

Міністерство освіти і науки України
Національний університет „Львівська політехніка”

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШВЕД МАРІЯ ЄВГЕНІВНА

УДК 502.3:504:5:662.6/74

ДИСЕРТАЦІЯ

**Одержання та застосування продуктів оксидативного очищення
кам'яного та бурого вугілля**

05.17.07– хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Подається на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Швед М.Є.
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник

Пиш'єв Сергій Вікторович,

доктор технічних наук, професор

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Учений секретар спеціалізованої

вченої ради Д 35.052.01



Б.О. Дзіняк

Львів – 2018

АНОТАЦІЯ

Швед М. Є. Одержання та застосування продуктів оксидаційного очищення кам'яного та бурого вугілля. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2018.

Дисертаційна робота присвячена актуальній проблемі – розробленню шляхів раціонального застосування основних продуктів, що отримуються в процесах оксидаційного очищення вугілля.

У першому розділі розглянуто загальну кількість запасів невідновлюваних джерел енергії та встановлено, яку частку у даних запасах займає вугілля. Наведено інформацію про напрямки споживань первинних енергетичних ресурсів, зокрема вугілля, у світі та Україні. Описано структуру та особливості вугілля. Виходячи з того, що у вугіллі містяться сірковмісні сполуки, наведено кількість запасів високосірчистого вугілля у світі та Україні. Встановлено причини, чому вугілля із високим вмістом сірки неможливо використовувати в жодній галузі. Описано методи, які дозволяють частково усунути чи попередити наслідки, що виникають під час використання вугілля з високим вмістом сірки. Коротко охарактеризовано роботи, які були присвячені оксидаційному очищенню (знесірченню) вугілля різних марок, та на основі аналізу даних робіт сформовано перспективний напрямок досліджень, а саме: одержання та застосування вугілля, очищеного від сірки методом, у якості сировини для виробництва пиловугільного палива (ПВП). Оскільки в процесі оксидаційного очищення вугілля крім основного продукту (знесірченого вугілля) одержується смола розкладу органічної частини вугілля, проаналізовано найбільш перспективні напрямки її застосування.

У другому розділі наведено характеристики сировини і речовин, які використовувалися у дослідженнях. Описано методики проведення експериментів та аналізів вихідної сировини й отриманих продуктів; подано алгоритми розрахунків для оброблення одержаних експериментальних даних. Обґрунтовано вибір основних показників оцінки ефективності процесу оксидаційного очищення з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива, а саме:

- ступінь перетворення загальної сірки (СПСЗ);
- ступінь вилучення піритної сірки (СВСП);
- ступінь перетворення органічної маси вугілля (СПОМВ);
- коефіцієнт ефективності перетворення органічної маси вугілля ($K_{\text{СПОМВ}}$);
- ступінь збільшення зольності (СЗЗ);
- ступінь зміни виходу летких речовин (СЗВЛ).

Дані показники розраховувались на основі маси вихідного вугілля, виходів смоли розкладу органічної маси вугілля (ОМВ) та знесірченого вугілля, вмісту сірки у вихідному та знесірченому вугіллі, об'єму і складу газів знесірчення.

У третьому розділі висвітлено результати досліджень впливу гідродинамічних показників процесу (розмір зерна, лінійна швидкість руху оксиданту(ЛШРО)) та основних чинників (температура, склад та витрата оксиданту, тривалість процесу) на процес оксидаційного очищення високосірчастого низькометаморфізованого кам'яного вугілля з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива.

Встановлено, що збільшення лінійної швидкості руху оксиданту призводить до зростання інтенсивності перетворення органічної маси вугілля, внаслідок чого зменшується вихід знесірченого вугілля, зростають його зольність та вихід летких. Доведено, за умов, коли швидкість реакцій перетворення сірки лімітується зовнішньою дифузиею оксиданту (коефіцієнт масопередачі становить $1,63-2,13 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$), з фр. 0,1-0,25 мм можна отримати знесірчене вугілля, яке повністю відповідає вимогам до ПВП.

Виявлено однакову тенденцію впливу трьох основних чинників (температура, тривалість, кратність витрати оксиданту (КВО)) на процес оксидаційного очищення з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива. При збільшенні значень даних чинників посилюється інтенсифікація реакцій вигорання ОМВ та реакцій перетворення сірки, що призводить до зменшення виходу знесірченого вугілля, вмісту сірки та летких речовин та збільшення зольності. Оптимальними межами значень чинників процесу з метою одержання максимальної кількості знесірченого продукту з характеристиками, що відповідають вимогам до сировини для виробництва ПВП, слід вважати: температуру в інтервалі 425–450⁰С, час в інтервалі 15-30 хв. та КВО близько 4,8 м³/(год·кг). Влив водяної пари має інших характер: збільшення її кількості у паро-повітряній суміші послаблює реакції вигорання ОМВ, що призводить до збільшення виходу знесірченого вугілля, зменшення зольності; водночас водяна пара інтенсифікує реакції утворення низькомолекулярних та/або термічно нестабільних, які залишаються у вугіллі і випаровуються/розкладаються в ході визначення летких, що призводить до збільшення їх виходу із знесірченого вугілля. При кількості водяної пари в оксиданті 30 % об. вміст загальної сірки у знесірченому вугіллі проходить через мінімум. Оптимальними значеннями варто вважати вміст водяної пари в оксиданті 30-50 % об.

На основі експериментальних досліджень розроблено адекватну експериментально-статистичну модель процесу оксидаційного знесірчення високосірчастого низькометаморфізовано вугілля з метою одержання сировини для виробництва ПВП та встановлено оптимальні значення чинників процесу для фр. 0,1-0,25 мм при ЛШРО 0,044 м/с: температура – 430 °С, тривалість – 15 хв, КВО – 5,10 м³/(год·кг), вміст водяної пари в оксиданті – 47% об. В результаті здійснення процесу оксидаційного знесірчення вугілля низького ступеня метаморфізму за даних значень чинників можна одержати знесірчений продукт, який відповідає повністю

вимогам до сировини для виробництва пиловугільного палива № 3,4 відповідно до ТУ У 10.1-30962337-006:2009.

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячений встановленню закономірностей проходження процесу оксидаційного очищення бурого вугілля з метою одержання максимальної кількості смоли розкладу та задовільного ступеня вилучення сірки. Встановлено, що оксидаційне знесірчення бурого вугілля варто здійснювати при наступних чинниках процесу: вмісту водяної пари в оксиданті 70 % мас.; КВО близько 2,4 м³/(год·кг); температурі 425 °С та тривалості 15 хв.

Проведення процесу за вищеподаних умов дозволяє отримати доволі значні кількості основних продуктів (смоли і знесірченого вугілля), вихід яких становить більше 89 % мас. При чому ступінь перетворення загальної сірки сягає 55,52%, що дозволить при використанні вугілля на ТЕС зменшити викиди діоксиду сірки більше ніж у два рази.

Також досліджено можливість застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, як компонентів паливних мазутів та/або бітумів, модифікованих полімерами.

У п'ятому розділі наведені технологічні аспекти оксидаційного очищення високосірчистого кам'яного та бурого вугілля; розраховано і підтверджено позитивний економічний ефект від промислової реалізації даного процесу.

На основі результатів проведених досліджень розроблено технічні умови ТУ У 05.1 – 02071010 – 165:2014 «Компонент сировини для виробництва пиловугільного палива, що одержується з низькометаморфізованого високосірчистого кам'яного вугілля», чинні на дослідну партію об'ємом 1000 тонн.

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» в теоретичних заняттях з дисципліни

«Сучасні технології переробки горючих копалин», що підтверджуються актом впровадження.

Ефективність застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля у якості пластифікатора модифікованих бітумів підтверджено актом випробування на філії «Бродівська ДЕД» дочірнього підприємства «Львівський Облавтодор».

Ключові слова: оксидаційне знесірчення (очищення) вугілля, пиловугільне паливо, органічна маса вугілля, ступені вилучення та перетворення загальної і піритної сірки, смола розкладу.

Список публікацій здобувача:

1. Пиш'єв С.В. Перетворення органічної частини бурого вугілля в процесі його оксидаційного знесірчення. Повідомлення 2. Дериватографічні дослідження / С.В. Пиш'єв., В.М. Гунька, В.В. Кочубей., Ю.В. Присяжний., М.Є. Швед // УглеХимический журнал. – 2013. – № 1-2. – С. 29-33. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень по знесірченні бурого вугілля).*

2. Пиш'єв С.В. Одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з високосірчистого низько- та середньометаморфізованого кам'яного вугілля / С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний, М.Є. Швед // УглеХимический журнал. – 2015. – № 6. – С. 10-16. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних дослідження та їх обробці).*

3. Пиш'єв С.В. Встановлення областей перебігу реакцій перетворення сірки під час оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого вугілля / С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний, М.Є. Швед // Технологічний аудит і резерви виробництва. – 2016. – №3 – С. 48-53. *(Index Copernicus).* *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробці та узагальненні).*

4. Швед М.Є. Вплив температури на процес одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з високосірчистого

низькометаморфізовано вугілля / М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний // УглеХимический журнал – 2017. – №2. – С. 16-21. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх оброблені та підготовленні матеріалів до друку).*

5. Mariia Shved. Effect of oxidant relative flow rate on obtaining raw material for pulverized coal production from high-sulfuric low grade coal / Shved Mariia, Pyshyev Serhiy, Prysiazhnyi Yuriy // Chemistry & Chemical Technology – 2017. – Vol. 11. – № 2. – P. 236-241. **(Scopus)**. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень по знесірченні низькометаморфізованого кам'яного вугілля та їх обробці та узагальненні).*

6. Serhiy Pyshyev. Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen / Serhiy Pyshyev, Volodymyr Gunka, Yuriy Grytsenko, Maria Shved, Victoria Kochubei // International Journal of Pavement Research & Technology. – 2017. – Vol. 10 Issue 4. – P. 289-296. **(Scopus)**. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень пов'язаних з одержанням пластифікатора для БМП).*

7. Швед М.Є. Патент 116280 Україна, МПК (2017.01) C10C 3/00. Спосіб одержання пластифікатора для дорожніх бітумів / Швед М.Є., Пиш'єв С.В., Присяжний Ю.В., Гриценко Ю.Б.; заявник і власник патенту НУ «Львівська політехніка». – № u201612706; заяв. 13.12.2016; опубл. 10.05.2017, Бюл. №9. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних, їх обробці та підготовленні матеріалів до публікації).*

8. Пиш'єв С.В. Оксидаційне знесірчення кам'яного вугілля з метою отримання сировини для виробництва пиловугільного палива / С.В. Пиш'єв, В.М. Гунька, Ю.В. Присяжний, М.Є. Швед // Розвиток наукових досліджень – 2012: збірник наукових праць по матеріалах VIII Міжнародної науково-практичної конференції, 19-21 листопада 2012 р. – Полтава, 2012. – С. 63-65. *(Участь автора полягає в проведенні технічного аналізу вихідної сировини і знесірченого вугілля).*

9. Shved Marija. The study of oxidative desulphurization of different metamorphism degrees coal / Marija Shved // 11th Students' Science conference", 03-06 October 2013-Bedlewo: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej. – Wroclaw, 2013. – P. 419-424. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні).*

10. Присяжний Ю.В. Матеріальний баланс оксидаційного знесірчування кам'яного вугілля марки "ДГ" / Ю.В. Присяжний, М.Є. Швед // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доповідей VII міжнародної науково-технічної конференції, 19-24 травня 2014 р. – Л.: Вид-во Львівської політехніки. – Львів, 2014. – С. 98. *(Участь автора полягає у проведенні хроматографічного аналізу газів знесірчення).*

11. Швед М.Є. Застосування побічних продуктів оксидаційного знесірчення вугілля / М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв // 72-а студентська науково-технічна конференція, жовтень 2014: збірник тез доповідей, жовтень 2014. – Л.: Вид-во Львівської політехніки. – Львів, 2014. – С. 275-276. *(Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні).*

12. Швед М.Є. Одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з низькометаморфізованого вугілля / М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний, В.М. Гунька // Хімія та сучасні технології: збірник тез доповідей VII міжнародної науково-технічної конференції, 27-29 квітня 2015 р. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 132-133. *(Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень пов'язаних із оксидаційним очищенням низькометаморфізованого кам'яного вугілля).*

13. Швед М.Є. Кінетичні закономірності процесу одержання сировини для виробництва пиловугільного палива із низькометаморфізованого кам'яного вугілля / М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний // Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин: матеріали II міжнародної наукової конференції, 5-7 листопада 2015 р. –

Львів, 2015. – С. 94. *(Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні).*

14. Швед М.Є. Смола процесу оксидаційного знесірчення вугілля – пластифікатор бітумів, модифікованих полімерами / М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний, Ю.Б. Гриценко // *Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС 2016): збірник тез доповідей ІХ української наукової конференції, 29-30 березня 2016 р. – Вінниця, 2016. – С. 207. (Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень пов'язаних із оксидаційним знесірченням бурого вугілля).*

15. Швед М.Є. Використання смоли оксидаційного очищення бурого вугілля в якості компоненту нафтових палив / М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний, М.В. Тимчук // *Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доповідей VIII міжнародної науково-технічної конференції, 16-21 травня 2016 р. – Л.: Видавництво Львівської політехніки. – Львів, 2016. – С. 141. (Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні).*

16. Швед М.Є. Шляхи застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, що одержується в результаті його оксидаційного знесірчення // М.Є. Швед, Ю.В. Присяжний, Ю.Б. Гриценко, С.В. Пиш'єв // *VI Міжнародна науково-технічна конференція “Проблеми хімотології”, 19-23 червня 2017 р.: монографія. – К: Центр учбової літератури. – Київ, 2017 р. – С. 190-194. (Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні).*

SUMMARY

Shved M. Ie. Obtaining and application of oxidative depuration of brown and black coal products. – Qualifying scientific work on the manuscript rights.

The thesis for a scientific degree of doctor of philosophy in technical sciences in specialty 05.17.07 – chemical technology of fuel and lubricants materials. –

Lviv Polytechnic National University, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2018.

The topical issue of the dissertation is elaboration the ways of rational apply of the main products obtained in the process of coal oxidative depuration.

In the first chapter is considered the total number of nonrenewable energy sources supplies and established the coal share in it. Provided the data of initial energy sources, coal in particular, consumed in the world and Ukraine. It`s been described the coal structures and features. As coal comprises sulfur compounds, so it`s given the number of high-sulfur coal reserves in the world and Ukraine. It`s been determined the reasons why coal with high content of sulfur cannot be used in any branch of manufacturing. It`s been described the methods allow partly avoid or prevent consequences fallow the use of coal with high sulfur content. The short characteristic of the related works of coal oxidative depuration of different brands is presented, and on the basis of these works it has been formed the potential research direction: getting and using coal purified from sulfur as raw material for producing coal-dustfuel (CDF). As in the process of coal oxidative depuration, except the basic product (desulphurized coal), the resin of decomposition of the coal organic part is obtained, it`s been analyzed the most perspective ways of its applying.

In the second chapter is given the characteristics of raw material and substance used in the experiments. It`s been described the methods of conducting the experiments and analysis of fresh raw material and obtained products; it`s given the calculation algorithm for the experimental data operating. It`s been substantiated the main indicators of the oxidative depuration process efficiency, to get the raw material for producing coal-dustfuel:

- The degree of total sulphur conversion (DTSC);
- The degree of pyrite sulphur removal (DPSR) %;
- The degree of coal organic matter conversion (DCOM), %;
- Efficiency factor of COM conversion (K_{ef});
- The degree of ash increase (DAI), %;

- Change of volatiles yield (CVY), %.

The indicators were calculated on the basis of the fresh coal weight, resin decomposition of the coal organic matter (COM) yields and desulphurized coal, sulfur content in fresh and desulphurized coal, volume and composition of gas desulphurization.

The third chapter comprises the experiments results of the influence of the process hydrodynamic indicators (grain size, oxidant linear velocity (OLV)) and the main factors (temperature, composition and oxidant consumption, process duration) affect the process of the oxidative depuration of the high sulfur low-metamorphosed coal, in order to get the raw material for producing coal-dustfuel.

It's been established that increasing the linear velocity of oxidant movement causes the increase of coal organic weight transformation intensity, as a result decreases the output of desulphurized coal, boost its ash and volatile matter yield. It's been proved, when rate of sulfur transforming reaction is limited by external diffusion of oxidant (mass-transfer coefficient is, $63\text{-}2,13 \cdot 10^{-3} \text{m/s}$), and fr. 0,1-0,25 mm desulphurized coal can be obtained, what completely meets requirements to CDF.

The same influence tendency of three main factors (temperature, duration, oxidant flow rate ratio (OFR)) on the oxidative depuration process to get the raw material for producing coal-dustfuel has been discovered. With increasing of the values of the factors, strengthen the intensification of the burn reaction of COM and sulfur transforming reaction, what causes the reduction of desulphurized coal yield, decrease the content of sulfur and volatile matter and increase the ash in it. The optimal limitations of the process factors values, to get the maximum of the desulphurized product with features that meet the raw material requirements for producing CDF should be considered: temperature range $425\text{-}450^{\circ}\text{C}$, time slot 15 – 30 m and ORF is equal $4,8 \text{ m}^3/(\text{h}\cdot\text{kg})$. The influence of water vapor provokes its increase in steam-air mixture, reduces the burn reaction of COM, what enlarge the desulphurized coal yield, ash matter reduction; at the same time water vapor intensifies the reaction of the formation of low molecular and/or thermally

unstable, which remain in the coal and evaporate / decompose during the volatile matter determination, it causes the increase of their yield from desulphurized coal. Water vapor in oxidant is 30 %vol. – the total amount of sulfur in desulphurized coal develops through the minimum. The optimal quantities are water vapor content in oxidant 30-50 %.

On the basis of the experimental research an adequate experimentally-statistic model of oxidative desulfurization process of high-sulfur low-grade metamorphosed coal was created with the purpose to receive raw materials for CDF production; and optimal values of the process factors were determined for fr. 0,1-0,25 m. at oxidant velocity movement 0,044 m/s: temperature – 430 °C, duration – 15 min., OFR 5,10 m³/h·kg, content of water vapor in the oxidant – 47% vol. As a result of implementation of the process of oxidative desulfurization of low-grade metamorphosed coal with the given values of the process factors it is possible to receive a desulfurization product that meets the requirements of raw materials for coal-dustfuel production № 3,4 accordingly TS U 05.1 – 02071010 – 165:2014.

The fourth chapter of the dissertation research paper is devoted to the establishment of regularities of the process of oxidative depuration of brown coal with the purpose to receive the maximal quantity of decomposition resin and the satisfactory level of sulphur recovery. It`s been established that oxidative desulfurization of the brown coal ought to be implemented with the following factors of the procedure: the content of water vapor in the oxidant 70 % wt, OFR is around 2,4 m³/h·kg; temperature 425 °C and duration 15 min.

Realization of the process under the mentioned conditions allows to receive the quite significant quantities of the main products (tar and desulphurized coal), yield of which is more than 89 % wt. And besides, the degree of transformation of the general sulfur reaches 55,52%, what allows to reduce emissions of sulfur dioxide more than twice during the coal using at the thermal electric power station.

Also, the possibility to use decomposition resin of the brown coal organic matter as the elements of petcoke and/or polymer modified asphalt bitumen was investigated.

In the fifth chapter technological aspects of the oxidative depuration of high-sulfur hard and brown coal were given; a positive economic effect from industrial realization of this process was calculated and confirmed.

Based on the results of the conducted researches technical conditions of TS U 05.1 – 02071010 – 165:2014 “Component of raw materials for coal-dustfuel production that is received from low-grade metamorphosed high-sulfur hardcoal” were developed, valid for an experimental batch with volume of 1000 tons.

The results of the experimental research are implemented into the studying process at the Department of Chemical Technology of Oil and Gas Processing, Lviv Polytechnic National University for students of 161, Department of Chemical Engineering specialization in theoretical classes of “Modern technologies of fossil fuels processing” discipline, that are confirmed by the implementation act.

Efficiency of the plasticizer (resin decomposition of the brown coal organic matter) is confirmed by the act of trial BMP.

Keywords: oxidative desulfurization (depuration), coal-dust fuel, coal organic matter, degrees of conversion and removal of total and pyrite sulfur, decomposition resin.

The list of the getter's publications:

1. Pysh'ev S.V. Conversion of organic brown coal during his oxidative desulphurization. Message 2. Deryvatohrafic study. / S.V. Pysh'ev, V.M. Gunka, V.V. Kochubey, Yu.V. Prisyazhny, M.E. Shved // Journal of Coal Chemistry. – 2013. – № 1-2. – pp. 29-33. (Researcher's personal contribution is to carry out experimental research on the loss of brown coal).

2. Pysh'ev S.V. Raw material for the production of powdered-coal fuel from high-sulphuric low- and medium-metamorphized black coal / V. Pysh'ev, Yu.V. Prisyazhny, M.E. Shved // Journal of Coal Chemistry – 2015. – № 6. – pp. 10-16. (Researcher's personal contribution is to carry out experimental research and its processing).

3. Pysh'ev S.V. Determination of proceeding areas for the sulfur conversion during low-metamorphized coal oxidative desulphurisation / V. Pysh'ev, Yu.V. Prisyazhny, M.E. Shved // Technology audit and production reserves– 2016 - №3 – pp. 48-53. (*Index Copernicus*). (Researcher's personal contribution is to carry out experimental researches, their processing and generalization).

4. Shved M. Ie. Temperature effect on the process of obtaining raw materials for the production of pulverized coal from low-rank coal with high Sulphur content / M.E. Shved, V. Pysh'ev, Yu.V. Prisyazhny // Journal of Coal Chemistry 2017. – №2. – pp. 16-21. (Researcher's personal contribution is to carry out experimental studies, to process them and to prepare materials for printing).

5. Mariia Shved. Effect of oxidant relative flow rate on obtaining raw material for pulverized coal production from high-sulfuric low grade coal / Shved Mariia, Pyshyev Serhiy, Prisyazhnyi Yuriy // Chemistry & Chemical Technology – 2017. – Vol. 11. – № 2. – pp. 236-241. (*Scopus*). (Researcher's personal contribution is to carry out experimental research on the degradation of low-metamorphism coal and its processing and generalization).

6. Serhiy Pyshyev. Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen / Serhiy Pyshyev, Volodymyr Gunka, Yuriy Grytsenko, Maria Shved, Victoria Kochubei // International Journal of Pavement Research & Technology – 2017, Vol. 10 Issue 4. – pp. 289-296. (*Scopus*). (Researcher's personal contribution is to carry out experimental studies related to the preparation of plasticizer for BMP).

7. Mariia Shved. Pat. 116280 Ukraine, MPK (2017.01) C10C 3/00. Method for obtaining plasticizer for road bitumen // Shved M., Pyshyev S., Prisyazhnyi Yu. Grucenko Yu.; patent owner National University "Lviv Polytechnic". – № u201612706; appl. 13.12.2016 ; publ.10.05.2017, Bull. № 9. (In Ukrainian). (Researcher's personal contribution is to carry out the pilot, to process and prepare the materials for publication).

8. Pysh'ev S.V. Oxidative desulphurization of coal for the purpose of obtaining raw materials for the production of pulverized coal / S.V. Pysh'ev, V.M.

Gunka, Yu.V. Prisyazhny, M.E. Shved // Development of scientific research – 2012: Collection of scientific works on the materials of the VIII International scientific and practical conference November 19-21, 2012, Poltava, 2012 - PP. 63-65. (Researcher's personal contribution is to conduct a technical analysis of raw materials and desulphurized coal).

