленні результатів досліджень.*
39. Вивчення хімізму процесу окисаційного знесірчування вугілля / Сергій Пиш'єв, Агнешка Паттек-Янчик, Христина Шевчук, Володимир Гунька // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: V наук.-техн. конф., 9-12 червн. 2009 р., Львів: збірник тез доп. – Львів: В-во НУ «Львівська політехніка», 2009. – С. 298-299. *Участь автора полягає у постановці завдання, здійсненні знесірчення коксівного вугілля, узагальненні результатів.*
40. Гунька В. Вивчення складу газів процесу окисаційного знесірчування енергетичного вугілля / Володимир Гунька, Сергій Пиш'єв, Михайло Братичак // Хімія та хімічні технології: I міжнар. конф. молодих вчених, 25-27 листоп. 2010 р., Львів: матер. конф. – Львів: В-во Львівської політехніки, 2010. – С. 94-95. *Участь автора полягає у постановці завдання, розробленні методик аналізу складу газів, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
41. Вплив температури на процес окисаційного знесірчування вугілля з різним ступнем вуглефікації / С.В. Пиш'єв, В.М. Гунька, Ю.В. Присяжний, М.М. Братичак // Хімія та сучасні технології: V міжнар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених, 20-22 кв. 2011 р., Дн-ськ: тези доп. – С. 197. *Участь автора полягає у постановці завдання, проведенні, обробленні та узагальненні експериментальних досліджень знесірчення вугілля марок Д і Г.*
42. Розробка експериментально-статистичної моделі процесу окисаційного знесірчування енергетичного вугілля / М.І. Маційовська, Г.І. Білушак, В.М. Гунька, С.В. Пиш'єв // Инженерные средства и методы оптимизации химических производств: Всеукраинская научн. конф. с междунар. участием, 17-19 мая 2001 г., Днепр-ск: матер. конф. – С. 35-40. *Участь автора полягає у постановці завдання, проведенні, обробленні та узагальненні експериментальних досліджень знесірчення вугілля марок Д, Г та А.*
43. Гиценко Ю. Вплив складу окисанту на процес окисаційного знесірчування високосірчастого бурого вугілля / Юрій Гиценко, Володимир Гунька, Сергій Пиш'єв // Львівські хімічні читання-2011: 13 наук. конф.: збірн. наук. праць, 28 травн.-1 червн. 2011 р. – Львів: Видавн. центр Львівського національного університету ім. І. Франка, 2011. – Д 7. *Участь автора полягає у постановці завдання та*

обробленні результатів експериментальних досліджень.

44. Маційовська М. Вплив витрати оксиданту на процес оксидаційного знесірчування середньометаморфізованого кам'яного вугілля / Марія Маційовська, Юрій Присяжний, Сергій Пиш'єв // Львівські хімічні читання-2011: 13 наук. конф.: збірн. наук. праць, 28 травн.-1 червн. 2011 р. – Львів: Видавн. центр Львівського національного університету ім. І. Франка, 2011. – Д 15. *Участь автора полягає у постановці завдання та визначенні характеристик знесірченого вугілля.*
45. Пиш'єв С. Вплив тривалості на процес оксидаційного знесірчування кам'яного вугілля марки «Ж» / Сергій Пиш'єв, Юрій Присяжний // Хімія та хімічні технології: II міжнар. конф. молодих вчених, 24-26 листоп. 2011 р., Львів: мат. конф. – Львів: В-во Львівської політехніки, 2011. – С. 74-75. *Участь автора полягає у постановці завдання та визначенні характеристик знесірченого вугілля.*
46. Присяжний Ю.В. Вплив витрати оксиданту на процес оксидаційного знесірчування жирного вугілля / Ю. В. Присяжний, С.В. Пиш'єв // Екологічний інтелект – 2011: VI міжнародна науково-практична конф. молодих вчених, 19-20 травня 2011 р.: тези доп. – Дн-ськ, 2011. – С. 37-38. *Участь автора полягає у постановці завдання та визначенні характеристик знесірченого вугілля.*
47. Гунька В.М. Зменшення викидів діоксиду сірки у доквілля при спалюванні бурого вугілля / В.М. Гунька, С.В. Пиш'єв // Екологічний інтелект – 2011: VI міжнар. науково-практична конф. молодих вчених, 19-20 травня 2011 р., Дн-ськ: зб. наук. праць. – Дн-ськ: Дніпроп. нац. ун-т залізн. трансп. ім. акад. В. Лазаряна, 2011. – С. 140-142. *Участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів експериментів.*
48. Пиш'єв С. Проблеми використання високосірчистого вугілля / С. Пиш'єв // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VI наук.-техн. конф., 25-28 квітн. 2012 р., Львів: збірник тез доп. – Львів: В-во Львівської політехніки, 2012. – С. 38.
49. Пиш'єв С. Вплив тиску на процес оксидаційного очищення дизельних фракцій / Сергій Пиш'єв, Олександр Лазорко // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VI наук.-техн. конф., 25-28 квітн. 2012 р., Львів: збірник тез доп. – Львів: В-во Львівської політехніки, 2012. – С. 103. *Участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів експериментів.*
50. Гунька В. Вплив тривалості на процес оксидаційного знесірчування бурого вугілля / Володимир Гунька, Сергій Пиш'єв // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VI наук.-техн. конф., 25-28 квітн. 2012 р., Львів: збірник тез доп. – Львів: В-во Львівської політехніки, 2012. – С. 153. *Участь автора полягає у постановці завдання і визначенні характеристик знесірченого вугілля.*
51. Пиш'єв С. Можливість застосування знесірченого вугілля у виробництві спеціальних видів коксу / Сергій Пиш'єв, Юрій Присяжний // Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості: VI наук.-техн. конф., 25-28 квітн. 2012 р., Львів: збірник тез доп. – Львів: В-во Львівської політехніки, 2012. – С. 163. *Участь автора полягає у постановці завдання і визначенні характеристик знесірченого вугілля.*
52. Mössbauer study of oxidative desulphurization of sulphur-rich coal / A. Pattek-Janchyk, S.V. Pysh'yev, V.I. Gajvanovych, J. Stanek // XLV Zjazd naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego: 9–13 września, 2002, Kraków, Polska: streszczenia