9. Marija. Shved The study of oxidative desulphurization of different metamorphism degrees coal // Shved M. //11th Students' Science conference", 03-06 October 2013-Bedlewo: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, 2013. –PP., 419-424. (Researcher's personal contribution is to carry out experimental researches, their processing and generalization).

10. Prisyazhny Yu. The material balance of oxidative desulphurization of coal of type "CG"/ Yu.V. Prisyazhny, M.E. Shved // Advance in petroleum and gas industry and petrochemistry: Collection of abstracts of the VII International scientific and technical conference, May 19-24, 2014, Lviv / Lviv Polytechnic National University. Lviv: Publishing house of Lviv Polytechnic, 2014. – P. 98. (Researcher's personal contribution is to carry out a chromatographic analysis of the desulphurized gases).

11. Shved Marija. Application of by-products of oxidation oxidative desulfurization of coal / Shved M. // 72th students' scientific-technical conference: Collected theses of reports. – Lviv: Publishing house of Lviv Polytechnic, 2014. – PP. 275-276. (Researcher's personal contribution is to carry out experimental researches, their processing and generalization).

12. Shved M. Production of raw materials for the production of coal-pulverized coal from low-metamorphism coal / M.E. Shved, S.V. Pysh'ev, V.M. Gunka, Yu.V. Prisyazhny // Chemistry and modern technology: Collection of abstracts of the VII International scientific and technical conference, April 27-29, 2015, Dnipro, 2015 – PP. 132-133. (Researcher's personal contribution is to carry out experimental studies related to the oxidation purification of low-metamorphism coal).

13. Shved M. Kinetic regularities of the process of obtaining raw materials for the production of pulverized coal from low-metamorphism coal / M.E. Shved, S.V. Pysh'ev, Yu.V. Prisyazhny // Actual problems of chemistry and technology of organic substances: Collection of abstracts of the II International scientific conference, November 5-7, 2015, Lviv, 2015 – P. 94. (Researcher's personal contribution is to carry out experimental researches, their processing and generalization).

14. Shved M. Resin oxidative desulphurization of coal-plaster plaster, modified by polymers / Shved M., Pyshyev S., Prysiashnyi Yu. Grucenko Yu. // Chemical problems of the present: Collection of abstracts of the IX Ukrainian scientific conference, March 29-30, 2016, Vinnitsa, 2016 – P. 207 (Researcher's personal contribution is to carry out experimental studies related to oxidative desulphurization of brown coal).

15. Shved M. Use of oxidative purification resin of brown coal as a component of petroleum fuels / Shved M., Pyshyev S., Prysiashnyi Yu. Tymchuk M. // Advance in petroleum and gas industry and petrochemistry: Collection of abstracts of the VII International scientific and technical conference, May 16-21, 2016, Lviv / Lviv Polytechnic National University. Lviv: Publishing house of Lviv Polytechnic, 2016. – P. 141. (Researcher's personal contribution is to carry out experimental researches, their processing and generalization).

16. Shved M. Application of destruction resin of lignite organic matter obtained under oxidative desulfurization / Shved M., Pyshyev S., Prysiashnyi Yu. Grucenko Yu // The VIth International Conference of Science and Technology "Problems of Chemmotology": Monograf – K: Center of educational literature, 2017 – PP. 190-194. (Researcher's personal contribution is to carry out experimental researches, their processing and generalization).

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	20
ВСТУП.....	21
РОЗДІЛ 1. ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ ВИСОКОСІРЧИСТОГО ВУГІЛЛЯ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	27
1.1. Загальна характеристика покладів невідновлюваних джерел енергії в світі та Україні.....	28
1.2. Структура споживання первинних енергетичних ресурсів у світі та в Україні.....	31
1.3. Структура, склад та характеристика вугілля.....	33
1.4. Характеристики сірчистості вугілля у світі та Україні.....	35
1.5. Наслідки використання вугілля, що містить у своєму складі сірку... 38	38
1.6. Методи усунення наслідків, які виникають при використанні сірчистого і високосірчистого вугілля	40
1.6.1. Методи вилучення діоксиду сірки із димових газів ТЕС.....	41
1.6.2. Технології превентивного знесірчення вугілля	42
1.6.1.1. Фізичні методи.....	43
1.6.2.2. Біологічні методи.....	44
1.6.2.3. Фізико-хімічні методи.	44
1.6.2.4 Хімічні методи.....	45
1.6.3. Оксидаційне знесірчення вугілля.....	46
1.7. Застосування і вимоги до пиловугільного палива.....	49
1.8. Одержання модифікованих бітумів.....	52
1.9. Висновки до огляду літератури та постановка задачі.....	54
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....	56
2.1. Характеристика вихідних речовин.....	56
2.2. Опис лабораторної установки оксидаційного знесірчення вугілля.....	58
2.3. Методика проведення процесу оксидаційного знесірчення вугілля....	60

	18
2.4. Дослідження застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля.....	62
2.5. Методи аналізу сировини та одержаних продуктів.....	63
2.5.1. Технічний аналіз вугілля та визначення вмісту різних форм сірки...	64
2.5.2 Аналіз смоли розкладу.....	64
2.5.3. Аналіз фізико-технологічних показників вихідного дорожнього бітуму та бітумної композиції.....	64
2.5.4 Аналіз модифікатора.....	64
2.5.5. Аналіз складу газів знесірчення.....	65
2.6. Методики проведення розрахунків.....	66
2.6.1. Розрахунок показників, що характеризують ефективність досліджуваного процесу ОЗ.....	66
2.6.2. Розрахунок гідродинамічних та кінетичних параметрів процесу.....	69
2.6.3. Розрахунок теплового балансу.....	71
2.6.4. Розрахунок показників адекватності експериментально-статистичної моделі.....	73
РОЗДІЛ 3. ОКСИДАЦІЙНЕ ЗНЕСІРЧЕННЯ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ НИЗЬКОГО СТУПЕНЯ МЕТАМОРМІЗМУ З МЕТОЮ ОДЕРЖАННЯ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПИЛОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА.....	
	76
3.1. Дослідження гідродинамічних параметрів процесу.....	77
3.2. Вплив температури.....	92
3.3 Вплив тривалості.....	99
3.4 Вплив кратності витрати оксиданту.....	104
3.5. Вплив складу оксиданту.....	111
3.6 Розробка математичної моделі та встановлення оптимальних умов.....	119
3.7. Висновки до розділу 3.....	131
4. ОДЕРЖАННЯ І ВИКОРИСТАННЯ СМОЛИ, ЩО УТВОРЮЄТЬСЯ ПІД ЧАС ПРОЦЕСУ ОКСИДАЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ БУРОГО ВУГІЛЛЯ.....	
	133
4.1 Встановлення умов процесу оксидативного знесічення бурого	

	19
вугілля.....	134
4.2 Дослідження впливу чинників.....	134
4.2.1. Дослідження впливу складу оксиданту.....	134
4.2.2. Дослідження впливу температури.....	139
4.2.3. Дослідження впливу кратності витрати оксиданту.....	144
4.2.4 Дослідження впливу тривалості на процес.....	148
4.2.5 Оптимальні умови процесу одержання смоли розкладу органічної маси бурого вугілля.....	152
4.3. Застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля.....	153
4.3.1. Застосування смоли розкладу в якості котельних палив.....	154
4.3.2. Застосування в якості пластифікатора.....	155
4.4. Висновки до розділу 4.....	157
РОЗДІЛ 5. ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ПВП І СМОЛИ РОЗКЛАДУ БУРОГО ВУГІЛЛЯ.....	159
5.1 Матеріальні та теплові баланси процесів знесірчення вугілля.....	159
5.2. Принципова технологічна схема та карта процесу оксидаційного знесірчення вугілля.....	165
5.3. Основи технології одержання БМП з використанням в якості пластифікатора смоли розкладу органічної маси бурого вугілля.....	170
5.4. Оцінка економічної доцільності здійснення процесу оксидаційного знесірчення кам'яного вугілля марки ДГ та бурого вугілля.....	172
5.4.1. Економічна оцінка технології знесірчення бурого вугілля.....	172
5.4.2. Економічна доцільність процесу оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого кам'яного вугілля.....	174
5.5. Висновки до розділу 5.....	177
ВИСНОВКИ.....	179
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	181
ДОДАТКИ.....	202

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Б	буре вугілля
БМП	бітум, модифікований полімерами
В.п	водяна пара
ГЗ	гази знесірчення
ДДГ	десульфуризація димових газів
ДГ	вугілля марки довгополум'яне газове
ІКС	інден-кумаронова смола
КВО	кратність витрати оксиданту
ЛШРО	лінійна швидкість руху оксиданту
ОЗ	оксидаційне знесірчення
ОМВ	органічна маса вугілля
ОС	оксид сірки
ПВП	пиловугільне паливо
ППС	паро-повітряна суміш
СВПВП	сировина для виробництва пиловугільного палива
СЗВЛ	ступінь зміни виходу летких
СЗЗ	ступінь збільшення зольності
СПОМВ	ступінь перетворення органічної маси вугілля
ТЕС	теплоелектростанція
ТЕЦ	теплова електроцентрально

ВСТУП

Актуальність теми. Станом на сьогоднішній день вугілля є одним з головних невідновлюваних джерел енергії і його внесок у сировинну базу енергоносіїв з кожним роком зростає. Однак, через високий вміст сірки у вугіллі його використання ускладнюється як у енергетичній (на ТЕС), так і у коксівній галузях (виробництво коксу та сировини для одержання пиловугільного палива (ПВП)). Пояснюється це тим, що сірка, яка міститься у вугіллі, під час спалювання останнього на ТЕС перетворюється в діоксид сірки (IV), який під дією кисню частково може окиснюватися до SO_3 , разом з ним розчиняється у воді та випадати у вигляді так званих «кислотних дощів». Аналогічною є ситуація із сіркою, що міститься у коксі і ПВП. Окрім того, сірчисті сполуки коксу та ПВП негативно впливають на їхнє використання у доменному виробництві: сірка переходить у чавун і сталь, що, своєю чергою, послаблює механічні властивості й зменшує корозійну стійкість металічних виробів.

Одним з перспективних методів превентивного знесірчення вугілля є його оксидаційне очищення (знесірчення) паро-повітряною сумішшю, яке рекомендується застосовувати у енергетичній галузі.

Аналізу літератури дає змогу припустити, що даний процес міг би ефективно застосовуватися для одержання вугілля, яке використовуватиметься у коксівній галузі як пиловугільне паливо.

Зазначимо, що у ході процесу оксидаційного знесірчення (ОЗ) як побічний продукт утворюється смола розкладу органічної маси вугілля (ОМВ). Особливо велика кількість цієї смоли одержується під час знесірчення бурого вугілля. Проте у попередніх працях методи і напрямки застосування смоли детально не вивчались, а вплив чинників на її властивості не досліджувався взагалі. Виходячи із вищеподаного та враховуючи великі запаси в Україні високосірчистого бурого та низькометаморфізованого вугілля, дослідження процесу ОЗ даних марок

вугілля та ефективного застосування отриманих продуктів (наприклад, знесірченого вугілля як сировини для приготування ПВП та смоли розкладу) є актуальними питаннями на сьогодні і потребують детального вивчення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» – «Розроблення основ процесів переробки горючих копалин, одержання та застосування моторних палив, мастильних матеріалів, мономерів, полімерів, смол, в'язучих і поверхнево-активних речовин з вуглеводневої сировини». Окремі частини роботи виконано в межах держбюджетних науково-дослідних робіт: «Розроблення технології одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з низькометаморфізованого вугілля» (№ держреєстрації 0113U003197); «Дорожні бітуми та бітумні емульсії, модифіковані полімерами і смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля» (№ держреєстрації 0117U004451).

Мета і завдання дослідження.

Метою дисертаційної роботи є розроблення наукових основ технологій оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого кам'яного вугілля з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива та оксидаційного очищення бурого вугілля для отримання смоли розкладу його органічної маси, яка може застосовуватись у якості компонентів котельних палив та/або пластифікатора дорожніх бітумів.

Для досягнення мети необхідно розв'язати такі основні завдання:

- вивчити вплив гідродинамічних параметрів та основних чинників (температури, тривалості, кратності витрати та складу оксиданту) на процес оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого високосірчистого кам'яного вугілля, який здійснюється з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива;

- на основі математичного опрацювання результатів експериментів по вивченню процесу оксидаційного очищення вугілля низького ступеня вуглефікації встановити його оптимальні умови, за яких буде можливе одержання знесірченого вугілля, яке відповідатиме вимогам до сировини для виробництва пиловугільного палива;

- вивчити вплив чинників на характеристики смоли розкладу, що отримується під час оксидаційного знесірчення бурого вугілля, та встановити оптимальні умови проведення цього процесу;

- встановити фізико-хімічні характеристики даної смоли та на основі цих досліджень запропонувати перспективні шляхи її застосування;

- розрахувати матеріальні та теплові баланси процесів знесірчення бурого та низькометаморфізованого кам'яного вугілля;

- розробити принципову технологічну схему процесу оксидаційного очищення кам'яного та бурого вугілля, поєднану з технологією застосування смоли розкладу.

Об'єкт дослідження – процеси оксидаційного очищення вугілля різних ступенів метаморфізму.

Предмет дослідження – одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з низькометаморфізованого високосірчистого кам'яного вугілля та котельних палив і пластифікатора бітумів з бурого вугілля в ході процесів їх оксидаційного очищення.

Методи дослідження.

Процес оксидаційного очищення вугілля здійснювали за умов, близьких до ізотермічних у псевдозрідженому шарі, що утворювався подачею пароповітряної суміші. Технічний аналіз вугілля, а саме: визначення вологості, зольності, виходу летких речовин, різних форм сірки у вугіллі проводили згідно з нормативними документами. Вміст загальної сірки у вугіллі визначали методом Ешка. Для вивчення складу газів знесірчення застосовувалась проявна адсорбційна хроматографія. Визначення кінематичної та умовної в'язкості, густини, зольності, вмісту сірки,

коксивності, масової частки води, температури спалаху у відкритому тиглі, температури застигання смоли розкладу органічної маси вугілля проводили згідно з нормативними документами. Температуру розм'якшення, дуктильність, penetрацію, адгезію бітумів визначали за стандартизованими методиками.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше:

- встановлено вплив гідродинамічних параметрів процесу (розмір зерна, лінійна швидкість руху оксиданту) на перебіг оксидаційного очищення різних фракцій низькометаморфізованого високосірчистого кам'яного вугілля та доведено, що за умови, коли швидкість реакцій перетворення сірки лімітується зовнішньою дифузією оксиданту (коефіцієнт масопередачі становить $1,63-2,13 \cdot 10^{-3}$ м/с), з фр. 0,1-0,25 мм можна отримати знесірчене вугілля, яке повністю відповідає вимогам до ПВП;

- експериментально підтверджено, що за температури 430°C , тривалості 15 хв, вмісту водяної пари у оксиданті 47 % об. та КВО на рівні $5,1 \text{ м}^3/(\text{год}\cdot\text{кг})$ у ході процесу оксидаційного очищення високосірчистого низькометаморфізованого кам'яного вугілля забезпечується мінімальне перетворення органічної частини вугілля та максимальне перетворення піритної сірки в її діоксид, що дає змогу отримувати сировину для виробництва пилувугільного палива;

- розширено уявлення про процес оксидаційного знесірчення бурого вугілля та встановлено, що оксидаційне знесірчення бурого вугілля з метою одержання максимальної кількості смоли розкладу органічної маси вугілля із відповідними показниками якості варто здійснювати при наступних чинниках процесу: вмісту водяної пари в оксиданті 70 % мас.; КВО на рівні $2,4 \text{ м}^3/(\text{год}\cdot\text{кг})$; температурі 425°C та тривалості 15 хв.

Практичне значення отриманих результатів.

Встановлено, що використання оксидаційних технологій для знесірчення низькометаморфізованого високосірчистого вугілля дозволить збільшити сировинну базу металургійної промисловості. На основі проведених досліджень

розроблено експериментально-статистичну математичну модель і визначено оптимальні умови ОЗ кам'яного вугілля низького ступеня вуглефікації, які дозволяють одержати знесірчений продукт з вмістом сірки до 1,5 % мас., зольністю до 10 % мас. та виходом летких до 38 %, що відповідає вимогам до сировини для виробництва пиловугільного палива.

На підставі експериментальних досліджень визначено оптимальні умови проведення процесу ОЗ бурого вугілля з метою одержання максимальної кількості смоли розкладу органічної маси вугілля (ОМВ). Смолу розкладу можна використовувати:

- як котельні палива, зокрема, як паливний мазут марки «100» або компонент суднового в'язкого палива;

- як пластифікатор бітумів, модифікованих полімерами, що дозволить покращити пластичні властивості модифікованих бітумів, не погіршуючи при цьому його адгезію та температуру розм'якшення.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі патентної та періодичної літератури; загальній постановці проблеми; плануванні й особистому виконанні експериментальних досліджень та обробленні й узагальненні їхніх результатів; формулюванні основних теоретичних положень і висновків дисертаційної роботи. Внесок автора у вирішення завдань, що виносяться на захист, є основним.

Визначення мети, завдань та черговості проведення досліджень, планування етапів виконання роботи, обговорення отриманих результатів, написання статей і тез доповідей на конференціях здійснювалося разом з науковим керівником – д.т.н., проф. Пиш'євим С.В.

Апробація результатів роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та опубліковані в матеріалах міжнародних та вітчизняних конференцій, зокрема: VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Розвиток наукових досліджень» (м. Полтава, Україна, 2012 р.); 11 Students' Science Conference" (Bedlewo, Poland, 2013); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній і

нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Україна, 2014 р.); 72 студентській науково-технічній конференції (м. Львів, Україна, 2014 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, Україна, 2015 р.); II Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (м. Львів, Україна, 2015 р.); IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення – 2016» (м. Вінниця, Україна, 2016 р.); VIII науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Україна, 2016 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хіммотології» (с. Волосянка, Україна, 2017 р.).

Публікації. Основні положення дисертації опубліковані у 6 статтях, з них 5 статей – у наукових фахових виданнях України (в т.ч. 2 – у виданнях, що входять у наукометричні бази даних), 1 стаття – у науковому періодичному виданні іншої держави, що входить у наукометричні бази даних, 1 патенті України на корисну модель та у 9 матеріалах і тезах доповідей наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури та 7 додатків; містить 67 таблиць та 51 рисунок. Загальний обсяг дисертації – 215 сторінок; обсяг, який займають ілюстрації, таблиці, список джерел використаної літератури та додатки, становить 62 сторінки.

РОЗДІЛ 1

ПРОБЛЕМИ ВИКОРИСТАННЯ ВИСОКОСІРЧИСТОГО ВУГІЛЛЯ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Виходячи із теми дисертаційної роботи аналіз патентної та періодичної літератури був сформований таким чином, щоб підтвердити необхідність здійснення досліджень процесу оксидаційного очищення з метою одержання нових продуктів та їх раціонального застосування. Для цього розглянуто загальну кількість запасів невідновлюваних джерел енергії та встановлено, яку частку у даних запасах займає вугілля. Наведено дані про структуру споживань первинних енергетичних ресурсів, зокрема вугілля, у світі та Україні. Описано структуру та особливості вугілля. Виходячи з того, що в структурі вугілля містяться сірковмісні сполуки, наведено кількість запасів високосірчистого вугілля у світі та Україні. Встановлено причини, чому вугілля із високим вмістом сірки неможливо використовувати в жодній галузі. Описано методи які дозволяють частково усунути чи попередити наслідки, що виникають під час використання вугілля з високим вмістом сірки. Коротко охарактеризовано роботи, які були присвячені оксидаційному знесірченню вугілля різних марок, та на основі аналізу даних робіт сформовано перспективний напрямок досліджень, а саме розроблення процесу оксидаційного очищення з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива. Для цього проаналізовано характеристики та вимоги, що висуваються до сировини для виробництва пиловугільного палива. Оскільки в процесі оксидаційного очищення вугілля крім основного продукту (знесірченого вугілля) одержується смола розкладу органічної частини вугілля, проаналізовано найбільш перспективні напрямки її застосування.

1.1 Загальна характеристика покладів невідновлюваних джерел енергії в світі та Україні

На сьогодні основним джерелом виробництва енергії є так звані невідновлювальні (вичерпні) природні ресурси, основними з яких є природний газ, нафта і вугілля. Станом на кінець 2015 року розподіл розвіданих світових запасів вуглеводнів виглядає наступним чином (рис. 1.1).



Рис. 1.1 Кількість розвіданих запасів вуглеводнів у світі, у млн. тон. [1].

Як видно із рис. 1.1 розвідані, запаси вугілля в декілька разів перевищують запаси нафти та газу. За статистичними даними британських науковців [1], враховуючи сучасний рівень споживання, світових запасів нафти в даний час залишилось приблизно на 61 рік, природнього газу – 53 роки, а твердих горючих копалин, насамперед, викопного вугілля на 114 років. Відтак, вугілля в перспективі може стати основним джерелом забезпечення потреб людства в енергетичних ресурсах та, можливо, хімічній сировині.

У табл. 1 подано дані про доведені запаси вугілля на кінець 2015 року, його частку від загального числа енергоресурсів та термін використання розвіданих запасів.

Як видно із таблиці 1.1 доведені запаси вугілля в кінці 2015 року склали близько 891531 млн. тонн, з яких близько 403199 є кам'яне і 488332 млн. тонн буре вугілля.

Таблиця 1.1

Доведені запаси вугілля на кінець 2015 р. [1]

Країни	Кам'яне вугілля, млн. тонн	Буре вугілля, млн. тонн	Всього, млн. тонн	Частка від загального числа енергоресурсів, %	Термін використання розвіданих запасів вугілля на кінець 2015 р., роки
Північна Америка	112835	132253	245088	27,5	276
Центральна та Південна Америка	7282	7359	14641	1,6	150
Європа та Євразія	92557	217981	310538	34,8	273
Країни Близького Сходу та Африки	32722	214	32936	3,7	123
Азіатсько-Тихоокеанський регіон	157803	130525	288328	32,3	53
Всього у світі	403199	488332	891531	100,0	114
в тому числі:					
Європейський Союз	4883	51199	56082	6,3	112
Країни колишнього Радянського Союзу	86524	141309	227833	25,6	435

Як видно із таблиці 1.1, доведені запаси вугілля в кінці 2015 року склали близько 891531 млн. тонн, з яких близько 403199 є кам'яне і 488332 млн. тонн буре вугілля.

Короткі відомості про розташування основних вугільних родовищ світу та кількість їх доведених запасів наведено на рис. 1.2 [1].

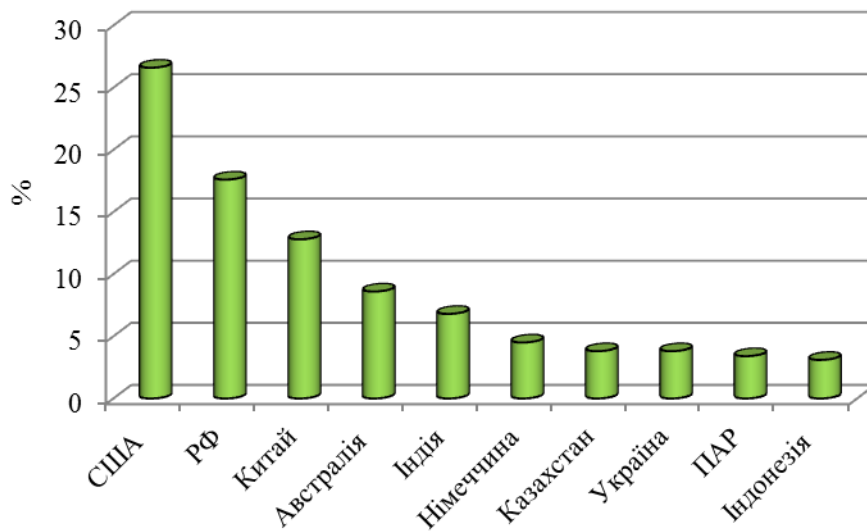


Рис. 1.2. Основні вугільні родовища

Виходячи із рис. 1.2, Україна входить до першої десятки вугільних родовищ світу. За даними British Petroleum Statistical Review of World Energy, станом на кінець 2015 року Україна диспонує 3,8 % світового запасу доведених покладів вугілля (33,9 млрд. тонн). Цієї кількості запасів достатньо, щоб підтримувати рівень видобутку вугілля в країні протягом 500 років [1].