- prezentacji. T. III. – S. 908. *Участь автора полягає у постановці завдання, знесірченні вугілля, узагальненні результатів експериментів.*
53. Шевчук Х.В. Влияние температуры на химизм процесса оксидационного обессеривания угля / Х.В. Шевчук, С.В. Пышьев, М.Н. Братычак // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых: конф. «ХПИ-2006», 12-15 сент. 2006 г., Санкт–Петербург: матер. конф. – С.-П.: ХИМИЗДАТ, 2006 – С. 313. *Участь автора полягає у постановці завдання, обробленні та узагальненні результатів досліджень.*
54. Effect of coal organic matrix on oxidative desulphurization process of black coal and anthracite / S. Pysh'yev, M. Bratyshak, Y. Prysiazny, O. Shyshchak // ECOpole'11: Central European Conference, oct. 13-15, 2011, Zakopane, Poland: abstracts – P. 9. – Режим доступу: http://ecopole.uni.opole.pl/ECOpole/doc/materials/STRESZCZENIA_ECOpole2011.pdf. *Участь автора полягає у постановці завдання; проведенні, обробленні та узагальненні експериментальних досліджень знесірчення вугілля марок Д, Г та А.*
55. Pysh'yev S. Effect of coal inorganic part on its desulphurization process / S. Pysh'yev, O. Astakhova, V. Gunka // ECOpole'11: Central European Conference, oct. 13-15, 2011, Zakopane, Poland: abstracts – P. 59. – Режим доступу: http://ecopole.uni.opole.pl/ECOpole/doc/materials/STRESZCZENIA_ECOpole2011.pdf. *Участь автора полягає у постановці завдання, проведенні збагачення вугілля, обробленні та узагальненні експериментальних досліджень.*

АНОТАЦІЯ

Пиш'єв С.В. Основи технології оксидаційного очищення рідких та твердих палив. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – Національний університет “Львівська політехніка” МОН України, Львів, 2013.

Дисертацію присвячено розробленню наукових і технологічних засад процесів оксидаційного очищення газових і дизельних нафтових фракцій та вугілля від сполук сірки.

Вивчено основні закономірності процесу очищення середньодистильатних нафтових фракцій внаслідок їх оброблення повітрям за наявності води та подальшого вилучення продуктів окиснення фільтруванням і ректифікацією та/або адсорбцією. Окрім зменшення вмісту загальної сірки, вдається покращити мастильні властивості палив та зменшити їх здатність до утворення відкладів.

Досліджено вплив основних чинників на процес оксидаційного знесірчення вугілля паро-повітряною сумішшю в реакторі з киплячим шаром. Встановлено хімізм перетворення піритної сірки кам'яного та бурого вугілля. Застосування процесу в енергетичній галузі дасть змогу зменшити забруднення довілля оксидом сірки на 53-77 %.

Запропоновано принципові технологічні схеми процесів оксидаційного очищення рідких та твердих палив і доведено доцільність їх практичного використання у промисловості.

Ключові слова: знесірчення палив, окиснення, реактивне паливо, дизельне паливо, вугілля, сірка, сірководень, оксид сірки (IV).

АННОТАЦІЯ

Пышьев С.В. Основы технологии оксидационной очистки жидких и твердых топлив. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и горюче-смазочных материалов. – Национальный университет “Львовская политехника” МОН Украины, Львов, 2013.

Диссертация посвящена разработке научных и технологических основ процессов окислительной очистки керосиновых, дизельных нефтяных фракций и угля от соединений серы.

Окисление среднедистиллятных нефтяных фракций проводили кислородом воздуха при повышенных температурах и давлениях в реакторе барботажного типа в присутствии воды. Применение ИК-спектроскопии показало, что более 95% всех сернистых веществ исходного сырья в условиях исследований окисляется до соединений, содержащих сульфоновые и сульфоксидные группы, которые можно выделить из оксидата известными методами (адсорбция, ректификация или их комбинация). Обессеривание с добавлением воды в условиях, когда сырьевая смесь находится в жидком состоянии, позволяет увеличить селективность процесса и уменьшить интенсивность окисления углеводородов. Без механического перемешивания реакционной среды при температурах 180-195 °С, давлениях 3,0 МПа, продолжительностях 9-28 мин., объемных скоростях подачи воздуха 1,65-3,0 мин⁻¹, линейных скоростях движения оксиданта более 0,0026 м/с и объемных соотношения вода : сырье 0,06-0,40 удается уменьшать количество серы в керосиновых и дизельных топливах на 71-93 %. Кроме того осуществления процесса позволяет улучшить смазочные свойства топлив и уменьшить их склонность к образованию отложений.

Исследовано влияние основных факторов на процесс оксидационного обессеривания угля, который происходит вследствие обработки сырья паро-воздушной смесью в реакторе с кипящим слоем в условиях, близких к изотермическим. Благодаря этому, при температурах 420-445 °С, времени обработки 10-21,5 мин., расходах паро-воздушной смеси 0,6-7,1 м³ на один кг угля, содержаниях водяного пара в окислительной смеси 4,5-70 % об., происходит превращение в газообразные вещества 85-91% пиритной серы, что позволяет, в случае дальнейшего сжигания угля, уменьшить выбросы диоксида серы на 53-77 %.

При обессеривании каменных углей почти вся изъятая сера превращается в ее диоксид. Реакции пирита бурого угля, которые приводят к образованию H₂S, происходят, в основном, в результате взаимодействия FeS₂ с органической массой и продуктами ее термического разложения или газификации, что обусловлено высокой реакционной способностью органической части этого типа угля. Газы обессеривания каменных углей, содержащие 2,6-7,0 % об. SO₂, можно использовать для получения сжиженного диоксида серы; газы обессеривания бурых углей, в которых концентрация сероводорода составляет 8,0-12,5 % об., – как сырье для

производства серы.

Разработано адекватные экспериментально-статистические модели описания процессов оксидационной очистки жидких и твердых топлив, на основании которых найдены оптимальные условия обессеривания этих видов сырья.

Предложено эффективные и рациональные методы использования побочных продуктов разрабатываемых процессов очистки жидких и твердых топлив.

Предложено принципиальные технологические схемы установок окислительной очистки жидких и твердых топлив, рассчитаны материальные и тепловые балансы и доказана целесообразность реализации этих технологий в промышленности. Эффективность разработанных процессов подтверждено актами испытаний в лабораториях семи заводов и институтов Украины, техническими условиями и временными технологическими регламентами, актами внедрения в учебный процесс в Национальном университете «Львовская политехника» и Сумском государственном университете.

Ключевые слова: *обессеривание топлив, окисление, реактивное топливо, дизельное топливо, уголь, сера, сероводород, диоксид серы.*

SUMMARY

Pyshyev S.V. The technological basis of liquid and solid fuels oxidative cleaning. – As manuscript.

Thesis for a doctor's degree (technical sciences) by specialty 05.17.07 - chemical technology of fuel and combustive-lubricating materials. - Lviv Polytechnic National University, Lviv, 2013.

The thesis is devoted to the development of scientific and technological bases of oxidative cleaning processes of kerosene and diesel oil fractions and coal from sulphuric compounds.

The basic regularities of medium-distillate petroleum fractions purification process via their air processing in the presence of water followed by oxidation products removal using filtration and rectification and / or adsorption has been studied. In addition to the total sulphur content reduction, it is possible to improve the lubricity of fuels and reduce their ability to form deposits.

The influence of the main factors of oxidative desulphurization coal process by air-steam mixture in the fluidized-bed reactor was investigated. The conversion chemism of hard and brown coal pyritic sulphur has been found. The process application in the energy sector would reduce sulphur dioxide emissions by 53-77%.

The principal flowsheet of oxidative cleaning processes of liquid and solid fuels has been proposed and the vitality of their practical use in industry has been proved.

Keyword: *fuels desulphurisation, oxidation, jet fuel, diesel fuel, coal, sulphur, hydrogen sulphide, sulphur dioxide.*