Згідно даних ДНВП «Геоінформ України», станом на кінець 01.01. 2016 року сума доведених та прогнозованих запасів вугілля в Україні в декілька разів перевищують запаси нафти та газу і становлять близько 112,3 млрд. т. [2]. Кількість доведених запасів вугілля за різними даними коливається в межах 33,9–56,2 млрд. тонн. [1-5]. Основні поклади знаходяться у Донецькому, Дніпровському та Львівсько-Волинському вугільних басейнах, а також у Дніпровсько-Донецькій і Закарпатській вугленосних площинах.

Структура запасів вугілля трьох основних вугільних басейнів України розподілена наступним чином [3]:

– Донецький басейн: доведені ресурси (до глибини 1200-1500 м) кам'яного вугілля – 41,5 млрд. т, (близько 93% від всіх доведених запасів вугілля), з них коксівного – 12,8 млрд. т, антрацитів – 6,3 млрд. т. [4].

Загальна кількість робочих пластів басейну досягає 120, з них експлуатується 65 [2].

– Львівсько-Волинський басейн: доведені ресурси кам'яного вугілля – більше 1,15 млрд. т, з них коксівного – 0,4 млрд. т [4];

– Дніпровський буровугільний басейн: доведені запаси бурого вугілля – 2,2 млрд [4].

Як видно із вищеподаних даних частка покладів вугілля у світі значно перевищує частку покладів нафти і газу, а в структурі запасів України вона ще вища. Враховуючи вищеподану тенденцію, логічним, буде провести огляд структури споживання первинних енергетичних ресурсів та безпосередньо вугілля в Україні та світі.

1.2. Структура споживання первинних енергетичних ресурсів у світі та в Україні

За даними British Petroleum Statistical Review of World Energy [1] структура споживання основних первинних енергетичних ресурсів у світі станом на кінець 2015 розподілена наступним чином (рис. 1.3).

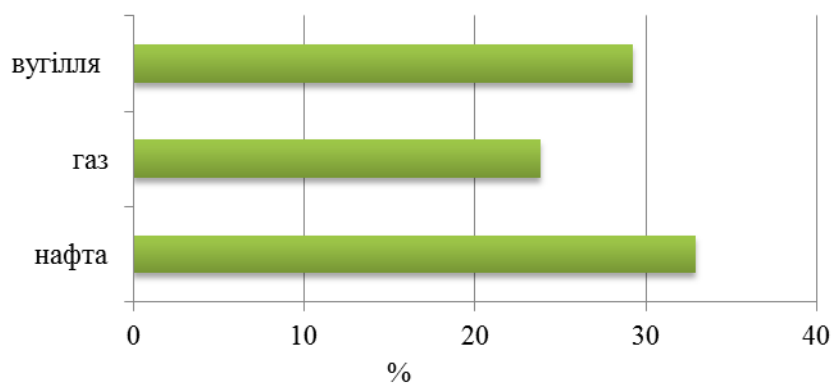


Рис.1.3 Розподіл споживання основних первинних енергетичних ресурсів

У табл. 1.2 наведено тенденцію споживання невідновлюваних джерел енергії у світі за останні 20 років.

Аналіз таблиці дозволяє ствердити, що у світі спостерігається тенденція збільшення споживання первинних джерел енергії. Слід відмітити, що споживання природного газу за два десятиріччя зросло на 64,4 %, нафти – 35,30 %, вугілля – 74,91 %.

Таблиця 1.2

Споживання невідновлювальних джерел енергії у світі [6-9]

Природний газ, млрд. м ³			
на кінець 1994 р.	на кінець 2004 р.	на кінець 2013 р.	на кінець 2014 р.
2063,5	2698,8	3381,0	3393,0
Нафта, млн. барелів			
на кінець 1994 р.	на кінець 2004 р.	на кінець 2013 р.	на кінець 2014 р.
24841,2	30334,0	33303,7	33611,4
Вугілля, млн. тонн			
на кінець 1994 р.	на кінець 2004 р.	на кінець 2013 р.	на кінець 2014 р.
2219,3	2914,5	3867,0	3881,8

Важливо зацентувати увагу на те, що вугілля є конкурентоспроможним енергоносієм, в порівнянні із газом, ціни якого постійно збільшуються [10].

Основними напрямками застосування вугілля у світі [11] є:

- виробництво електроенергії – 59 %;
- коксохімічна промисловість – 36%;
- інші галузі – 5%.

Структура споживання вугільної продукції в Україні має подібний характер до світової (рис.1.4) [3].

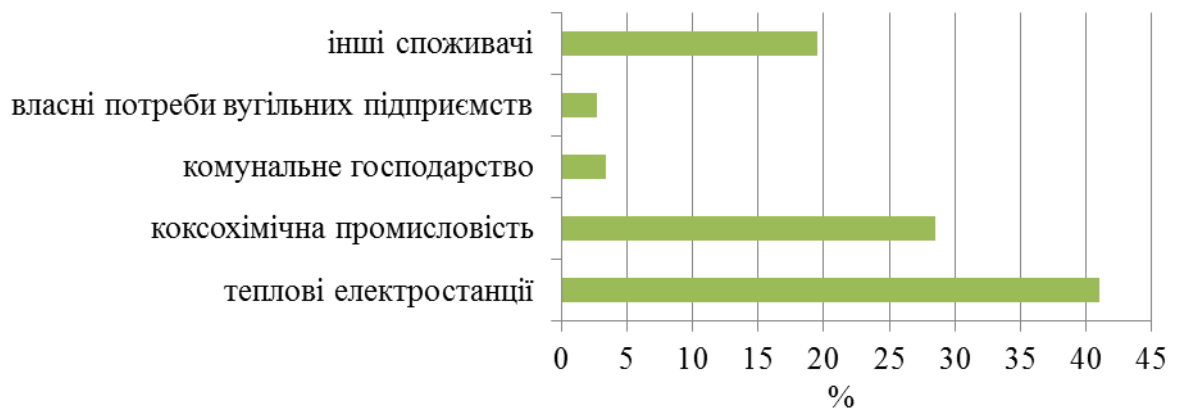


Рис. 1.4. Структура споживання вугільної продукції в Україні

Як видно із наведених даних (див. рис. 1.4) основними галузями споживання вугілля в Україні є також коксохімічна промисловість та енергетична галузь; їхня частка становить 69 % від загального обсягу споживання; дані показники є дещо нижчими від світових. Пояснюється це тим, що значна частка у виробництві електроенергії в Україні припадає на ядерну електроенергію (57% від загального виробництва електроенергії) [12]. На сьогодні спостерігається також скорочення видобутку вугілля через військові дії на сході України [13].

1.3 Структура, склад та характеристика вугілля

Напрямки використання вугілля залежать, насамперед, від його ступеня метаморфізму, та вмісту у ньому сірчистих сполук, тому надалі в огляді літератури розглянуто особливості складу і структури вугілля.

Викопне вугілля – тверда горюча копалина органічного походження. Вугільна речовина є складною багатомолекулярною сполукою, що утворилася з продуктів перетворення рослинних залишків [14]. Цей процес проходив протягом десятків мільйонів років і супроводжувався утворенням ароматичних структур з їх подальшим ущільненням і відщепленням найбільш слабо зв'язаних Н-, О і S-вмісних груп [15]. Варто зауважити, що саме від характеру та часу перетворення рослинних залишків, тобто ступеня хімічної зрілості вугілля (ступеня метаморфізму, вуглефікації), залежать склад та структура вугілля.

За ступенем хімічної зрілості вугілля поділяють таким чином: буре, кам'яне та антрацит. Кам'яне можна умовно розділити на три групи: з низьким, середнім та високим ступенями вуглефікації.

У міру збільшення ступеня метаморфізму у вугільній речовині спостерігається зменшення атомарного відношення Н/С та О/С, при цьому зростає ступінь ароматичності (частка атомів вуглецю, які входять до складу ароматичних фрагментів макромолекул) [15]. Зростання атомарної частки

вуглецю і ступеня ароматичності при підвищенні ступеня карбонізації призводить до зменшення реакційної здатності вугілля. Тому буре вугілля, яке володіє найнижчим ступенем метаморфізму, є найбільш реакційно здатним, а, відповідно, антрацит – найбільш хімічно інертним [16].

Наступним показником, який суттєво впливає на напрямки / можливості застосування вугілля, є вміст та розподіл за різними формами сірки. Варто зауважити, що сірка є найбільш шкідливою домішкою у вугіллі. На абсолютну величину загальної сірчистості впливають склад сировини, з якої утворилось вугілля та умови його утворення [17].

Сірка у вугіллі існує у чотирьох видах [18-25]: органічна, дисульфідна, сульфатна і елементарна.

Вміст елементарної сірки у вугіллі відносно малий і коливається в межах 0,03-0,17 % мас. [18].

Сульфатна форма сірки у вугіллі, в основному, представлена сульфатами заліза та кальцію (гіпсом). Якщо у місцях залягання і зберігання вугілля до нього не було доступу повітря і воно не зазнало штучних змін, то вміст сульфатної сірки не перевищує 0,1- 0,5 % мас. Більшу її кількість у вугіллі можна пояснити частковим перетворенням FeS_2 у сульфат заліза внаслідок так званих процесів «вивітрювання» [18-21].

Піритна і органічна – дві основні форми сірки вугілля; існує певна закономірність у співвідношенні між їх кількостями. У низькосірчистому вугіллі вміст органічної сірки перевищує вміст піритної. Основу ж сірчистого та високосірчистого вугілля складає піритна форма. Абсолютна її кількість у високосірчистому вугіллі може сягати понад 5,0 % мас., а відносна (порівняно з іншими формами) – більше 70 % мас. [18-20].

Піритна форма сірки у вугіллі представлена піритом (FeS_2), який знаходиться у вигляді прошарків, тонких вкраплень і окремих зерен [18].

Між вмістом загальної та піритної сірки в різний час для різних басейнів було виведено наступні кореляційні залежності (рівн. 1.1, 1.2), що вказує про

універсальність взаємозв'язку вмісту загальної і піритної сірки в вугіллі [19, 23, 24]:

$$S_p^d = 0,737S_t^d - 0,380 \quad (1.1)$$

$$S_p^d = 0,737S_t^d - 0,377 \quad (1.2)$$

Органічна сірка у вугіллі представлена різноманітними функціональними групами: сульфідними, дисульфідними, бістіоефірними, тіольними, тіофенними та тіофанними групами [24].

Проаналізувавши склад органічної сірки у вугіллі залежно від його ступеня метаморфізму, відзначимо, що у низькометаморфізованому вугіллі вона представлена, в основному, тіольною або сульфідною формами, а у високометаморфізованому – тіофеновою [20].

Зазвичай, вміст органічної сірки у вугіллі не перевищує 1,5 % мас., хоча є випадки, коли її кількість може сягати 8 % мас. [19, 20]. Найвищий вміст органічної сірки припадає на вугілля низького та середнього ступенів метаморфізму [19, 26].

Як зазначалося вище, вміст сірки, досить часто, визначає можливість використання вугілля у тому чи іншому напрямку, тому доцільним буде проведення аналізу світових та українських запасів вугілля за сірчистістю.

1.4 Характеристики сірчистості вугілля у світі та Україні

Для характеристики балансових запасів вугілля за вмістом сірки, варто виділити класифікацію вугілля за ступенем сірчистості. На сьогодні такої чіткої класифікації немає, однак у роботах [14, 16, 23] сформована наступна класифікація за групами вугілля по вмістом сірки (див. табл. 1.3).

Класифікація вугілля за сірчистістю

Номер групи	Назва групи	Вміст сірки, % мас
I	Низькосірчиста	від 0,5 до 1,5
II	Середньосірчиста	від 1,5 до 2,5
III	Сірчиста	від 2,5 до 4,0
IV	Високосірчиста	понад 4,0

Виходячи із вищеподаної класифікації, проаналізуємо основні вугільні басейни та родовища світу відносно вмісту у них сірки [19, 27, 28]:

- Австралія. Основними басейнами материка є Сіднейський басейн, розташований на південному сході. Вугілля даного басейну відноситься до низькосірчистого; басейн Боуен розташований на сході материка, вугілля даного басейну малосірчисте (0,5 – 1,0%); басейн Баррум розташований на побережжі Тихого океану вугілля малосірчисте (0,8%).

- Азія. Тут вугілля переважно низькосірчисте, до прикладу у вугільних родовищах Східного Сибіру, Красноярського краю та Сахаліну (Російська Федерація) вміст сірки не перевищує 0,5-0,7 % мас., але у деяких родовищах Японії та Китаю вміст сірки у вугіллі становить не менше ніж 3,5-4,0 % мас.;

- Африка. Основні поклади вугілля розташовані у Південно-Африканській Республіці (ПАР). Характеристика сірчистості вугілля ПАР показала, що більша його частина відноситься до середньосірчистого та сірчистого (вміст сірки від 1,5 до 4,2 % мас.);

- Європа. Основні поклади вугілля зосереджені у Німеччині та Франції, Російській Федерації та Україні. Сірчистість вугілля різних районів Німеччини становить (% мас.): Шаумбург – 1,30, Вальденбург – 1,43, Вестфалія - від 0,86 до 1,70. Вміст загальної сірки в найбільшому антрацитовому басейні Франції Ля-Тюіль коливається в межах від 1,01 до 1,25 % мас. Також низьким вмістом сірки характеризується вугілля Польщі,

Чехії і Словаччини (в основному, до 1,3 % мас.). У вугіллі Болгарії, Сербії, Хорватії та Угорщини спостерігається значне коливання сірчистості – від 0,19 до 6,20 % мас. Сірчистість покладів вугілля Російської Федерації коливається в дуже широких межах, наприклад, вугілля Кузбасу – низькосірчисте (вміст сірки не перевищує 0,5 – 0,8 % мас.), а загальний вміст сірки у вугіллі Підмосковського басейну перевищує 3,0 % мас.; деякі пласти Кузнецького басейну містять до 9,0 – 10,0 % мас. сірки. Сірчистість вугілля Донецького басейну, підтвержені запаси якого становлять понад 93 % всіх покладів вугілля в Україні [27], знаходиться в широкому діапазоні значень (від 0,5 до 9,3 % мас) [29,30]. У Донбасі кількість вугілля, із вмістом сірки понад 2,5 % мас., у середньому становить 70 % [2, 31]. Згідно держаного кадастру України [32] з 570 пластів вугілля, що розробляються в Донбасі, тільки 26,4 % пластів належать до категорії низькосірчистих, до сірчистих – 35,2 %, середньосірчистих – 24,0 % і високосірчистих – 14,4 %. Тільки 4 шахти з 74, що добувають коксівне вугілля, розробляють низькосірчисті пласти. З 238 пластів коксівного вугілля 113 (47,5 %) мають сірчистість до 2,5 %. Серед шахт, що добувають енергетичне вугілля, лише одна добуває низькосірчисте. Вугілля Львівсько-Волинського басейну належить, в основному, до сірчистого і високосірчистого: вміст сірки коливається, в основному, в межах 2,5-7,7 % мас. [28, 32]. Буре українське вугілля, що в основному зосереджене в Дніпровському буровугільному басейні, містить від 3 до 7 % мас. сірки (в середньому 3,5-4,2 % мас.) [14, 28, 32].

- Північна Америка. Основні запаси вугілля знаходяться у США. Приблизно дві треті від усього вугілля цієї країни становить високосірчисте вугілля, яке зосереджене у східних і середніх штатах (Колорадо, Канзас, Айова та інші). Також трапляються родовища малосірчистого вугілля (штати Монтана, Північна Дакота, Вашингтон, Нова Мексика, Пенсильванія);

- Південна Америка. Основними вугільними країнами даної частини світу є Чилі, Колумбія та Бразилія. Вміст сірки у вугільних басейнах цих

країн коливається у дуже широких межах – від 0,8-0,9 % мас. (у Колумбії) до 5,8 % мас. (у Чилі).

1.5. Наслідки використання вугілля, що містить у своєму складі сірку

У даному підрозділі розглянуто причини, які визначають напрямки/можливість застосування вугілля залежно від його сірчистості.

При використанні вугілля для виробництва коксу, приблизно дві третини вугільної сірки переходить в кокс, а потім у чавун і сталь [33]. В металевих сплавах сірка із залізом утворює евтектичну суміш, яка плавиться при температурі близько 950°C , що призводить до негативного явища – ламкості металевих конструкцій та підвищує його схильність до корозії. Збільшення вмісту сірки у коксі на 1% підвищує витрати руди на 3 %, вапняку на 37 % і коксу на 17 %, та інших сполук, що додаються у завантаження доменних печей для зв'язування сірки і продуктів її перетворення. Продуктивність доменної печі при цьому знижується, приблизно, на 16 % [14]. Тому вугілля з вмістом сірки понад 1,5 – 2,0 % мас., у доменному виробництві практично не використовується. З тих же причин вміст сірки обмежується у вугіллі, якщо воно застосовується у виготовленні чавуну [33].

Іншим негативним аспектом наявності сірки у вугіллі є те, що при спалюванні останнього з метою виробництва електричної чи теплової енергії, значна частина сірчистих сполук перетворюється в діоксид сірки (SO_2).

Тривалість перебування SO_2 в атмосфері відносно невелика – у порівняно чистому повітрі – 15-20 діб. За цей час під дією кисню діоксид сірки частково може окиснюватися до SO_3 [34], разом з ним розчиняється у воді та випадати у вигляді так званих «кислотних дощів» [35]. Кінцеві продукти зазначених перетворень розподіляються і засвоюються наступним чином: у вигляді осадів на поверхню літосфери – 43 %, на поверхню

гідросфери – 13 %; поглинаються: рослинами – 12 %, гідросферою – 13 %. Все це шкідливо впливає на здоров'я людей, тварин, урожайність сільськогосподарських культур, руйнує матеріали і захисні покриття. Наприклад, збитки від захворюваності та смертності, спричинених викидами діоксиду сірки, залежно від рівня економічного розвитку країни, оцінюються від 566 до 11096 євро на одну тону SO_2 [36].

Дані табл. 1.5 дають змогу стверджувати, що основним забруднювачем довкілля діоксидом сірки є стаціонарні об'єкти виробництва теплової й електричної енергій. При чому їх вклад у забруднення довкілля зростає. Серед цих стаціонарних джерел домінуюче місце займають теплові електростанції, які, в основному, використовують вугілля.

Таблиця 1.5

Структура світових викидів оксиду сірки (IV) у атмосферу, %

№ п/п	Джерело викидів	Рік			
		2005 [37]	2009 [38]	2010 [39]	2011 [40]
1	Стаціонарними джерелами, у т. ч. від діяльності з виробництва електроенергії та тепла	95,0	97,3	96,9	97,3
		62,0	70,2	57,4	58,1
2	Транспорт, у т. ч. автомобільний	4,8	2,3	2,9	2,6
		0,9	0,2	0,1	0,1
3	Інші	0,1	0,4	0,2	0,1

Щодо нашої держави, то ситуація із викидами SO_2 перебуває на межі екологічної кризи, оскільки над Україною спостерігається одна з найбільших у світі концентрацій діоксиду сірки [41]. На сьогодні викиди теплових електростанцій (ТЕС) в Україні у 5-30 разів перевищують стандарти ЄС, а ТЕС залишаються основним валовим забруднювачем повітря в нашій державі. На цю галузь припадає майже 80 % загальнонаціональних викидів SO_2 [42].

Починаючи з 70-х років ХХ століття і до сьогоднішніх днів, ставали більш жорсткими вимоги до дозволених викидів у атмосферу діоксиду сірки. Все це, в свою чергу, приводило до створення значної кількості нормативних документів, що регламентували вміст сірки у паливах або норми викидів SO_2 з димовими газами як на місцевому, так і на міжнародному рівнях [43, 44]. Згідно [44], вміст SO_2 у димових газах нових установок спалювання вуглеводневої сировини повинен становити 200 мг/м^3 , модернізованих з потужністю понад 500 МВт – 400 мг/м^3 , модернізованих з потужністю до 500 МВт – $400\text{-}2000 \text{ мг/м}^3$.

Дотримання описаних вище вимог нормативних документів стосовно викидів SO_2 на ТЕС є достатньо складним з технологічної та економічної точок зору.

Враховуючи негативні наслідки, які супроводжуються наявністю у вугілля сірки, у наступному розділі наведено огляд методів, які дозволять усунути наслідки, що виникають при використанні сірчистого і високосірчистого вугілля.

1.6. Методи усунення наслідків, які виникають при використанні сірчистого і високосірчистого вугілля

Дані методи можна розділити на два напрямки:

- вилучення SO_2 з продуктів згоряння вугілля на ТЕС, що дозволить зменшити викиди діоксиду сірки у довкілля з димовими газами;
- превентивне вилучення сірки з вугілля (дасть змогу не тільки зменшити кількість викидів діоксиду сірки у довкілля, а й одержати низькосірчисте вугілля для різних технологічних цілей).

1.6.1. Методи вилучення діоксиду сірки із димових газів ТЕС.

У світовій практиці методи очищення димових газів від сірчистих сполук відомі під терміном десульфуризації димових газів (ДДГ) [45]. Системи ДДГ почали застосовуватися на вугільних електростанціях та

деяких промислових підприємствах на початку 1970-х років у Сполучених Штатах (США) та Японії і швидко розширилися в 1980-х роках в Європі [45]. За методом здійснення умовно технології ДДГ можна поділити на мокрі, сухі та напівсухі [35, 45-49].

Найпоширенішою технологією десульфуризації є мокре сіркоочищення з використанням сорбентів із лужними властивостями – вапняку, вапна, сполук натрію, аміачної води, морської води тощо [35, 45-49], серед яких домінують процеси із застосуванням сполук кальцію (вапнякові/вапняні методи). Кінцевим продуктом таких процесів знесірчення є гіпс. На даний час близько 90% всіх мокрих сіркоочисних споруд на ТЕС у всьому світі працює, власне, за мокрим вапняковим/вапняним методом. Пояснюється це тим, що дані технології характеризуються високою ефективністю (ступінь вилучення SO_2 становить 95-99%) та відносно низькими експлуатаційними витратами [45].

Другим за поширенням є мокрий аміачно-сульфатний метод [50,51] що базується на реакціях зв'язування SO_2 та SO_3 водним розчином аміаку з подальшим окисленням утворених субпродуктів до стабільного сульфату амонію $(\text{NH})_2\text{SO}_4$. Ступені вилучення SO_2 із димових газів аміачним методом залежать від його концентрації: при очищенні «стандартних» газів ТЕС (вміст діоксиду сірки – на рівні 0,3 % об.) ступінь вилучення становить близько 88 %.

Сухі методи знесірчення димових газів базуються на процесах адсорбції діоксиду сірки на поверхнях твердих тіл з утворенням на них шару продуктів [35,45,50]. Для поглинання діоксиду сірки застосовують оксиди й карбонати лужноземельних та лужних металів, а також активоване вугілля й різноманітні види коксів і напівкоксів [45].

Проміжною ланкою між мокрими та сухими методами є напівсухі методи, коли реакція зв'язування діоксиду сірки відбувається як у рідкій фазі на краплях вологи, що вводиться у потік димових газів (при чому кількість введеної рідини значно менша кількості промивної рідини для мокрих

скрубєрів), так і на поверхні частинок твердого сорбєнту (основним сорбєнтом у даних технологіях є гашєне вапно ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Варто зауважити, що технології ДДГ мають ряд недоліків:

- вимагають суттєвих капітальних затрат на модернізацію ТЕС. Розподіл капітальних затрат на модернізацію ТЕС носить наступний характер: при використанні мокрих ДДГ 65-310, сухих – близько 170, напівсухих – 40-205 доларів США на 1 кВт потужності [35];

- не вирішують проблем високотемпературної корозії (реакція з SO_2 з металевими поверхнями обладнання ТЕС);

- ефективність суттєво залежить від вмісту SO_2 у газах знесірчення

- утилізація побічних продуктів (до 70 % гіпсу, що утворюється у випадку використання мокрих технологій ДДГ, може осідати на звалищах, через невисокий попит на гіпс [52,53]).

- високі експлуатаційні затрати (для мокрих – 65-310 \$/кВт [35,54]; напівсухих 40-205 \$/кВт [35]; сухих близько 170 \$/кВт [35]).

1.6.2. Технології превентивного знесірчення вугілля.

Дані дозволяють не тільки зменшити викиди діоксиду сірки в атмосферу, а й збільшити кількість низькосірчастого вугілля для промислового використання. Всі методи вилучення сірки з вугілля перед його використанням можна поділити на чотири основні групи:

- фізичні методи;
- біологічні;
- фізико-хімічні;
- хімічні.

1.6.1.1. Фізичні методи.

Фізичними методами знесірчення вугілля можна вважати його збагачення, основне призначення якого – усунення з вугілля мінеральних компонентів. Оскільки у високосірчастому вугіллі неорганічна сірка (насамперед, піритна) складає основу загальної сірки [14, 18, 20], то, використовуючи збагачення, можна отримувати низькосірчисте вугілля. До

фізичних методів вилучення сірки з вугілля можна віднести наступні основні технології збагачення: флотація, гравітаційні методи, магнітна й електрична сепарація [54].

Фізичними методами, залежно від технології, можна досягнути наступних ступенів вилучення сірки: шляхом електростатичної десульфуризації до 40 % мас. піритної сірки [56], методом сухої сепарації до 70 % мас. [57], процесом флотації до 70 – 90 % мас. [58,59].

Важливо зацентрувати увагу на те, що фізичні методи знесірчення вугілля мають промислове застосування. Однак процес знесірчення у даних методах превентивного очищення вугілля має місце, як побічне явище, що супроводжується виділенням мінеральної частини.

Для збільшення різниці між фізичними властивостями неорганічної частини, у тому числі й піриту, та органічної матриці вугілля, що, в кінцевому випадку, приводить до зростання ступеня вилучення сірки, перед флотацією пропонується здійснювати агломерацію, електролітичне відновлення, діяти на вугілля ультразвуком, обробляти його гліцеридами вищих кислот [60, 61, 62]. Розробляється метод удосконалення флотаційного знесірчення, що базується на обробленні вугілля бактеріями (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) [63]. Суть цього методу – введення в склад піриту бактеріальних клітин з відмінними гідрофільними властивостями (збільшується гідрофільність піриту). Як наслідок, зростає ступінь відділення піриту від вугільної маси.

Ступінь вилучення неорганічної сірки залежить не тільки від технології збагачування, але й від того, в якому вигляді знаходиться пірит в органічній масі вугілля. В залежності від розміру і виду вкраплень піриту в одних випадках можна вилучити практично всю піритну сірку. При дрібних частинках піриту в органічній масі вугілля вдається усунути незначні кількості піритної і, відповідно, загальної сірки. При цьому ступінь вилучення сірки може бути як більшим від 90 %, так і меншим 10 % [60].

1.6.2.2. Біологічні методи.

Суть даних методів полягає у селективному окисненні сірки вугілля внаслідок введення біологічно активних компонентів або створення умов для інтенсивної діяльності бактерій, що присутні у вугіллі. Наприклад, попереднє оброблення вугілля бактеріями *Thiobacillusferrooxidans* приводить до окиснення значної частини піриту до сірчаної кислоти.

З допомогою бактерій вдається вилучати від 40 до 100 % піритної та від 20 до 100 % органічної сірки [63-70], збільшувати ступінь вилучення сірки та знижувати зольність вугілля після збагачування [69,70].

Оброблення (знесірчення) вугілля бактеріями, як правило, пропонується здійснювати централізованим методом на відповідних підприємствах. Розробляються методи введення бактерій безпосередньо в пласти вугілля [71-73].

Біологічними методами можна, практично однаково ефективно, вилучати як піритну, так і органічну сірку. Наприклад, залежно від вмісту окремих видів сірки, ступені вилучення піритної та органічної сірки) становили, відповідно: 55 та 38% [74]; 29 та 45 % [75].

Біологічні методи знесірчення при високому вмісті сірки у вихідній сировині вимагають надзвичайно великого часу перебування вугілля в реакційній зоні (до кількох тижнів), що є суттєвим недоліком процесів такого типу [69,76].

1.6.2.3. Фізико-хімічні методи.

Суть фізико-хімічних методів полягає у порівняно селективному розчиненні (екстракції) сірки різними хімічними реагентами при підвищених температурах і тисках (у більшості випадків, речовини-екстрагенти знаходяться у надкритичному стані). Такими реагентами є спирти, пероксид водню, перхлоретилен, льодяна оцтова кислота, оксид вуглецю [77,78].

До цієї групи методів можна віднести й методи екстракції вугільної сірки, у яких вона попередньо перетворюється у розчинні (першочергово, у воді) форми.

Під дією кислот (перевага віддається нітратній), сірка (першочергово, піритна) перетворюється у водорозчинну сульфатну форму:



Використовуючи дані методи, залежно від реагентів, можна виділити 30-61 % органічної і 36-40% загальної сірки.

Пропонується «підсилувати» дію кислот на вугільну сірку з допомогою мікрохвильового випромінювання та каталізатора (H_2O_2) за температури 180 °С – вдається досягнути ступеня вилучення сірки близько 100 %. [79].

Фізико-хімічні методи знесірчення вугілля є відносно дорогими та складними технологічно: необхідно використовувати розчинники/реагенти, які важко відділяти від знесірченого вугілля; селективність процесів відносно невисока – поряд з сірчистими сполуками екстрагується/перетворюється і органічна частина вугілля. Недоліками фізико-хімічних процесів з використанням лугів або кислот є також додаткові затрати, пов'язані з подальшою нейтралізацією цих сполук, та утворення оксидів азоту.

1.6.2.4. Хімічні методи.

Хімічні методи знесірчення полягають у окисненні або відновленні сірки вугілля з одержанням газоподібних продуктів її перетворення. Виключення становить процес окиснення сірки бурого вугілля розчином перманганату калію. Суть його полягає у переведенні сірки перед спалюванням вугілля у негорючу (сульфатну) форму. Ступінь перетворення – 47 % [80].

Для відновлення вугільної сірки з одержанням сірководню пропонується застосовувати гідрування у розчині резорцину під дією водню при температурах понад 900 °С [81]; гідрування за низьких температур у потоці органічних сполук, які можуть генерувати водень (низькомолекулярні спирти і вуглеводні), та речовин, що здатні атомізувати водень (O_2 , NO) [82]; піроліз, неглибокий та глибокий гідропіроліз вугілля за температур від 450 до 900 °С за присутності каталізаторів та без них [83-85]; піроліз з фракційним відбором газів, які не містять сірчистих сполук та не потребують очищення

(при 200-400 °C та 525-800 °C) [86]; піроліз з одночасним вловлюванням сірководню сполуками кальцію [87]. Ступінь вилучення загальної сірки у цих процесах сягає подекуди понад 90 %.

Відносно новими і прогресивними технологіями, що відносяться до хімічних методів превентивного очищення вугілля від сірки, є оксидаційне очищення [88-108], який з економічної точки зору є доволі перспективним, оскільки, як оксидант пропонується використовувати водяну пару, повітря чи паро-повітряну суміш [88 – 96]. Враховуючи тему дисертаційної роботи ці методи розглянуто більш детально.

1.6.3. Оксидаційне знесірчення вугілля.

Суть оксидаційних технологій полягає в тому, що сірка, в основному, піритна, може при порівняно невисоких витратах оксиданту перетворюватись у газоподібні сірковмісні компоненти. Концентрація газоподібних сірковмісних сполук (на відміну від димових газів ТЕС) є значно вищою, що дозволяє концентрувати їх відомими методами. Таким методом концентрування SO₂ може бути мокрий аміачний циклічний [109,110]; H₂S – хемосорбційні або абсорбційні методи [110, 111].

У роботах було досліджено процес оксидаційного знесірчення різних типів вугілля: бурого [91-95] кам'яного вугілля низького [96-98], середнього [99-103], і високого (в т.ч. антрацит) [104, 105] ступенів метаморфізму.

Порівнювалася також ефективність знесірчення різних марок вугілля, що відрізнялися ступенем вуглефікації, та досліджувався вплив на процес характеристик органічної й мінеральної частин вугілля [104, 106,107].

У ході вищеописаних досліджень авторами встановлено, що сірка кам'яного вугілля перетворюється у діоксид, а бурого (за рахунок взаємодії з органічною частиною) – у сірководень. Схеми перетворень сірки бурого і кам'яного вугілля, залежно від температури процесу, показані на рис. 1.5 та 1.6, відповідно.

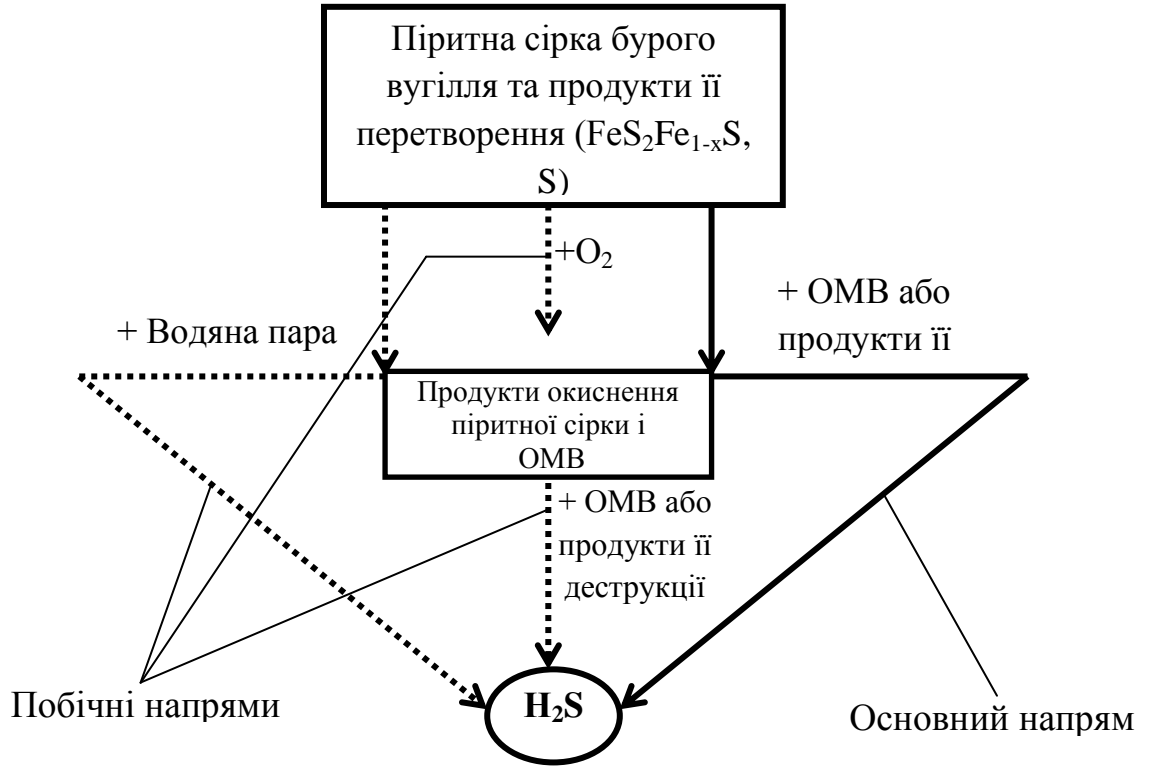


Рис. 1. 5. Схема напрямків перетворення піриту бурого вугілля під час процесу його оксидаційного знесірчення

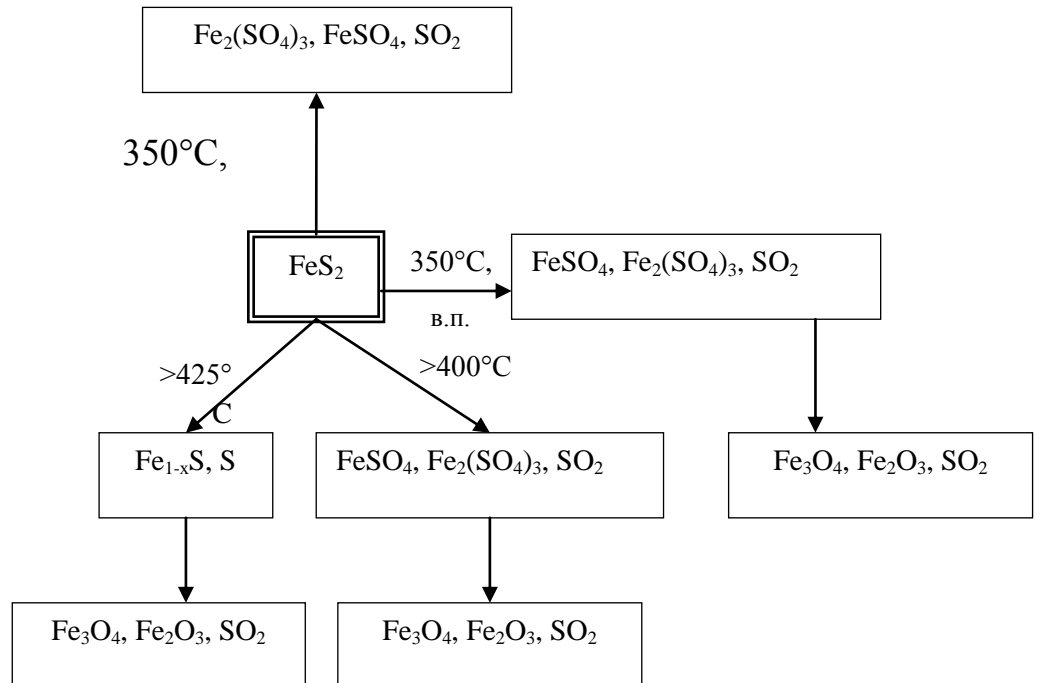


Рис. 1.6. Схема хімізму перетворення піриту кам'яного вугілля під час процесу його оксидаційного знесірчення

Роботи, що присвячені ОЗ [95, 97, 103, 105,108], здійснювались з метою одержання знесірченого продукту, який пропонується використовувати, як я сировину на ТЕС. Застосування оксидаційних технологій при цьому дозволить зменшити викиди у довкілля оксиду сірки (IV) на 53-77 %. У роботах [95,108] процес оксидаційного знесірчення пропонується технологічно здійснювати, як першу стадією двоступеневого спалювання вугілля на ТЕС.

Процес оксидаційного знесірчення вугілля має також ряд недоліків, до яких можна віднести можливість вилучення лише неорганічної сірки, при цьому вміст органічної зменшується незначно. Тобто з допомогою цих процесів не вдасться зменшити викиди діоксиду сірки відповідно до вимог [44]. Проте застосування методів оксидаційного знесірчення вугілля перед його спалюванням виглядає надзвичайно ефективним у комплексі із використанням очищення димових газів, які утворюються при спалюванні попередньо знесірченого вугілля. Такий підхід дасть змогу:

- суттєво зменшити продукти очищення димових газів, що мають обмежене застосування (гіпс, сульфат амонію);
- утилізувати частину вугільної сірки у вигляді її зрідженого діоксиду або сірчаної кислоти;
- зменшити високотемпературну корозію основного обладнання ТЕС.

Метод оксидаційного знесірчення є превентивним, і в перспективі його можна застосовувати не тільки для одержання сировини для ТЕС, а й для інших технологічних цілей. Наприклад, у роботі [112], присвяченій оксидаційному знесірченню вугілля середнього ступеня метаморфізму, основний продукт процесу пропонується використовувати як додаток до базових шихт коксування при одержанні спеціальних видів коксу у доменному виробництві, зокрема, для одержання сировини для виробництва пиловугільного палива (ПВП). У [103] показано принципову можливість одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з високосірчистого вугілля середнього ступеня метаморфізму.

В результаті ОЗ крім основного продукту (знесірченого вугілля) одержуються побічні продукти процесу, а саме:

- пастоподібна маса – смола, яка утворюється внаслідок термічного розкладу/газифікації органічної частини сировини (її вихід в залежності від марки вугілля і умов процесу, знаходиться в межах від 1 до 26% мас.)

- газоподібні продукти (гази знесірчення, об'єм та склад яких також залежить від марки вугілля та умов процесу).

У роботах [95,108] показано можливість застосування смоли у якості компоненту паливних мазутів та будівельних бітумів. Проте, детально вплив чинників процесу на якість смоли та напрямки її застосування у промисловості не вивчався, хоча вартість цього побічного продукту може перевищувати ціну основного (знесірченого вугілля).

Виходячи з вищенаведеного в огляді літератури проаналізовано також можливі напрямки подальших досліджень процесу ОЗ:

- охарактеризовано технологію і характеристику пиловугільного палива, що використовується у доменному виробництві;

- розглянуто вимоги до модифікування бітумів, у виробництві яких застосування смоли розкладає виглядає найперспективнішим.

1.7. Застосування і вимоги до пиловугільного палива

Застосування пиловугільного палива у доменному виробництві слід віднести до найпрогресивніших технологічних процесів, які мають значний вплив на виробничу частину світової чорної металургії [27].

Технологія використання ПВП в доменному виробництві полягає в частковій заміні ним коксу і природного газу шляхом вдування (впорскування) вугілля безпосередньо в доменні печі. Впровадження технологій вдування пиловугільного палива у доменному виробництві має декілька переваг:

- економічна (зниження собівартості чавуну за рахунок зменшення витрати коксу до 250 кг/т чавуну та заміни дорогого природнього газу [113-116]);

- стратегічна (дана перевага стосується країн, які не мають власних сировинних запасів газу, а володіють значними запасами вугілля, що дозволить стати менш енергетично залежними від закупівлі газу).

Даний метод почав інтенсивно розвиватися з 70-80 років минулого століття [116, 117]. В 2004 році близько половини виробленого в світі чавуну (300 млн. тонн) виплавлявся з використанням пиловугільного палива. При цьому частка заміни коксу вугіллям становила від 20 до 50 % [116-120].

Світова практика показує, що для використання пиловугільного палива в доменному виробництві, з точки зору якості продуктів і ефективності проведення технологічного процесу, найбільше підходить вугілля з низькою зольністю і малим вмістом сірки [27]. Як правило, рівень цих показників якості не повинен перевищувати зольність і вміст сірки в коксі, який використовується на даному підприємстві. У більшості випадків зольність коксу, як і у ПВП, не повинна перевищувати 10 % мас., оскільки збільшення її кількості призводить до зростання витрат коксу і пониження продуктивності печі внаслідок необхідності збільшення кількості коксу завантаження пічки і тепла для перетворення золи в шлак. Щодо вмісту сірки в коксі, то вона не повинна перевищувати 1,0-1,5 % мас., оскільки при високій сірчистості коксу необхідно збільшувати кількість флюсів для зв'язування сірки, щоб вона не потрапила у чавун. Зниження сірчистості на 0,1 % сприяє зниженню витрат коксу на 0,8-3,5 % і збільшення продуктивності доменної печі на 2-8% мас. [22].

Леткі речовини у вугіллі, яке використовується, як сировина для виробництва ПВП впливає на процес двояко. У [121] було встановлено, що чим менший вміст летких речовин у пиловугільному паливі, тим більший вміст вуглецю у ньому, що приводить до збільшення кількості виділеного тепла та зростанню коефіцієнта заміни коксу вугіллям. Вугілля ж з низьким вмістом летких речовин також легше розмелюється, за рахунок чого можна

збільшити на 40% продуктивність млинів, що дозволить отримати дрібніші частинки, для того, щоб вони встигли згоріти в окислювальній зоні.

Однак, іншими дослідженнями [122] показано, що повніше спалювання ПВП спостерігається для пиловугільного палива, що містить підвищену кількість летких речовин: леткі речовини виділяються з ПВП, утворюючи пори, що призводять до легшого окиснення вуглецю.

Як вказує практика провідних металургійних фірм світу, які використовують технології вдування пиловугільного палива, вологість вугілля повинна становити менше 12 % мас., для забезпечення сипучості матеріалів [27].

На основі вищеподаних закономірностей і практичних даних українськими науковцями було сформовано вимоги до сировини для виробництва ПВП [123] (табл. 1.6).

Аналізуючи подані в табл. 1.6 вимоги до сировини для технології вдування ПВП та враховуючи невеликі запаси низькосірчистого вугілля (див. розд. 1.5), можна стверджувати, що сировинна база для виробництва ПВП є невеликою:

- вугілля з найнижчим ступенем метаморфізму не можна застосовувати, оскільки вміст летких перевищуватиме допустиму норму;

- поклади вугілля з вмістом сірки менше 1,2-1,5% та зольністю до 10-12% мас. є незначними.

Спираючись на огляд літератури можна припустити, що досягнути бажаного вмісту сірки можливо внаслідок застосування методу окисдаційного очищення вугілля, тобто збільшити сировинну базу для виробництва ПВП.

Варто зауважити, найдоцільніше використовувати для виробництва сировини для одержання ПВП низькометаморфізоване вугілля, оскільки, високометаморфізоване, першочергово антрацит, доволі успішно знаходить застосування у енергетиці, вугілля середнього ступеня метаморфізму (марки Ж і К) – особливо цінна сировина для коксування [5].

Вимоги до якості вугілля для його ефективного використання в технології вдування пиловугільного палива [123]

Марка вугілля	Клас крупності, мм.	Зольність, A^d , %	Вологість, W^r_t , %	Вміст загальної сірки, S^d_t , %	Вихід летких, V^{daf} , %
Сировина для виробництва пиловугільного палива №1					
Д	0-50	$\leq 8,0$	$\leq 10,0$	$\leq 1,0$	$\leq 38,0$
ДГ	0-50	$\leq 8,0$	$\leq 10,0$	$\leq 1,0$	$\leq 38,0$
Г	0-50	$\leq 8,0$	$\leq 10,0$	$\leq 1,0$	$\leq 38,0$
Сировина для виробництва пиловугільного палива №2					
Д	0-50	$\leq 10,0$	$\leq 11,0$	$\leq 1,2$	$\leq 38,0$
ДГ	0-50	$\leq 10,0$	$\leq 11,0$	$\leq 1,2$	$\leq 38,0$
Г	0-50	$\leq 10,0$	$\leq 11,0$	$\leq 1,2$	$\leq 38,0$

Продовження таблиці 1.7

Сировина для виробництва пиловугільного палива №3					
Д	0-70	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 38,0$
ДГ	0-70	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 38,0$
Г	0-70	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 38,0$
Сировина для виробництва пиловугільного палива №4					
Д	0-100	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 40,0$
ДГ	0-100	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 40,0$
Г	0-100	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 40,0$

1.8. Одержання модифікованих бітумів

Найпоширенішим типом дорожніх покриттів є асфальтові, що виготовляються із застосуванням нафтових дорожніх бітумів. Хоча вміст бітуму становить лише 5-7 % мас. від маси покриття, саме його поведінка визначає стан асфальту. Використання звичайних марок дорожніх бітумів не є достатнім для задоволення потреб дорожньої інфраструктури в умовах зростаючих транспортних потоків і з урахуванням кліматичних особливостей [124-130].

Для підвищення якості асфальтобетонних покриттів в верхніх шарах автомобільних доріг рекомендовано застосовувати різноманітні добавки, що володіють (в порівнянні з дорожніми бітумами) вищим рівнем фізико-механічних показників.

В якості додатків до асфальтних покриттів пропонують використовувати полімерні модифікатори, що відзначаються вищою еластичністю, довшим терміном служби, також відрізняється більш низькою температурою крихкості і вищою температурою розм'якшення [124-130]. Найпопулярнішими модифікаторами є термоеластоласти типу стирол-бутадієн-стиролу (СБС): Kraton D (компанії Kraton Polimers), Calprene (Компанії Dynasol) та інші. В Україні поряд з ними застосовуються синтетичні латекси серії Butonal NS (компанії BASF) і термоеластоласти серії Elvaloy (компанії DuPont). Головною причиною, яка стримує використання БМП, є висока вартість модифікаторів. Введення до бітуму 2,5-3,5 % термоеластоластів або 1-1,5 % термоеластоласти підвищує вартість БМП у 1,5-2,5 рази [124, 125]. Для здешевлення модифікації бітумів, як полімерний модифікатор запропоновано у роботах [131-133] використовувати інден-кумаронову смолу (ІКС), вартість якої є значно меншою від ціни найбільш вживаних промислових полімерних додатків. Додавання ІКС до бітумів дозволяє суттєво підвищити температуру розм'якшення (від 47 до 58 °С) та значно покращити адгезійні властивості.

Варто зауважити, що при застосування полімерних модифікаторів часто спостерігається погіршення пластичних властивостей бітумів (зменшується дуктильність та penetрація). Тому для досягнення позитивного ефекту разом із полімерами пропонують використовувати пластифікатори (гудрон, оливні фракції, екстракти, тощо) [130], як правило, які є речовинами з відносно високим вмістом ароматичних структур.

Враховуючи високий вміст ароматичних структур у вугіллі (див. роздл.1.3) та, відповідно, прогнозуючи їх вміст у смолі розкладу, можна припустити, що даний продукт оксидатійного знесірчення знайде застосування, як модифікатор/пластифікатор для одержання бітумів, модифікованих полімерами (БМП).

1.9. Висновки до огляду літератури та постановка задачі

На сьогодні вугілля є одним з основних невідновлюваних джерел енергії і його роль у сировинній базі енергоносіїв з кожним роком зростає.

Однак, через високий вміст сірки у вугіллі його використання ускладнюється, як у енергетичній (на ТЕС), так і у коксівній галузях (виробництво коксу та сировини для одержання ПВП).

Для вирішення проблеми спалювання високосірчастого вугілля на ТЕС використовують знесірчення димових газів. Проте, для забезпечення можливості використання високосірчастого вугілля у коксівній та інших (неенергетичних) галузях необхідно його попередньо знесірчувати.

Одним із найперспективніших методів превентивного знесірчення вугілля є його оксидатійна десульфуризація паро-повітряною сумішшю. Практично у всіх дослідженнях метод оксидатійного знесірчення пропонувався здійснювати на ТЕС як першу стадію спалювання вугілля. Однак, аналіз літератури дозволяє стверджувати, що доволі перспективним може бути застосування цього методу для одержання сировини для виробництва ПВП із високосірчастого низькометаморфізованого вугілля, поклади якого в Україні є доволі значними.

У ході процесу ОЗ як побічний продукт утворюється смола розкладу органічної маси вугілля. Особлива велика кількість цієї смоли одержується під час знесірчення бурого вугілля. Проте у попередніх працях методи і напрямки застосування цієї смоли детально не вивчались, а вплив чинників на її властивості не досліджувався взагалі.

Виходячи з вищеподаного, необхідно провести ряд досліджень, які розширять уявлення про процес оксидатійного знесірчення вугілля та встановити нові і перспективні напрямки застосування його основних продуктів:

- вивчити вплив чинників на характеристики смоли, що отримується при оксидатійному знесірченні бурого вугілля;

- одержати смолу розкладу органічної маси бурого вугілля;
- дослідити фізико-хімічні характеристики даної смоли та на основі цих досліджень запропонувати найперспективніші шляхи її застосування;
- вивчити вплив чинників процесу (лінійної швидкості руху оксиданту, температури, кратності витрати оксиданту, кількості водяної пари у пароповітряній суміші та тривалості процесу) на оксидаційне знесірчення з метою одержання сировини для виробництва ПВП;
- встановити оптимальні умови проведення процесу;
- розрахувати матеріальні та теплові баланси процесів знесірчення бурого та низькометаморфізованого кам'яного вугілля.
- запропонувати принципові технологічні схеми для здійснення процесу ОЗ вищеподаних типів вугілля.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

У даному розділі наведено характеристики сировини і речовин, які використовувалися у дослідженнях; описано методики проведення експериментів та аналізів вихідної сировини та отриманих продуктів; подано алгоритми розрахунків оброблення одержаних експериментальних даних.

2.1. Характеристика вихідних речовин

Виходячи із теми дисертаційної роботи та спираючись на огляд літератури для розширення уявлення про процес оксидаційного знесірчення вугілля та можливості встановлення нових і перспективних напрямків застосування його основних продуктів було відібрано наступні зразки вугілля:

- низькометаморфізоване кам'яне вугілля марки довгополум'яне газове (ДГ), відібране на шахті "Білоріченська" Донецького кам'яно-вугільного басейну;

- буре вугілля, відібране на Морозівському родовищі Дніпровського бурого-вугільного басейну;

Одержані зразки вугілля подрібнювали і розсівали на фракції. Основні дослідження з використанням бурого вугілля проводили з використанням фракцій 0,1-0,25 мм, оскільки саме такі розміри вугілля є близькими до оптимальних для подальшого спалювання на ТЕС [135]. Дослідження можливості використання знесіреного низькометаморфізованого кам'яного вугілля у якості ПВП проводились із використанням фракцій крупністю зерен: 0,1-0,25 мм, 0,25-0,315 мм, 0,315-0,5 мм. Для всіх вищеподаних фракцій проводився технічний аналіз, а також визначення різних форм сірки: загальної (S_t^d) органічної (S_o^d), піритної (S_p^d) і сульфатної ($S_{SO_4}^d$). Результати аналізів вихідних фракцій вугілля наведені у табл. 2.1, 2.2

Технічний аналіз вихідних фракцій вугілля

Марка вугілля	Фракція, мм	Вміст вологи, W^a , % мас.	Зольність, A_d , % мас.	Вихід летких V_{daf} , % мас.
Буре (Б)	0,1-0,25	12,77	9,61	64,15
Довгополум'яне газове (ДГ)	0,1-0,25	3,91	8,15	38,08
	0,25-0,315	4,01	8,22	38,48
	0,315-0,5	4,12	8,00	38,16

Таблиця 2.2

Вміст форм сірки у вихідних фракціях вугілля

Марка вугілля	Фракція, мм	Вміст сірки, % мас.,			
		загальної, S_t^d	піритної, S_p^d	органічної, S_o^d	сульфатної, $S_{so_4}^d$
Буре (Б)	0,1-0,25	4,12	2,02	1,98	0,12
Довгополу- м'яне газове (ДГ)	0,1-0,25	3,16	1,60	1,20	0,36
	0,25-0,315	2,98	1,53	1,04	0,41
	0,315-0,5	2,81	1,54	0,91	0,36

З наведених результатів аналізів вихідних фракцій вугілля (табл. 2.2) очевидно, що буре вугілля можна віднести до високосірчистого, оскільки вміст сірки перевищує 4,0 % мас., а кам'яне вугілля марки ДГ – до сірчистого (вміст сірки знаходиться в межах 2,5-4,0 % мас.).

Для досліджень можливості використання смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, що отримується в процесі його окисаційного очищення, як пластифікатора БМП, як основу бітумної композиції використовували товарний бітум (БНД 60/90), відібраний на ПАТ «Укртатнафта», характеристика якого наведена у табл. 2.3. Як модифікатор

використовували інден-кумаронову смолу, отриману на кафедрі хімічної технології переробки нафти і газу НУ «Львівська політехніка», згідно методик поданих у [132,133]. Характеристика смоли подана у табл. 2.4.

Таблиця 2.3

Характеристика бітуму

Показник	Бітум БНД-60/90
Глибина проникнення голки при 25 °С, 0,1 мм	62
Температура розм'якшення „за кільцем і кулею”, °С	47
Розтяжність (дуктильність) при 25 °С, см	75
Зчеплення зі склом, %	46

Таблиця 2.4

Характеристика інден-кумаронової смоли

Показник	ІКС
Молекулярна маса	820
Температура розм'якшення, °С	135
Бромне число, г Br ₂ /100 г ІКС	27,5

2.2. Опис лабораторної установки оксидатійного знесірчення вугілля

Процес оксидатійного очищення для досліджуваних марок вугілля здійснювали на лабораторній установці, зображеній на рис. 2.1. Дана установка складається з трьох основних блоків:

- блоку підготовки і подачі паро-повітряної суміші (А),
- реакторного блоку (Б);
- блоку вловлювання, конденсації і розділення летких продуктів реакції (В).

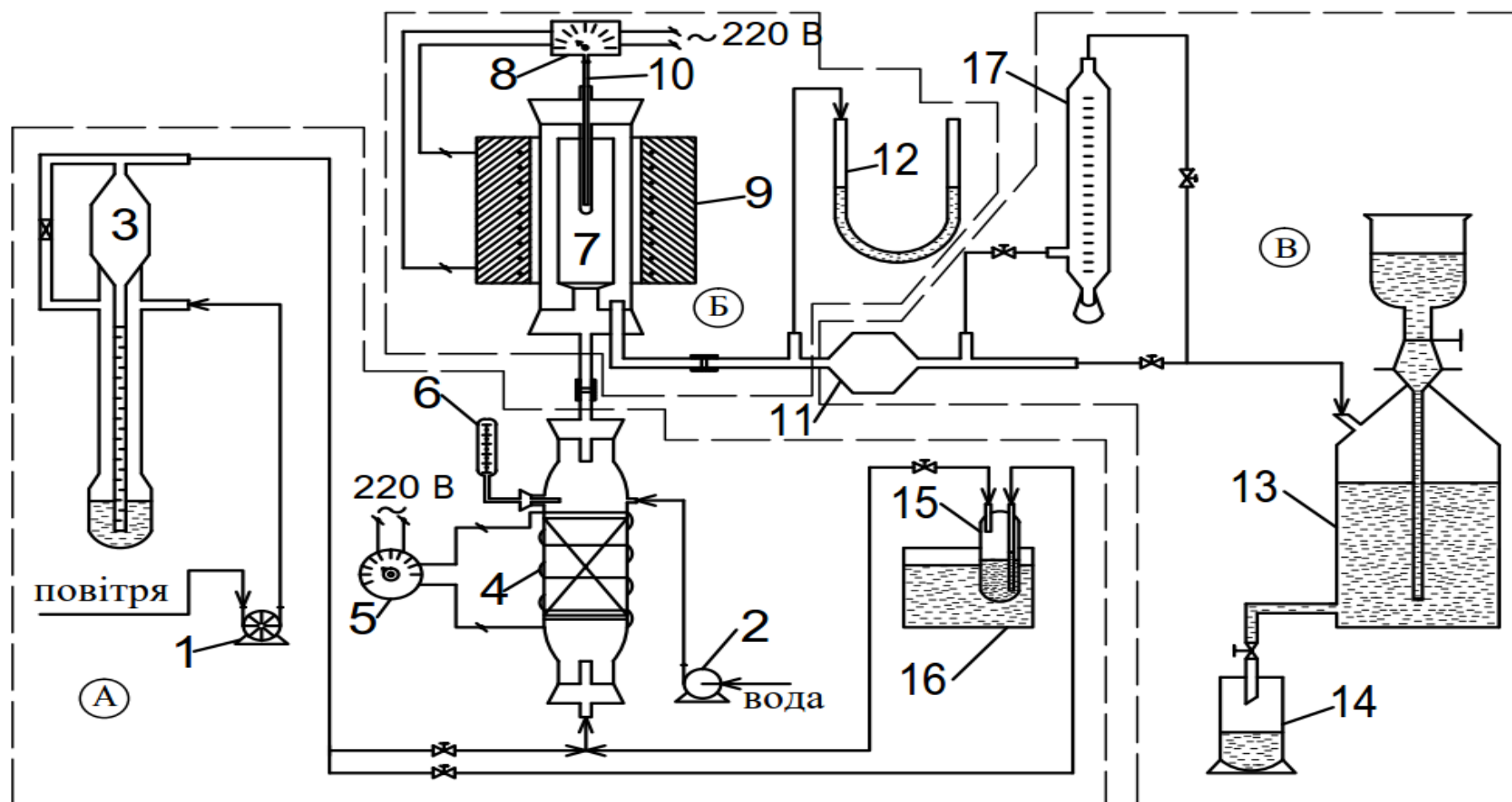


Рис. 2.1. Схема лабораторної установки оксидційного знесірчення вугілля

А - блок підготовки і паро-повітряної суміші; Б – реакторний блок; В – блок вловлювання летких продуктів реакцій.

I - повітря; II – вода; 1 – компресор; 2 – помпа; 3- реометр; 4 – нагрівач; 5 – ЛАТР; 6- термометр; 7 – реактор; 8 – потенціометр; 9 – піч; 10 – термопара; 11 – вловлювач; 12 –U-подібний манометр; 13 – газометр; 14 – склянка; 15 – ємність; 16 – термостат; 17 – пінний витратомір

Повітря компресором (1) через реометр (3), за допомогою якого контролюється його об'ємна витрата, подається в нагрівач (4), заповнений керамічною насадкою. Температура повітря на виході з нагрівача регулюється ЛАТРОм (5) і контролюється за допомогою термометра (6). Для приготування паро-повітряної суміші в потік гарячого повітря помпою (2) подається вода, кількість якої контролюється за допомогою мікробюретки. Вода випаровується і паро-повітряна суміш (ППС) підігрівається у (4) приблизно до 200-220 °С. Надалі ППС поступає в реактор (7), заповнений вугіллям. Температура в реакторі підтримується за допомогою пічки (9). Регулювання температури здійснюється потенціометром (8) і термопарою (10). Відпрацьована паро-повітряна суміш разом з леткими продуктами реакції проходить оціночну трубку (11), де конденсуються водяна пара та смола. Газоподібні продукти збираються в газометрі (13). Для контролю тиску в системі служить U-подібний манометр (12). Регулювання тиску здійснюється внаслідок стабілізації швидкості витікання насиченого розчину NaCl з газометра (13) у склянку (14). При порівняно невеликому вмісті водяної пари в оксиданті (до 5 % об.) перед подачею в нагрівач (4) оксидант поступає в наповнену водою герметичну ємність (15), яка занурена у термостат (16). Шляхом регулювання температури в термостаті (16) регулюється вміст водяної пари в оксиданті. У цьому випадку вода в нагрівач (4) не подається. При проведенні знесірчення вугілля, сухим повітрям, останнє висушувалося внаслідок продування через трубку, наповнену хлоридом кальцію.

2.3. Методика проведення процесу оксидаційного знесірчення вугілля

Принцип здійснення процесу оксидаційного очищення для різних марок вугілля однаковий, а саме: перед початком досліду зважували реактор (7) та оціночну трубку (11) з точністю до 0,01 г. Поміщали у піч (9) реактор (7), під'єднували до нього нагрівач ППС (4) і при допомозі ЛАТРа (5) та

потенціометра (8) досягали необхідних температур у реакторі й нагрівачі. Встановлювали необхідні витрати повітря та води в блок підготовки паро-повітряної суміші. Виключали подачу ППС і засипали попередньо зважену кількість вугілля. Для перевірки витрати води та повітря використовували відповідно мікробюретку та пінний витратомір (17). Після завершення досліду припиняли подачу паро-повітряної суміші, закривали газометр, виключали нагрівання реактора, від'єднували і виймали його з печі. Після охолодження в ексікаторі реактор з пробою вугілля зважували. Висипали вугілля і зважували порожній реактор після проведення процесу. Оціночну трубку (11) від'єднували від газометра (13) і для вилучення сконденсованої води просушували її у струмені повітря до постійної маси. Після цього трубку (11) зважували. За результатами зважувань та заміру кількості газоподібних продуктів складали матеріальний баланс процесу.

Вивчення впливу одного з чинників на процес ОЗ проводили шляхом його зміни при фіксації значень інших. Попередніми дослідженнями [92-108] було встановлено, що основними чинниками, які впливають на характер перебігу процесу, є: лінійна швидкість руху оксиданту (ЛШРО), розмір зерен вугілля, температура, тривалість знесірчення, співвідношення сировина:оксидант та склад паро-повітряної суміші.

Для позначення відношення витрати оксиданту, ($\text{м}^3/\text{год}$), до маси вугілля (кг), використовували термін «кратність витрати оксиданту» (КВО) ($\text{м}^3/(\text{год}\cdot\text{кг})$). Для характеристики кінетичних параметрів процесу та можливості розрахунку основних розмірів реактора при його моделюванні у промисловості, фіксувалися ЛШРО та розміри зерен вугілля. Лінійну швидкість руху оксиданту розраховували на порожнє січення реактора як відношення об'ємної витрати оксиданту за н.у., ($\text{м}^3/\text{с}$), до площі перерізу реактора (м^2).

Під час досліджень впливу КВО на процес при постійній витраті оксиданту змінювали масу вугілля для того, щоб лінійна швидкість руху оксиданту залишалась сталою.

Шляхом зміни співвідношення повітря: вода вивчали вплив складу оксиданту на процес.

Тривалістю досліду вважався час від моменту засипання вугілля у реактор до виключення подачі повітря і підігріву, вплив даного чинника вивчався шляхом збільшення тривалості проходження реакцій при інших фіксованих чинниках.

Матеріальні баланси дослідів складали на основі зважувань сировини, продуктів процесу (знесірченого вугілля, смоли розкладу ОМВ) та визначенні кількості і складу газів знесірчення.

2.4. Дослідження застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля

Дослідження можливих шляхів застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля проводились за двома напрямками:

- як компоненту котельного палива;
- пластифікатора бітумів, модифікованих полімерами.

У випадку використання даної смоли в якості котельних палив перед аналізом від смоли відфільтровували частинки вугілля, які могли захопитись леткими і газоподібними продуктами процесу і виноситись з реакційної зони (киплячого шару). Фільтрацію проводили впродовж однієї години при температурі 60 °С. Як фільтр використовували обеззолений фільтрувальний папір «червона стрічка».

У підтвердження можливості використання смоли розкладу ОМВ, як пластифікатора бітумів, модифікованих полімерами, готували бітумну композицію у наступній послідовності: відбирали необхідну кількість бітуму; розігрівали його до температури 110°C; додавали необхідну кількість модифікатора (ІКС) та пластифікатора (смоли розкладу органічної маси бурого вугілля) і вмикали перемішування ($Re=1200$). Модифікацію

проводили протягом 1 години, підтримуючи задану температуру. Схема лабораторної установка приготування бітумної композиції подана на рис. 2.2.

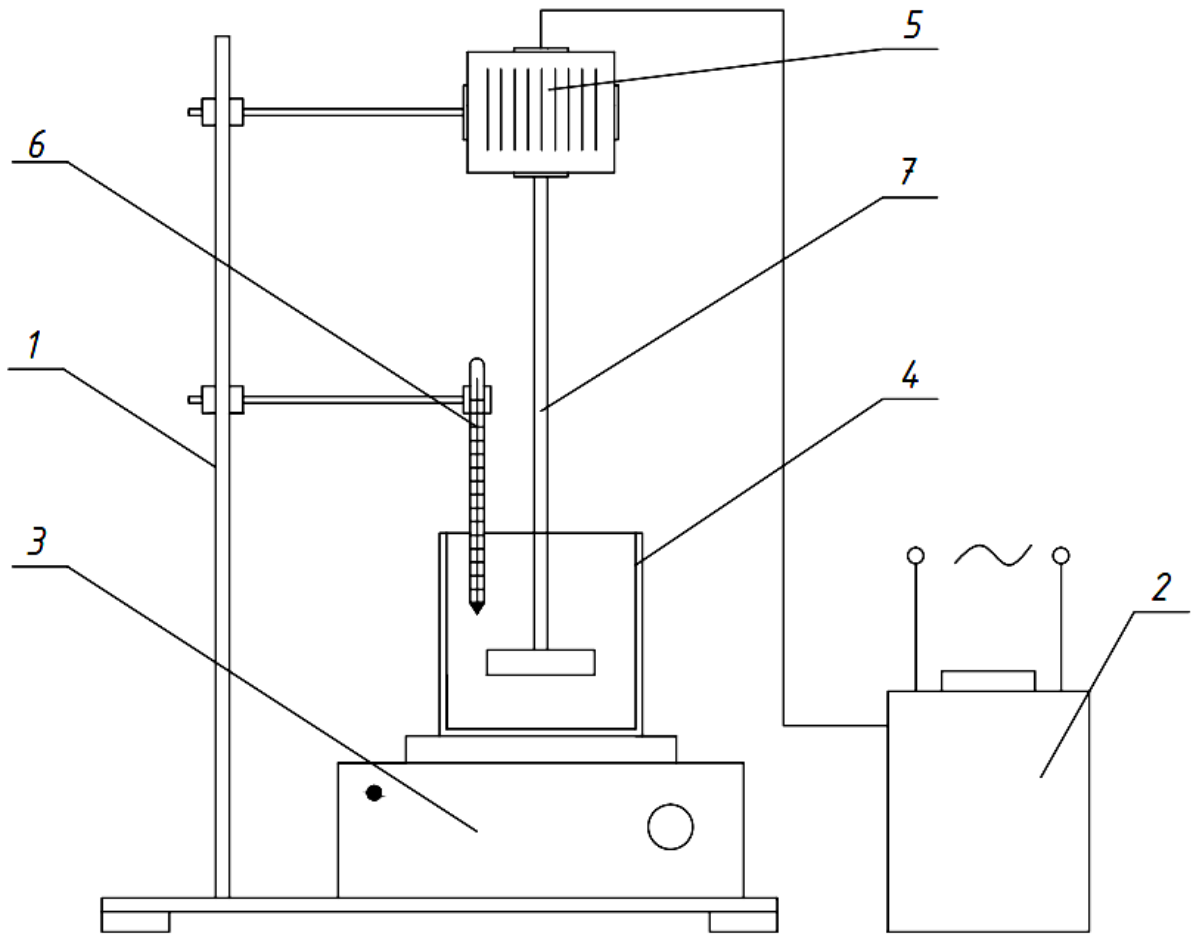


Рис.2.2. Схема лабораторної установка для приготування бітумної композиції:

- 1 – штатив; 2 – блок живлення; 3 – електронагрівач; 4 – ємність;
5 – електродвигун; 6 – термометр; 7 – перемішувальний пристрій.

2.5. Методи аналізу сировини та одержаних продуктів

В даному підрозділі описано методики проведення аналізів сировини, продуктів процесу оксидаційного знесірчення, саме знесірченого вугілля, смоли розкладу ОМВ, газів знесірчення. Також наведено методики визначення аналізів допоміжних матеріалів (бітумів, інден-кумаронової смоли).

2.5.1. Технічний аналіз вугілля та визначення вмісту різних форм сірки.

У вихідному та знесірченому вугіллі вміст загальної сірки визначали згідно [136], піритної та сульфатної – згідно [137].

Зольність, вологість та вихід летких речовин визначали згідно стандартних методик відповідно до [138], [139] і [140].

2.5.2 Аналіз смоли розкладу.

Для смоли, яка утворювалась в процесі ОЗ бурого вугілля визначали наступні показники: масовий вміст сірки згідно [141]; кінематичну в'язкість згідно [142], на основі якої розраховували умовну в'язкість згідно [143]; зольність згідно [144]; коксивність за Конрадсоном згідно [145]; температуру застигання згідно [146]; температуру спалаху в відкритому тиглі згідно [147]; густину згідно [148]; масовий вміст води згідно [149].

Для смоли розкладу органічної маси низькометаморфізованого кам'яного вугілля визначали наступні показники: масовий вміст сірки [141]; температуру розм'якшення бітумів – методом «кільця та кулі» відповідно до [150]; penetрацію (глибину проникнення голки) – згідно [151].

2.5.3. Аналіз фізико-технологічних показників вихідного дорожнього бітуму та бітумної композиції.

Аналіз фізико-технологічних показників вихідного дорожнього бітуму та бітумної композиції здійснювали згідно стандартних методик:

- температуру розм'якшення бітумів – відповідно до [150];
- penetрацію – згідно [151];
- дуктильність бітумів визначали – відповідно до [152];
- показник «зчеплення зі склом» – згідно [153].

2.5.4. Аналіз модифікатора.

Для модифікатора (ІКС) визначали молекулярну масу криоскопічним методом [154], бромне число згідно [154] та температуру розм'якшення згідно [150].

2.5.5. Аналіз складу газів знесірчення.

Склад газів знесірчення визначали проявною газо-адсорбційною хроматографією. Дослідження проводили на хроматографі типу “ЛХМ”. Як газ-носії використовували інертний газ (гелій), у потік якого дозатором вводили в об’ємі 10 мл досліджуваного газу. Чутливим елементом у хроматографі був детектор по теплопровідності.

Гази знесірчення аналізували на вміст у них сірководню, діоксиду сірки, кисню, азоту, оксиду та діоксиду вуглецю, метану, етилену, етану і пропан-пропіленової фракції (C_3).

Оскільки гази знесірчення складались з полярних та неполярних компонентів, то розділення й аналіз проводили в дві стадії. На першій стадії газ проходив у першу колонку, наповнену неполярним сорбентом типу “Полісорб-1”, діаметром 2,0 мм та довжиною 3 м, де розділявся на наступні компоненти: суміш полярних газів (повітря, CO і CH_4), CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2S , C_3 , SO_2 . Чисті сполуки (H_2S і SO_2) при контакті з водяними парами можуть створювати корозійно-агресивні середовища й пошкоджувати термочутливі елементи детектора, тому аналізована проба газу попередньо осушувалась у скляній трубці, заповненій послідовно хлоридом кальцію і перхлоратом магнію (ангідроном). Температури першої колонки та детектора підтримувалися рівними відповідно $80\text{ }^\circ C$ і $120\text{ }^\circ C$.

Надалі газ проходив у другу колонку, заповнену полярним адсорбентом (у даному випадку цеолітом). Використовували колонку діаметром 2,0 мм та довжиною 4,5 м; адсорбент – цеоліт типу CaX ; температура – кімнатна.

Для того, щоб компоненти газів знесірчення, які розділяються в другій колонці, поступали в детектор після виходу з нього останнього продукту розділення 1-ї колонки (у даному випадку SO_2), перед другою колонкою було вмонтовано пластмасовий шланг довжиною 10 м, який виконував роль буфера.

Отримані у вигляді хроматограми результати обробляти згідно з методом абсолютного калібрування за формулою:

$$X_i = X_i^K \cdot \frac{S_i}{S_i^K}, \quad (2.1)$$

де X_i – концентрація і-го компоненту у газах знесірчення, що аналізуються, % об.;

S_i – площа піку і-го компоненту аналізованих газів знесірчення, мм², приведена до одиничного мірила;

X_i^K – відома концентрація і-го компоненту калібрувальної суміші, % об.;

S_i^K – площа піку і-го компоненту відомої концентрації, мм², приведена до одиничного мірила.

Оскільки вміст кисню та аргону на хроматограмі відображався єдиним піком, то вміст останнього розраховували за формулою:

$$X_{Ar} = 0,91 \cdot \frac{78,0}{X_{N_2}}, \quad (2.2)$$

де X_{Ar} – концентрація аргону у газах знесірчення, що аналізуються, % об.;

0,91 – вміст аргону у повітрі, % об.;

78,0 – вміст азоту у повітрі, % об.;

X_{N_2} – вміст азоту у газах знесірчення, що аналізуються, % об.

Тоді вміст кисню розраховували за формулою:

$$X_{O_2} = X_{Ar+O_2}^K \cdot \frac{S_{Ar+O_2}}{S_{Ar+O_2}^K} - X_{Ar} \quad (2.3)$$

2.6. Методики проведення розрахунків

2.6.1. Розрахунок показників, що характеризують ефективність досліджуваного процесу ОЗ.

На основі маси вихідного вугілля, виходів смоли розкладу органічної маси вугілля (ОМВ) та знесірченого вугілля, вмісту сірки у вихідному та знесірченому вугіллі, об'єму і складу газів знесірчення розраховували ряд показників, що характеризують ефективність досліджуваного процесу.

Такими показниками є ступені вилучення та перетворення загальної (піритної) сірки, що розраховували для обох досліджуваних марок вугілля.

Ступінь перетворення загальної (піритної) сірки, який характеризує ступінь переходу сірки у газоподібні продукти і фактично дорівнює ступеню зменшення забруднення доквілля сполуками сірки, розраховували, без врахування її втрат зі смолою, %:

$$\Delta S_x^a = \frac{S_{x0}^a \cdot 100 - S_x^a \cdot x_c}{S_{x0}^a}, \quad (2.4)$$

де S_{x0}^a – вміст загальної (піритної) сірки у вихідному вугіллі на аналітичну пробу, % мас.;

S_x^a – вміст загальної (піритної) сірки у знесірченому вугіллі на аналітичну пробу, % мас.;

x_c – вихід знесірченого вугілля, % мас.

Ступінь вилучення загальної (піритної) сірки, %, який характеризує співвідношення швидкостей перетворення сірки і ОМВ, розраховували за формулою:

$$\Delta S_x^d = \frac{S_{x0}^d - S_x^d}{S_{x0}^d} \cdot 100, \quad (2.5)$$

де S_{x0}^d – вміст загальної (піритної) сірки у вихідному вугіллі на суху пробу, % мас.;

S_x^d – вміст загальної (піритної) сірки у знесірченому вугіллі на суху пробу, % мас.

Наступні коефіцієнти ефективності були розраховані для процесу ОЗ вугілля низького ступеня метаморфізму з метою одержання сировини для виробництва ПВП.

1. Ступінь перетворення органічної маси вугілля (СПОМВ), %:

$$\text{СПОМВ} = \frac{V_{\text{ГЗ}}}{22,4 \cdot m_{\text{вуг.}}} \cdot (x'_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{CH}_4} + x'_{\text{C}_2-\text{C}_3} \cdot M_{\text{C}_2-\text{C}_3} + x'_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{C}} + x'_{\text{CO}} \cdot M_{\text{C}}) + x'_{\text{см.}} \quad (2.6)$$

де x'_{CH_4} , $x'_{\text{C}_2-\text{C}_3}$ і т.д. – концентрації відповідних компонентів у газах знесірчення (ГЗ), % об.; M_{CH_4} , $M_{\text{C}_2-\text{C}_3}$, M_{C} – молекулярні маси метану, суміші вуглеводнів C_2-C_3 та вуглецю, відповідно; $V_{\text{ГЗ}}$ – об'єм ГЗ, м^3 ; $m_{\text{вуг.}}$ – маса вихідного вугілля (кількість вугілля яке завантажувалось в реактор), кг; $x'_{\text{см.}}$ – вихід смоли розкладу ОМВ, % мас.

2. Коефіцієнт ефективності перетворення органічної маси вугілля ($K_{\text{СПОМВ}}$):

$$K_{\text{СПОМВ}} = \frac{\frac{V_{\text{ГЗ}}}{22,4 \cdot m_{\text{вуг.}}} \cdot (x'_{\text{CH}_4} \cdot M_{\text{CH}_4} + x'_{\text{C}_2-\text{C}_3} \cdot M_{\text{C}_2-\text{C}_3} + x'_{\text{CO}} \cdot M_{\text{C}}) + x'_{\text{см.}}}{\frac{V_{\text{ГЗ}}}{22,4 \cdot m_{\text{вуг.}}} \cdot x'_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{C}}} \quad (2.7)$$

3. Ступінь збільшення зольності (СЗЗ), %:

$$\text{СЗЗ} = \frac{A^d - A_0^d}{A_0^d} \cdot 100, \quad (2.8)$$

де A^d – зольність знесірченого вугілля на суху пробу, % мас.; A_0^d – зольність вихідного вугілля на суху пробу, % мас.

4. Ступінь зміни виходу летких речовин (СЗВЛ), %:

$$\text{СЗВЛ} = \frac{V_0^{\text{daf}} - V^{\text{daf}}}{V_0^{\text{daf}}} \cdot 100, \quad (2.9)$$

де V_0^{daf} – вихід летких речовин вихідного вугілля на суху беззольну пробу, % мас.; V^{daf} – вихід летких речовин знесірченого вугілля на суху беззольну пробу, % мас.

Для характеристики глибини перетворення ОМВ розраховували перший показник (СПОМВ), що характеризує відносну кількість вугілля, що витратилася на утворення смоли та газів знесірчення.

$K_{\text{СПОМВ}}$ визначає напрямки перетворення органічної частини вугілля, тобто відношення кількості ОМВ, з якої утворилися горючі продукти, до її кількості, що вигоріла (пішла на утворення CO_2).

Третій та четвертий показники характеризують вплив чинників процесу ОЗ на зольність і вихід летких речовин знесірченого вугілля.

2.6.2. Розрахунок гідродинамічних та кінетичних параметрів процесу.

У розділі огляд літератури (див.роздл.1.3) було встановлено, що гідродинаміка процесу ОЗ вугілля низького ступеня раніше не вивчалась, тому у даному підрозділі наведено принцип розрахунків гідродинаміки та кінетики процесу.

У зовнішньодифузійній області при примусовому рухові газоподібного реагенту (наприклад, у киплячому шарі) швидкість конвективної дифузії значно перевищує швидкість молекулярної та термічної дифузії, визначає інтенсивність масопереносу реагенту з об'єму до поверхні твердого тіла і, фактично, дорівнює загальній швидкості процесу. В киплячому шарі коефіцієнт масообміну (β , м/с), віднесений до одиниці поверхні контакту фаз, визначається параметрами газоподібного середовища і твердої речовини [134, 155-157]:

$$\beta = \frac{Sh \cdot D}{d} \quad (2.10)$$

де D – коефіцієнт дифузії газоподібного середовища; d – діаметр твердої частинки; Sh - критерій Шервуда (дифузійний критерій Нуссельта).

Критерій Шервуда, своєю чергою, визначається як функція критеріїв Рейнольдса та Шмідта:

$$Sh = 0,01 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re / \varepsilon, \quad (2.11)$$

де Sc – критерій Шмідта (дифузійний критерій Прандтля); Re – критерій Рейнольдса; ε – порізність киплячого шару.

$$Re = u^{\text{л}} \cdot d / \nu \quad (2.12)$$

$$Sc = \nu / D \quad (2.13)$$

$$\varepsilon = \left(\frac{18 \cdot Re + 0,36 \cdot Re^2}{Ar} \right)^{0,21} \quad (2.14)$$

де $u^{\text{л}}$, ν – відповідно, дійсна лінійна швидкість руху та кінематична в'язкість газоподібного реагенту; Ar – критерій Архімеда.

$$Ar = \frac{d^3 \cdot g \cdot (\rho_{\text{уяв.}} - \rho)}{\rho \cdot \nu^2} \quad (2.15)$$

де ρ – густина газоподібного реагенту; g – прискорення вільного падіння; $\rho_{\text{уяв.}}$ – уявна густина твердого реагенту.

Всі параметри газоподібного реагенту у формулах (6-11) приймалися та розраховувалися за робочих умов згідно [134, 155-158].

Аналіз залежностей (2.10-2.15) дозволяє стверджувати, що (за умов достатньої кількості газоподібного реагенту та постійної його концентрації у реакційному просторі) чинниками, за допомогою яких можна збільшувати загальну швидкість процесу, який проходить у зовнішньодифузійній області, є лінійна швидкість руху оксиданту (ЛШРО) і розміри зерен вугілля, а у внутрішньодифузійній – тільки розмір частинок сировини. Тому можна вважати, що:

–коли ЛШРО за фіксованих розмірів зерна вугілля перестає впливати на ступінь вилучення/перетворення сірки, відбувається перехід з зовнішньодифузійної області у кінетичну або внутрішньодифузійну;

–у випадку коли при збільшенні розміру зерна вугілля починає зменшуватися швидкість реакцій перетворення сірки (зменшується СПЗС),

має місце перехід із кінетичної у дифузійні області (зовнішню або внутрішню).

Інтервал значень лінійної швидкості руху оксиданту, в якому доцільно проводити дослідження визначали шляхом розрахунку наступних параметрів:

- критична швидкість псевдозрідження (швидкість початку утворення киплячого шару, $u_{кр.}$);

- швидкість виносу частинок (швидкість, за якої починається руйнування киплячого шару, $u_{вин.}$). Розрахунок наведених швидкостей згідно [155,159,160] дає приблизно однакові результати.

Для зручності оброблення та оперування результатами використовували поняття швидкості за нормальних умов (н.у.) на порожнє січення реактора (лінійна швидкість руху оксиданту – ЛШРО). Враховуючи те, що тиск у реакційній системі знесірчення вугілля був близький до атмосферного, розрахунок ЛШРО за н.у. на порожнє січення реактора проводили за формулою:

$$u = \frac{u^д \cdot \varepsilon \cdot 273}{(273 + t)}, \quad (2.16)$$

де t – температура процесу, °С; u – дійсна лінійна швидкість руху оксиданту.

$$u_{кр.}^д = \frac{Re_{кр.} \cdot v_{сер.}}{d_c} \quad (2.17)$$

$$u_{вин.}^д = \frac{Re_{вин.} \cdot v_{сер.}}{d_c}, \quad (2.18)$$

де: $u_{кр.}^д$ і $u_{вин.}^д$ – відповідно дійсна критична швидкість руху оксиданту і дійсна швидкість виносу частинок з киплячого шару; d_c – середній діаметр частинок, м.

Середній діаметр частинок (d_c) знаходили, як середньоарифметичне значення найменших та найбільших частинок фракції.

2.6.3. Розрахунок теплового балансу.

Тепловий баланс складали на основі матеріального балансу. Тепловий ефект процесу ОЗ вугілля розраховували за формулами:

$$Q_{p_1} = G'_{SO_2} \cdot q_p^{SO_2} + G'_{CO} \cdot q_p^{CO} + G'_{CO_2} \cdot q_p^{CO_2} + G'_{H_2O} \cdot q_p^{H_2O} + G_{cm} \cdot q_{cm}; \quad (2.19)$$

$$Q_{p_2} = G'_{H_2S} \cdot q_p^{H_2S} + G'_{CO} \cdot q_p^{CO} + G'_{CO_2} \cdot q_p^{CO_2} + G'_{H_2O} \cdot q_p^{H_2O} + G_{cm} \cdot q_{cm}, \quad (2.20)$$

G'_{SO_2} , G'_{H_2S} , G'_{CO} , G'_{CO_2} , G'_{H_2O} , G_{cm} – відповідно, кількості сірки, кг, що перейшла у оксид сірки (IV) і сірководень; вуглецю, що згорів до CO; вуглецю, що згорів до CO₂; водню, що згорів до H₂O; кількість смоли розкладу. Ці величини (за виключенням G'_{H_2O}) розраховувалися на основі матеріальних балансів та складів газів знесірчення;

$q_p^{H_2S, SO_2}$, q_p^{CO} , $q_p^{CO_2}$, $q_p^{H_2O}$, q_{cm} – теплові ефекти відповідних реакцій, кДж/кг.

Величини G'_{SO_2} , G'_{CO} , G'_{CO_2} , G'_{H_2O} , G_{cm} – розраховували на основі матеріального балансу та складу газів знесірчення;

$$G'_{SO_2} = G_{SO_2} \cdot \frac{M_s}{M_{SO_2}}; \quad (2.21)$$

$$G'_{H_2S} = G_{H_2S} \cdot \frac{M_s}{M_{H_2S}}; \quad (2.22)$$

$$G'_{CO} = G_{CO} \cdot \frac{M_c}{M_{CO}}; \quad (2.23)$$

$$G'_{CO_2} = G_{CO_2} \cdot \frac{M_c}{M_{CO_2}}, \quad (2.24)$$

де: G_{SO_2} , G_{H_2S} , G_{CO} , G_{CO_2} – кількості відповідних компонентів у газах знесірчення, кг; M_s і M_c – атомні маси сірки і вуглецю відповідно; M_{SO_2} , M_{H_2S} , M_{CO} , M_{CO_2} – молекулярні маси відповідних речовин.

Кількість водню (H), який перейшов у H₂O під час горіння ОМВ, розраховували, виходячи з припущень, що співвідношення C / H є однаковим у вихідному і знесірченому вугіллі, за наступною формулою:

$$G'_{H_2O} = (G'_{CO} + G'_{CO_2}) \cdot \frac{H}{C},$$

(2.25)

де: C і H – кількість вуглецю і водню у вугіллі даної марки, % мас.; H і C приймали на основі [22].

Вважали, що перетворення піриту бурого вугілля в сірководень відбувалося за рівнянням, (2.1), а кам'яного вугілля в діоксид сірки за рівнянням (2.2).

Тепловий ефект перетворення FeS_2 у SO_2 приймали, виходячи з припущення, що воно проходить за наступним рівнянням:



На основі літературних даних:

- реакції 2.1 – 13333 кДж/кг S [159];
- реакції 2.2 – (-41,9) кДж/кг S [159];
- реакції горіння вуглецю до CO – 10260 кДж/кг C [161];
- реакції горіння вуглецю до CO_2 – 34120 кДж/кг C [161];
- реакції горіння водню до H_2O – 121000 кДж/кг H [161];
- утворення смоли розкладу – (-146,6) кДж/кг смоли [162].

2.6.4. Розрахунок показників адекватності експериментально-статистичної моделі.

З метою оцінки адекватності отриманих рівнянь регресії, знаходили очікувані (регресійні) значення функцій відклику (Y_{ij}^{per}), підставляючи у рівняння регресії задані значення чинників експерименту (X_1 - X_4), згідно з якими розраховували залишки:

$$\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{\text{per}} - Y_{ij}, \quad (2.26)$$

де: Y_{ij} – спостережувані значення показників, отримані в експерименті; Y_{ij}^{per} – значення функцій відклику, обчислені за рівняннями регресій; i – номер функції відклику (критерію, чинника); j – номер досліду.

За гістограмами і пробіт-графіками (побудованими на основі залишків), середніми відносними похибками апроксимації (ϵ_i), коефіцієнтом

детермінації (R_i^2) та критеріями Фішера (F_i) і статистики (F_i) проводили оцінку адекватності моделі.

Показник середньої відносної похибки апроксимації:

$$\varepsilon_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \left| \frac{Y_{ij} - Y_{ij}^{peg}}{Y_{ij}} \right|, \quad (2.27)$$

де: n – обсяг вибірки (кількість експериментів).

Критерій Фішера - F_i , який розраховували за формулою 2.28, використовували для перевірки адекватності багатofакторної регресійної моделі:

$$F = \frac{S_{peg_i}^2}{S_{зал_i}^2}, \quad (2.28)$$

де: $S_{peg_i}^2$ – дисперсія експериментальних функцій відклику відносно їх середнього значення; $S_{зал_i}^2$ – залишкова дисперсія функцій відклику.

$$S_{peg_i}^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2, \quad (2.29)$$

де: \bar{Y}_i – середнє експериментальне значення функції відклику.

$$S_{зал_i}^2 = \frac{1}{n-m_i} \sum_{j=1}^n (Y_{ij}^{peg} - Y_{ij})^2, \quad (2.30)$$

де: m_i – число коефіцієнтів у рівнянні регресії.

Критерій Фішера повинен бути більшим від табличного при рівні значимості α та числах ступенів свободи $(n-1)$ і $(n-m_i)$. Тоді він показує, у скільки разів змінюється розсіювання результатів відносно лінії отриманого рівняння регресії у порівнянні з розсіюванням відносно середнього значення [163,164].

Коефіцієнт детермінації (R), який характеризує значимість залежності функцій відклику від чинників процесу і набуває значень від 0 до 1, визначали за методиками [165].

Мірою статистичної значимості R_i^2 є критерій статистики, який розраховували згідно [166]:

$$F_{r_i} = \frac{n - k_i - 1}{k_i} \cdot \frac{R_i^2}{1 - R_i^2}, \quad (2.31)$$

де: k_i – кількість коефіцієнтів рівняння регресії без вільного члена.

Значення F_{r_i} порівнювали з критичним значенням $F_{r_{kr_i}}$, визначеним за таблицями при рівні значимості α та числах ступенів свободи k_i і $(n - k_i - 1)$. При $F_{r_i} > F_{r_{kr_i}}$ – можна стверджувати про статистичну значущість рівняння регресії.

Оптимальні умови процесу знаходили на основі рівнянь регресії шляхом рівномірного пошуку мінімальних чи максимальних значень функції відклику. Відповідну програму подану в додатку А.

РОЗДІЛ 3

ОКСИДАЦІЙНЕ ЗНЕСІРЕННЯ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ НИЗЬКОГО СТУПЕНЯ МЕТАМОРМІЗМУ З МЕТОЮ ОДЕРЖАННЯ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПИЛОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА

У розд. 1 висунуто гіпотезу, що внаслідок здійснення процесу ОЗ можна з високосірчастого низькометаморфізованого вугілля отримати знесірчений продукт, який за своїми технічними характеристиками відповідатиме вимогам до сировини для виробництва пиловугільного палива. Також обґрунтовано доцільність використання кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму для виробництва ПВП.

Важливо зацентувати увагу на те, що вивчення процесу оксидативного очищення вугілля низького ступеня вуглефікації проводились раніше і описані у роботах [96-98]. Детально процес ОЗ даної марки кам'яного вугілля був вивчений у роботі [97]. Однак попередні дослідження були спрямовані лише на досягненні максимального ступеня перетворення загальної сірки. І детально процес не був досліджений. Наприклад, не вивчалась гідродинаміка процесу для різних фракцій вугілля. Варто зауважити, що в жодних з попередніх досліджень, присвячених ОЗ низькометаморфізованого кам'яного вугілля не досліджувався вплив чинників на характеристику перетворення органічної маси вугілля, що супроводжується зміною зольності і виходом летких речовин. А дані показники технічного аналізу вугілля, є одними із основних характеристик вугілля для отримання сировини для виробництва пиловугільного палива.

У роботах [95,105,103,108], які стосувалися вивчення процесу ОЗ знесірчення кам'яного вугілля інших ступенів метаморфізму та бурого вугілля встановлено, що залежно від умов в ході процесу оксидативного знесірчення вугілля внаслідок перетворень його органічної частини може збільшуватися зольність, а вихід летких зменшується або несуттєво зростає. Враховуючи такі особливості процесу оксидативного очищення та

спираючись на вимоги до пиловугільного палива (табл. 1.6) можна припустити, що процес ОЗ метою одержання сировини для ПВП має суттєві відмінності, аніж процеси знесірчення вугілля описані у роботах [96-98], а саме: необхідно (під час здійснення знесірчення) звести до мінімуму зростання зольності та виходу летких (бажано, взагалі, досягнути зменшення останнього показника), при цьому вміст сірки у знесірченому вугіллі повинен не перевищувати 1,5 % мас.

Виходячи із вищенаведеного, потрібно вивчити вплив чинників на процес оксидаційного очищення з метою одержання сировини для ПВП та встановити, як впливають дані чинники не тільки на перетворення піритної сірки, а й на перетворення органічної маси вугілля, що супроводжується зміною виходу летких речовин і зольністю.

3.1. Дослідження гідродинамічних параметрів процесу

Загально відомо, що вугілля – тверде пористе тіло, відповідно, його внутрішня поверхня, як правило, є значно більшою від зовнішньої [134]. Це дає змогу зробити висновок, що домінуюча кількість піриту, який вступає в реакцію з оксидантом, знаходиться в об'ємі вугілля. Варто зауважити, що процес ОЗ гетерофазний (відбуваються реакції перетворення між газом (оксидантом), та твердим тілом (вугіллям)). Враховуючи вищеподане можна припустити, що загальна швидкість даного процесу може визначатись:

- швидкістю доставки реагенту до поверхні твердого тіла (зовнішньодифузійна область);
- швидкістю розсіювання газів у порах вугілля (внутрішньодифузійна область);
- швидкістю проходження реакції (кінетична область).

На практиці швидкість доставки реагенту до поверхні твердого тіла визначається, в основному, лінійною швидкістю руху оксиданту (ЛШРО).

Для визначення інтервалу значень лінійної швидкості руху оксиданту, в якому доцільно проводити дослідження її впливу на процес оксидаційного знесірчення, за рівняннями 2.16-2.18, розраховували критичні швидкості псевдозрідження та швидкості, за яких починається винос частинок вугілля з киплячого шару. Розрахункові значення $u_{кр.}$ і $u_{вин.}$ для різних фракцій вугілля марки ДГ наведено у таблиці 3.1. Варто зауважити, що вугілля крупністю зерна до 0,1 мм у дослідженнях не використовували, оскільки у роботах [92-96,102-108], присвячених ОЗ (незалежно від ступеня метаморфізму), було встановлено, що при знесірченні цієї фракції отримуються незадовільні результати. Пояснюється, це тим що під час процесу знесірчення до фр. 0,1 мм за ЛШРО, що перевищують $u_{вин.}$, збільшується виніс твердих частинок із реакційної зони з газами знесірчення. Виносяться низькозольні частинки вугілля, а більші за розміром частинки, з більшим вмістом сірки, залишаються в реакторі. Все це призводить до зменшення ступенів вилучення та перетворення сірки при використанні фр. < 0,10 мм, порівняно з більшими фракціями.

Таблиця 3.1

Розрахункові значення лінійних швидкостей руху оксиданту для різних фракцій досліджуваного вугілля

Фракція, мм	Дійсна лінійна швидкість, м/с		ЛШРО, м/с	
	$u_{кр.}^д$	$u_{вин.}^д$	$u_{кр.}$	$u_{вин.}$
0,10-0,25	0,0060	0,4142	0,0024	0,1620
0,25-0,315	0,0192	1,1437	0,0075	0,4473
0,315-0,50	0,0379	1,9527	0,0148	0,7637

Розрахунок $u_{кр.}$ і $u_{вин.}$ показав, що за швидкостей руху оксиданту 0,0148 м/с і більших при проведенні процесу з будь-якою фракцією вугілля буде утворюватися киплячий шар. При цьому недоцільно суттєво подрібнювати сировину, оскільки найменші частинки починають виноситися

вже при $u=0,1620$ м/с. Виходячи з цього був вибраний інтервал значень ЛШРО, в якому проводились дослідження, а саме: 0,022-0,099 м/с.

Умови, за яких проводились дослідження впливу лінійної швидкості руху оксиданту на процес ОЗ з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива, наведені у табл. 3.2. Значення чинників, поданих у табл. 3.2 підтримувалися однаковими у ході всіх досліджень по впливу ЛШРО та були вибрані на основі оптимальних умов оксидаційного знесірчення інших марок вугілля [91-108].

Таблиця 3.2

Умови проведення оксидаційного знесірчення при вивченні впливу ЛШРО на процес оксидаційного знесірчення вугілля

Чинник	Значення
Тривалість, хв.	15
Температура, °С	425
Кратність витрати оксиданту, м ³ /(год·кг)	4,80
Склад оксиданту, % об., в т.ч.:	14,70
- O ₂	30
- водяна пара	

Результати експериментальних досліджень подані в табл. 3.2 і на рис. 3.1 – 3.7.

Як видно з рис. 3.1 – 3.4 тенденція впливу ЛШРО на вихід твердих і рідких продуктів для всіх трьох досліджуваних фракцій вугілля є однаковою, а саме: зі збільшенням лінійної швидкості руху оксиданту зменшується вихід знесірченого вугілля (рис. 3.1), смоли розкладу – збільшується (рис. 3.2), а їх сумарна кількість зменшується (рис. 3.3). Цілком логічно, що при цьому зростає ступінь перетворення органічної маси вугілля (рис. 3.4). Тобто підвищення ЛШРО прискорює реакції окиснення (горіння), термічного розкладу та газифікації органічної маси вихідної сировини. Це

підтверджується зростанням кількості вуглеводневих компонентів (C_2-C_{3+}), CO та CO_2 в газах знесірчення (табл. 3.4).

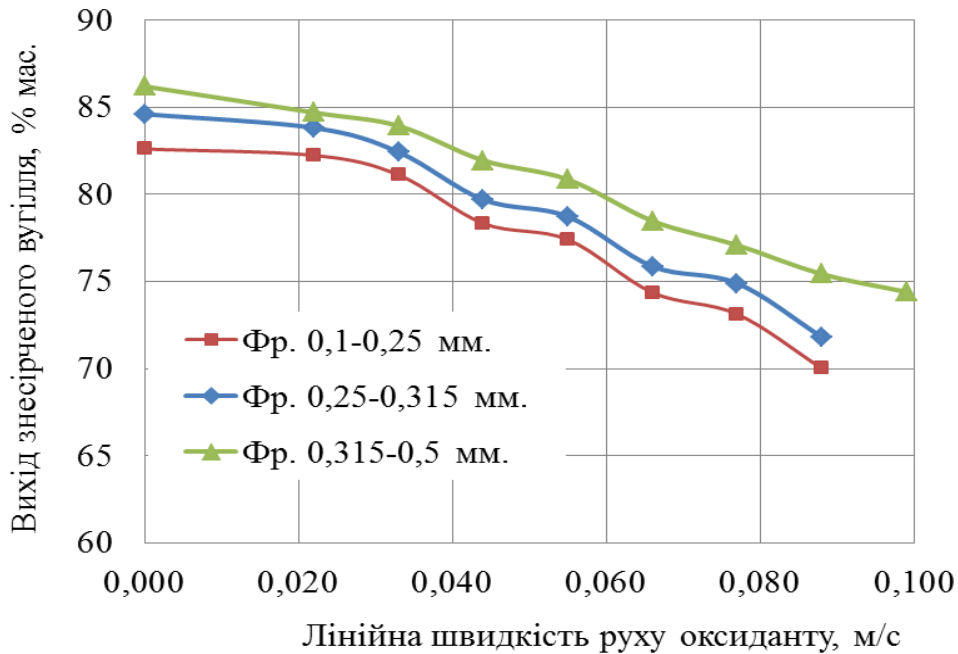


Рис. 3.1. Залежність виходу знесірченого вугілля від ЛШРО і розміру зерен вугілля

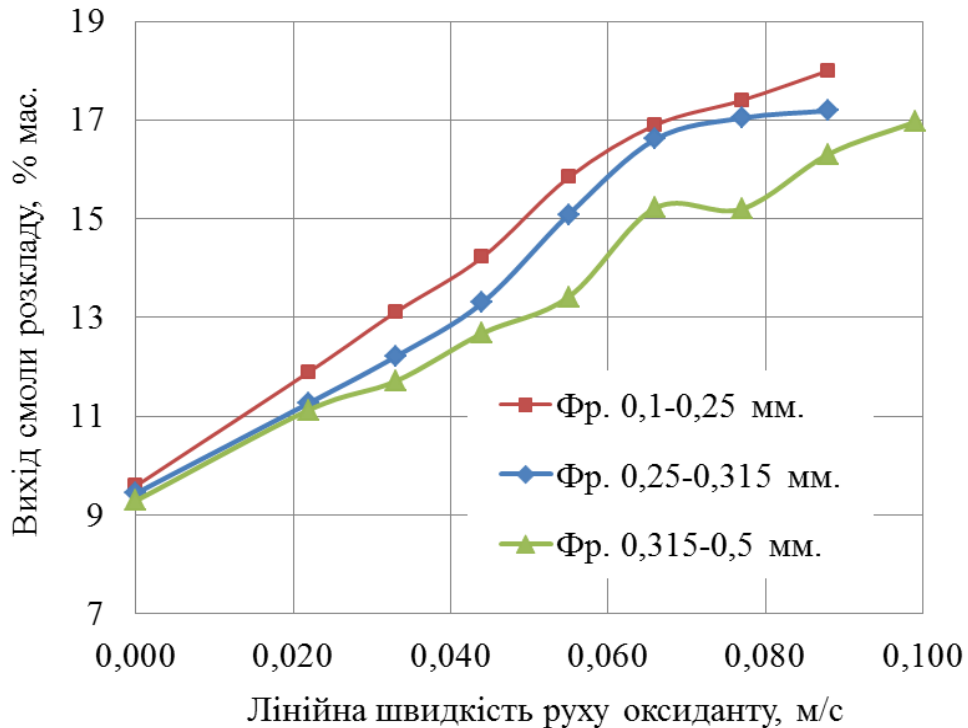


Рис. 3.2. Залежність виходу смоли розкладу від ЛШРО і розміру зерен вугілля

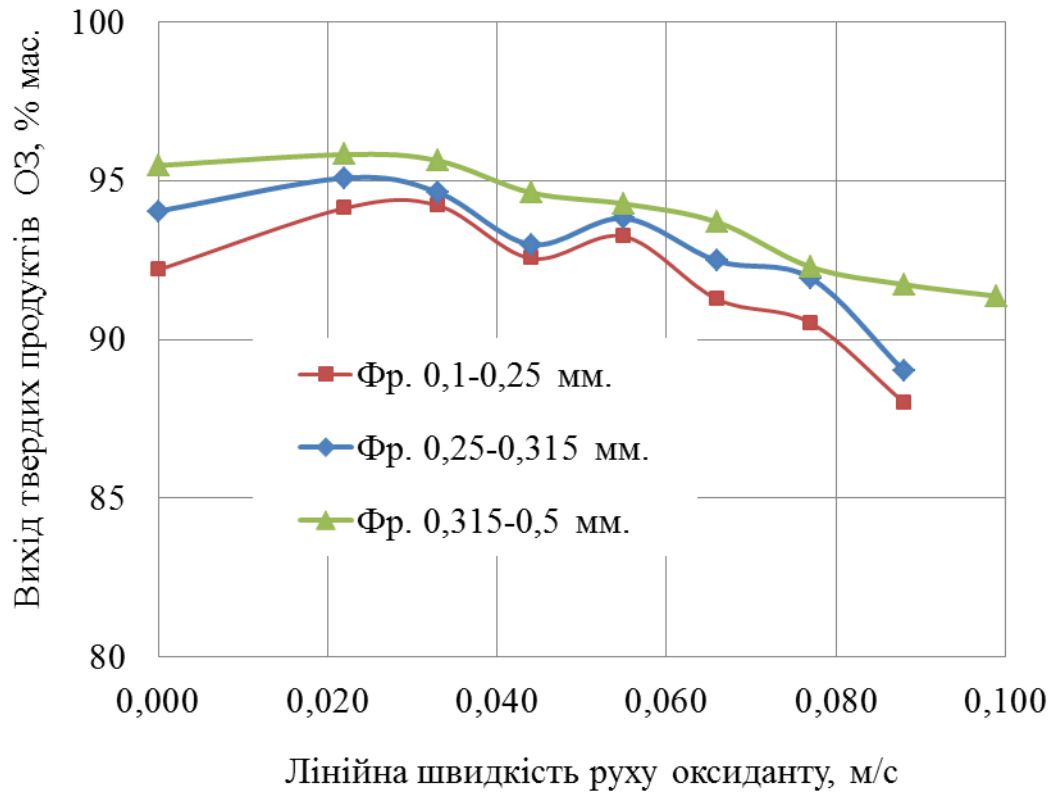


Рис. 3.3. Залежність виходу твердих продуктів ОЗ від ЛШРО і розміру зерен вугілля

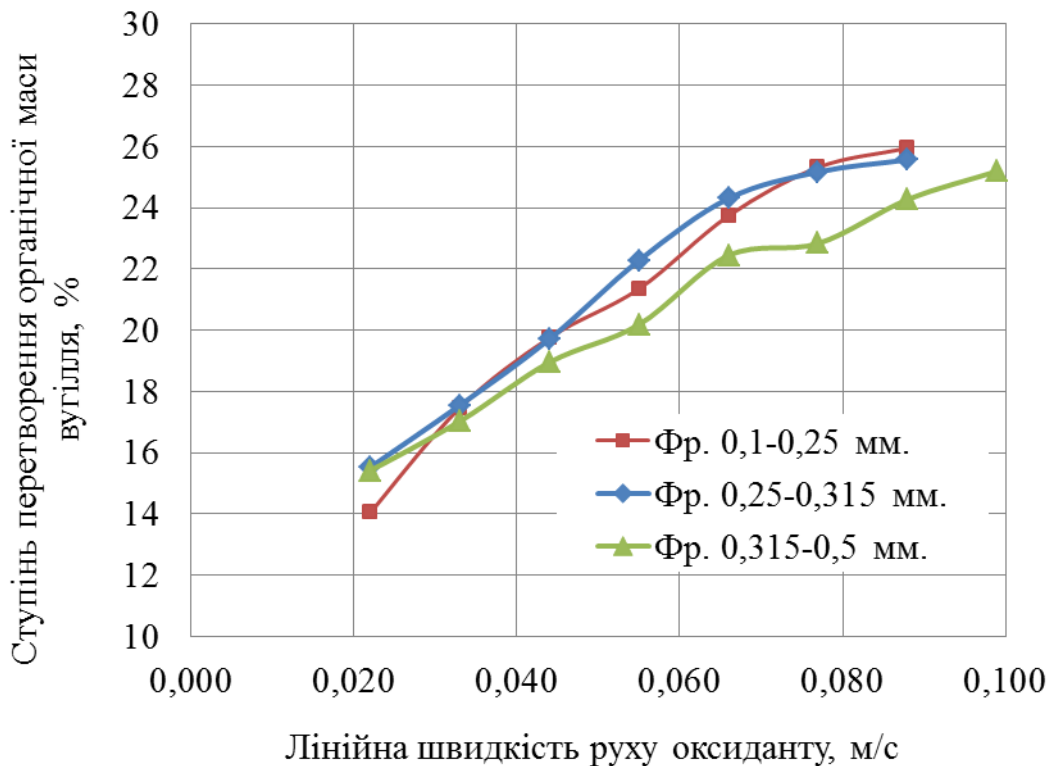


Рис. 3.4. Залежність ступеня перетворення органічної маси вугілля від ЛШРО і розміру зерен вугілля

Зі збільшенням розміру частинок вугілля зростає вихід знесірченого вугілля (рис. 3.1), смоли розкладу – зменшується (рис. 3.2), а їх сумарна кількість збільшується (рис. 3.3). Таку тенденцію можна пояснити тим, що при зростанні розміру зерен вугілля зменшується загальна площа поверхні твердого матеріалу (вугілля), швидкість вищезгаданих реакції починає частково залежати від внутрішньодифузійних процесів.

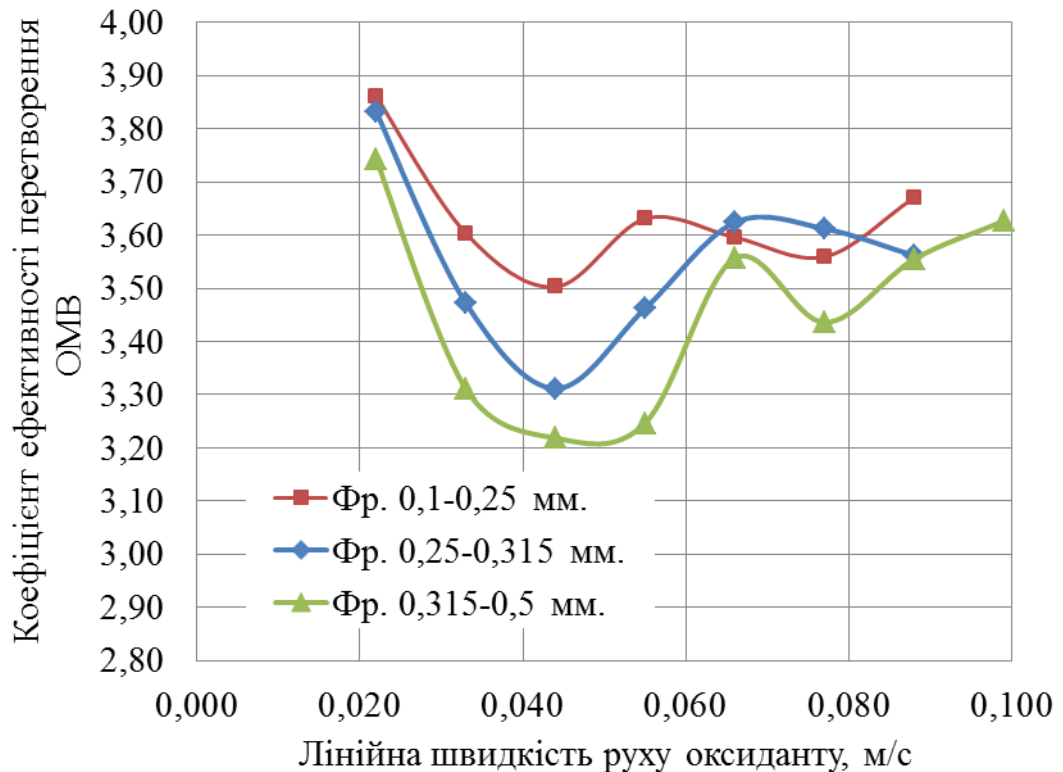


Рис. 3.5. Залежність коефіцієнта ефективності перетворення органічної маси вугілля від ЛШРО і розміру зерен вугілля

Залежність коефіцієнту ефективності перетворення ОМВ, який характеризує кількість горючих компонентів у газах знесірчення, від ЛШРО проходить через мінімум, який припадає на 0,044 м/с. За значень ЛШРО 0,055-0,066 м/с і більше цей показник залишається практично незмінним (рис. 3.5). Чим вищим буде відносний вміст горючих компонентів в газах знесірчення (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3+ , CO), тим легше (після вилучення з них SO_2) буде їх допалювання у котлах-утилізаторах. Тобто з цієї точки зору бажано процес здійснювати при ЛШРО не менше 0,055-0,066 м/с.

Аналіз даних табл. 3.3 дозволяє стверджувати, що, незалежно від крупності знесірчуваної сировини, збільшення лінійної швидкості руху оксиданту призводить до негативних (з точки зору одержання сировини для виробництва ПВП) наслідків:

- зростання зольності і, відповідно, ступеня збільшення зольності;
- збільшення виходу летких речовин знесірченого вугілля і, відповідно, зменшення ступеня зміни виходу летких.

Перше пов'язано зі зменшенням органічної частини вугілля в ході процесу, друге – з утворенням відносно низькомолекулярних та/або термічно нестабільних сполук, які, залишаючись у вугіллі, випаровуються/розкладаються в ході визначення летких.

З даних таблиці 3.3 випливає, що збільшення швидкості руху оксиданту понад 0,022-0,055 м/с спричиняє зменшення СЗВЛ нижче 0-1 % (вихід летких знесірченого вугілля перевищує 38-40 % мас.), що є недопустимим з точки зору подальшого одержання із знесірченого вугілля ПВП № 1-3 (табл.1.7). Окрім того, зростання ЛШРО понад 0,022-0,034 м/с спричиняє збільшення СЗЗ понад 22-24% (зольність знесірченого вугілля перевищує 10 % мас.).

Технічний аналіз знесірченого вугілля

ЛШРО, м/с	Вологість (W ^a), % мас.	Зольність (A ^d), % мас.	Ступінь збільшення зольності (СЗЗ), %	Вихід летких (V ^{daf}), % мас.	Ступінь зміни виходу летких (СЗВЛ), %
Фракція 0,1-0,25 мм					
0,000	1,10	8,35	2,48	34,44	9,55
0,022	1,05	8,74	7,26	35,58	6,56
0,033	1,32	9,48	16,26	36,93	3,02
0,044	1,17	10,13	24,28	37,66	1,10
0,055	1,20	10,18	24,93	38,05	0,07
0,066	1,23	10,28	26,09	38,37	-0,75
0,077	1,27	10,59	29,99	40,53	-6,45
0,088	1,20	10,91	33,88	41,91	-10,06
Фракція 0,25-0,315 мм					
0,000	1,06	9,31	13,24	37,52	2,49
0,022	1,10	9,61	16,86	38,17	0,82
0,033	1,20	10,07	22,52	39,25	-1,99
0,044	1,18	10,99	33,69	40,50	-5,24
0,055	1,19	11,08	34,82	40,87	-6,22
0,066	1,22	11,16	35,72	41,02	-6,60
0,077	1,24	11,61	41,29	43,09	-11,97
0,088	1,27	11,78	43,30	42,88	-11,44
Фракція 0,315-0,5 мм					
0,000	1,04	8,55	6,86	34,00	10,90
0,022	1,07	9,01	12,58	35,86	6,03
0,033	1,24	9,14	14,29	38,13	0,09
0,044	1,19	10,08	26,00	37,75	1,08
0,055	1,16	10,22	27,73	37,96	0,51
0,066	1,25	11,04	37,97	39,78	-4,26
0,077	1,26	11,31	41,41	39,45	-3,39
0,088	1,20	11,53	44,10	40,18	-5,29
0,099	1,22	11,64	45,53	40,46	-6,02

Аналізуючи дані, наведені в табл. 3.4, можна зробити висновок, що, незалежно від крупності сировини і значення ЛШРО, практично вся сірка (першочергово піритна), яка хімічно взаємодіє з оксидантом (паро-

повітряною сумішшю), перетворюється в діоксид сірки. Це підтверджується мізерною кількістю H_2S , порівняно з SO_2 .

Таблиця 3.4

Склад газів знесірчення

ЛШРО, м/с	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_{3+}	SO_2	H_2S	CO_2	CO	N_2	O_2	Ar
Фракція 0,1-0,25 мм											
0,000*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,022	0,48	0,04	0,11	0,09	1,29	0,03	7,34	1,02	80,92	7,74	0,93
0,033	0,50	0,07	0,31	0,12	1,48	0,05	8,83	1,13	79,99	6,63	0,92
0,044	0,71	0,17	0,35	0,19	1,46	0,09	10,01	1,28	78,90	5,90	0,91
0,055	0,85	0,19	0,39	0,20	1,68	0,09	10,99	1,36	77,87	5,49	0,90
0,066	0,90	0,27	0,52	0,20	1,65	0,11	11,99	1,42	76,65	5,40	0,89
0,077	0,98	0,31	0,54	0,22	1,66	0,11	12,49	1,59	76,06	5,17	0,88
0,088	1,05	0,32	0,56	0,23	1,68	0,11	12,55	1,61	75,92	5,09	0,88
Фракція 0,25-0,315 мм											
0,000*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,022	0,45	0,03	0,09	0,07	1,08	0,04	7,01	1,12	80,47	8,71	0,93
0,033	0,48	0,06	0,25	0,11	1,22	0,05	8,57	1,20	79,74	7,41	0,92
0,044	0,66	0,15	0,31	0,15	1,22	0,08	9,98	1,32	78,67	6,56	0,91
0,055	0,77	0,19	0,42	0,19	1,39	0,10	11,08	1,47	77,72	5,78	0,90
0,066	0,85	0,24	0,45	0,22	1,54	0,12	11,80	1,64	76,72	5,54	0,88
0,077	0,89	0,29	0,47	0,23	1,55	0,09	12,05	1,77	76,32	5,46	0,88
0,088	0,94	0,31	0,51	0,23	1,55	0,12	12,47	1,79	76,19	5,02	0,88
Фракція 0,315-0,5 мм											
0,000*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,022	0,42	0,02	0,08	0,06	0,96	0,06	7,06	1,22	80,05	9,15	0,92
0,033	0,48	0,05	0,19	0,10	0,97	0,07	8,64	1,35	79,48	7,76	0,92
0,044	0,65	0,11	0,27	0,14	1,07	0,09	9,80	1,47	78,33	7,17	0,90
0,055	0,72	0,17	0,33	0,16	1,11	0,10	10,57	1,55	77,53	6,87	0,89
0,066	0,84	0,23	0,39	0,19	1,19	0,11	10,96	1,59	76,81	6,81	0,88
0,077	0,87	0,26	0,43	0,22	1,24	0,12	11,51	1,69	76,27	6,51	0,88
0,088	0,89	0,29	0,45	0,24	1,29	0,13	11,88	1,77	76,07	6,12	0,88
0,099	0,90	0,31	0,49	0,24	1,30	0,13	12,03	1,87	75,85	6,01	0,87

*аналіз газів не проводився.

Щодо вмісту сірки у знесірченому продукті (табл. 3.5), то методом оксидційного знесірчення можна отримати сировину для виробництва пиловугільного палива (вимоги див. табл.1.6), в якій вміст загальної сірки не перевищує 1,0-1,5% мас. Однак, варто зауважити, що одержати вугілля з вмістом загальної сірки $\leq 1,0\%$, шляхом його оксидційного знесірчення можна з лише фракції крупністю зерен 0,1 – 0,25 мм.

Таблиця 3.5

Вміст сірки у знесірченому вугіллі

ЛШРО, м/с	Загальної (S_t^d), % мас.	Піритної (S_p^d), % мас.	Сульфатної ($S_{SO_4}^d$), % мас.	Органічної (S_o^d), % мас.
Фракція 0,1-0,25 мм				
0,000	3,07	1,54	0,36	1,17
0,022	1,62	0,42	0,35	0,84
0,033	1,46	0,36	0,25	0,84
0,044	1,34	0,29	0,22	0,82
0,055	1,02	0,22	0,20	0,60
0,066	1,01	0,21	0,19	0,61
0,077	0,99	0,19	0,16	0,64
0,088	0,97	0,19	0,14	0,64
Фракція 0,25-0,315 мм				
0,000	2,95	1,50	0,41	1,04
0,022	1,72	0,58	0,39	0,75
0,033	1,51	0,46	0,30	0,75
0,044	1,47	0,39	0,26	0,81
0,055	1,31	0,35	0,22	0,73
0,066	1,13	0,24	0,22	0,67
0,077	1,11	0,22	0,20	0,69
0,088	1,10	0,21	0,19	0,70
Фракція 0,315-0,5 мм				
0,000	2,78	1,42	0,36	0,99
0,022	1,71	0,59	0,35	0,77
0,033	1,61	0,46	0,33	0,82
0,044	1,52	0,43	0,31	0,78
0,055	1,48	0,35	0,28	0,84
0,066	1,37	0,33	0,27	0,76
0,077	1,32	0,32	0,25	0,74
0,088	1,21	0,26	0,24	0,71
0,099	1,21	0,25	0,25	0,71

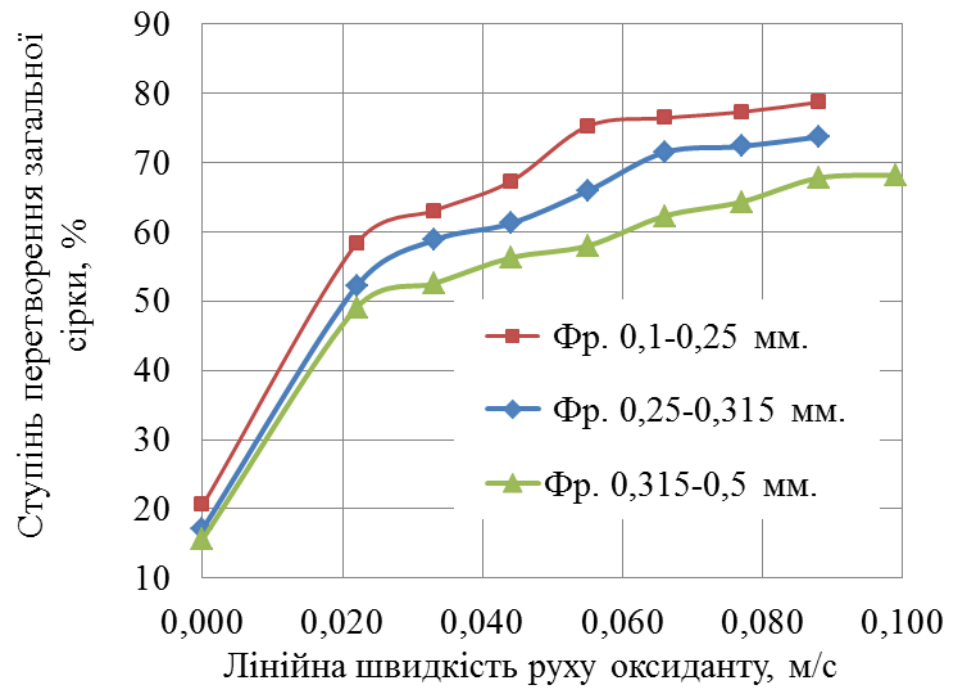


Рис. 3.6. Залежність ступеня перетворення загальної сірки від ЛШРО і розміру зерен вугілля

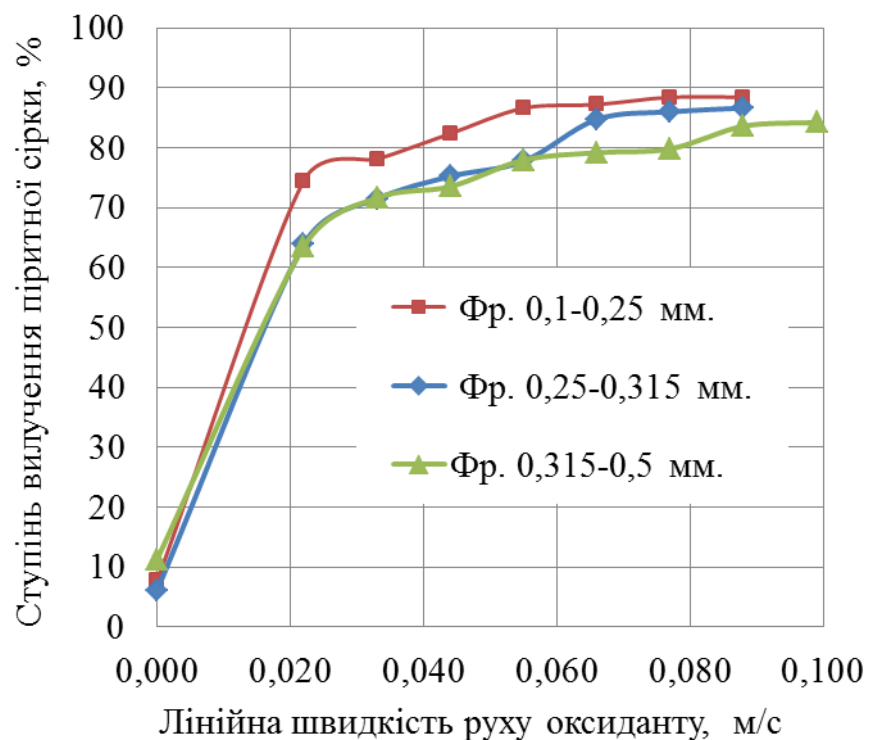


Рис. 3.7. Залежність ступеня вилучення піритної сірки від ЛШРО і розміру зерен вугілля

З характеру зміни ступенів перетворення та вилучення, відповідно, загальної і піритної сірки (рис. 3.6, 3.7) видно, що, залежно від розміру зерен сировини, найінтенсивніші зміни у ході перетворень піриту відбуваються в

інтервалі значень ЛШРО до 0,055-0,088 м/с. Подальше збільшення ЛШРО незначно впливає на ступені вилучення і перетворення сірки.

На основі отриманих результатів досліджень для характеристики інтенсивності масопереносу газоподібного реагенту (кисню, водяної пари) до зерна сировини (вугілля, пірит) за формулами (2.10-2.15) розраховано параметри киплячого шару (порізність), безрозмірні критерії та коефіцієнт масообміну на одиницю зовнішньої поверхні контакту фаз (β , м/с) за параметрів, які характеризують ключові зміни у ході перетворень піритної сірки та органічної частини вугілля. Розрахунки подано в табл. 3.6.

Для забезпечення перебігу реакцій перетворення сірки, в яких бере участь газоподібний реагент, у кінетичній області, при використанні кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму коефіцієнт масообміну повинен бути більшим від $2,64 \cdot 10^3 - 5,66 \cdot 10^3$ м/с. При цьому розміри зерен та ЛШРО повинні забезпечувати порізність киплячого шару понад 0,58–0,78.

З іншого боку, з точки зору необхідності зменшення деструкції органічної частини вугілля (для досягнення зольності знесірченого вугілля до 10 % мас. і виходу його летких до 38 % мас.), коефіцієнт масообміну не повинен перевищувати, відповідно, $1,28 \cdot 10^3 - 3,22 \cdot 10^3$ м/с, а порізність бути меншою від 0,47-0,77. Тобто зменшується інтенсивність розкладу і вигорання ОМВ і вмісту у знесірченому вугіллі потенційно нестабільних і низькомолекулярних сполук (досягнення необхідної зольності і виходу летких), тому процес оксидаційного знесірчення необхідно проводити за умов, у яких реакції перетворення сірки відбуваються у зовнішньодифузійній області.

Варто зауважити, що, при умові, коли швидкість реакцій перетворення сірки лімітується зовнішньою дифузиею оксиданту, з фр. 0,1-0,25 мм можна отримати знесірчене вугілля, характеристики якого відповідають вимогам до ПВП. (див. рис. 3.8).

Залежність стадій процесу перетворення піритної сірки від параметрів киплячого шару та критеріїв масопереносу

Стадія	Фракція, мм	Середній діаметр зерна вугілля (d), мм	ЛШРО, м/с	Дійсна ЛШРО (W_d), м/с	Порізність (ϵ)	Критерій		Коефіцієнт масообміну ($\beta \cdot 10^3$), м/с
						Рейнольдса (Re)	Шервуда ($Sh \cdot 10^3$)	
Перехідна область реакцій* перетворення сірки (із зовнішньодифузійної у кінетичну або внутрішньодифузійну)	0,10-0,25	0,000158	0,055	0,14062	0,7751	0,3196	3,422	2,635
	0,25-0,315	0,000281	0,066	0,16875	0,6290	0,6807	8,979	3,896
	0,315-0,50	0,000397	0,088	0,22500	0,5779	1,2834	18,428	5,664
Перехідна область збільшення V^{daf} понад 38 % мас.	0,10-0,25	0,000158	0,054	0,13807	0,7721	0,3138	3,372	2,597
	0,25-0,315	0,000281	0,016	0,04091	0,4661	0,1650	2,938	1,275
	0,315-0,50	0,000397	0,032	0,08182	0,4658	0,4667	8,315	2,551
Перехідна область збільшення A^d понад 10 % мас.	0,10-0,25	0,000158	0,042	0,10738	0,7322	0,2440	2,766	2,130
	0,25-0,315	0,000281	0,031	0,07926	0,5359	0,3197	4,950	2,148
	0,315-0,50	0,000397	0,043	0,10994	0,4959	0,6271	10,494	3,220
Перехідна область досягнення вмісту S_t^d менше 1,2 % мас.	0,10-0,25	0,000158	0,050	0,12784	0,7596	0,2905	3,174	2,444
	0,25-0,315	0,000281	0,059	0,15085	0,6142	0,6085	8,221	3,567
Перехідна область досягнення вмісту S_t^d менше 1,5 % мас.	0,10-0,25	0,000158	0,030	0,07670	0,6820	0,1743	2,121	1,633
	0,25-0,315	0,000281	0,040	0,10227	0,5656	0,4125	6,052	2,626
	0,315-0,50	0,000397	0,050	0,12784	0,5121	0,7292	11,817	3,626

* - тобто реакції, в яких бере участь газоподібний реагент.

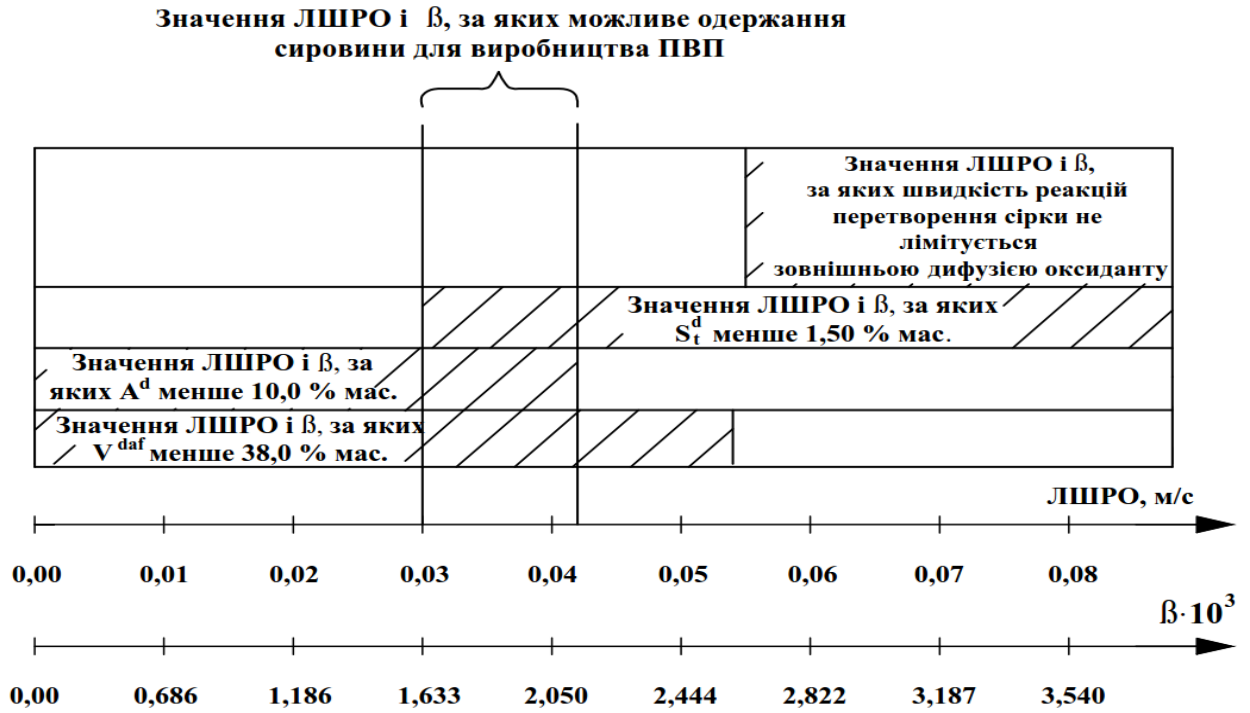


Рис. 3.8. Значення ЛШРО і β , за яких з фр. 0,1-0,25 мм. можна одержати сировину для виробництва пиловугільного палива

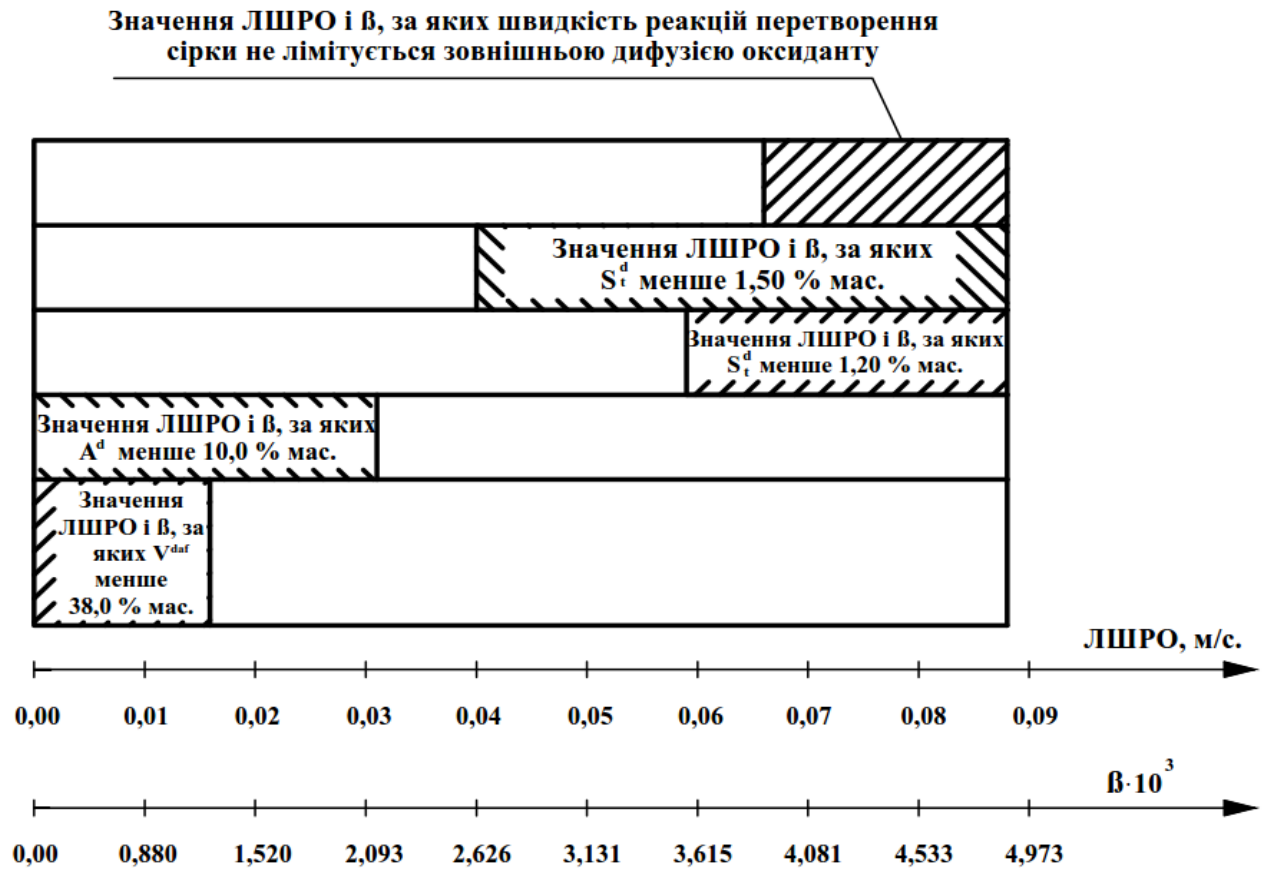


Рис. 3.9. Значення ЛШРО і β , за яких з фр. 0,25-0,315 мм. можна одержати сировину для виробництва пиловугільного палива

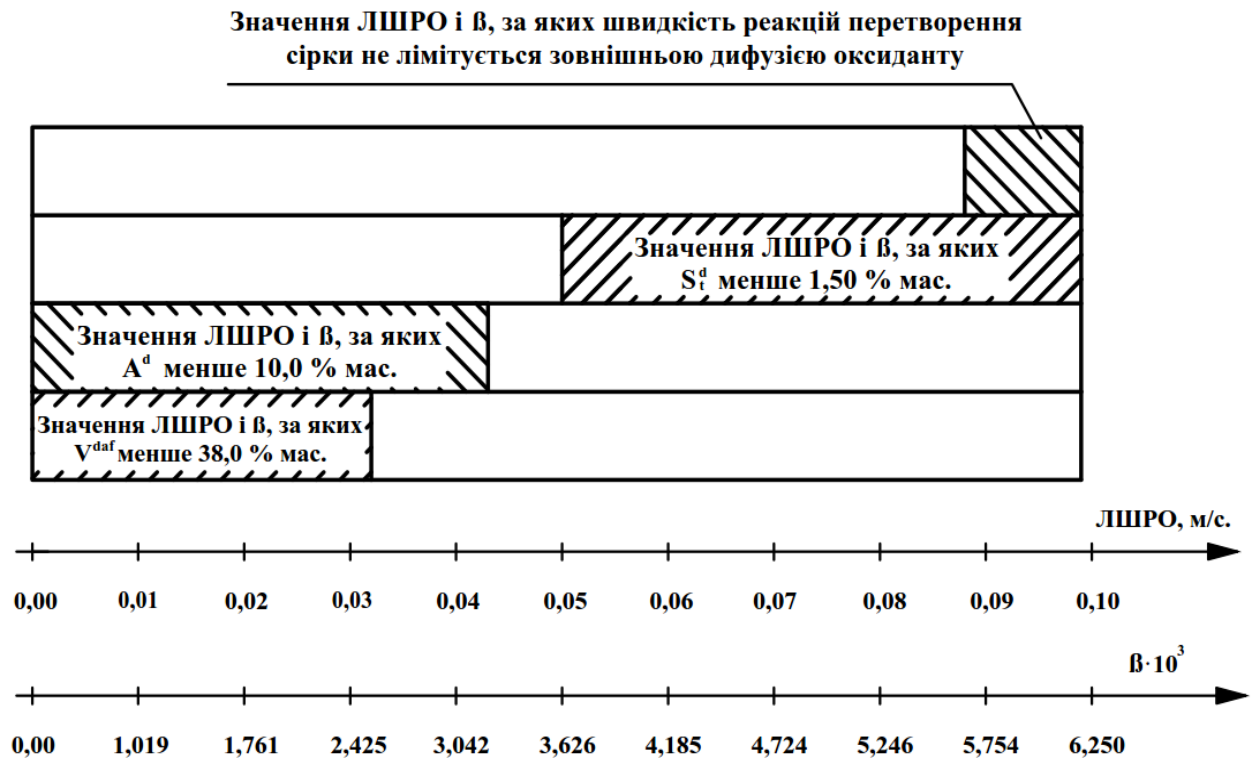


Рис. 3.10. Значення ЛШРО і β , за яких з фр. 0,315-0,50 мм. можна одержати сировину для виробництва пиловугільного палива

На рис. 3.8-3.10 для встановлення та візуалізації оптимальних гідродинамічних параметрів нанесено області цих параметрів, за яких вдається досягнути певні характеристики знесірченого вугілля, які відповідають вимогам до сировини для ПВП. Як видно з даних рисунків, лише при застосуванні найдрібнішої з досліджуваних фракцій (0,1-0,25 мм) вдається отримувати знесірчене вугілля, що повністю відповідає вимогам до сировини для виробництва пиловугільного палива № 3, 4.

Оптимальні значення ЛШРО (з точки зору максимального вилучення сірки) у більшості випадків відрізняються від їх оптимальних значень, які забезпечують допустиму глибину деструкції і вигорання органічної маси вугілля (для отримання знесірченого вугілля із задовільними зольністю та виходом летких). Тому для мінімізації глибини перетворення ОМВ необхідно провести дослідження зі встановлення оптимальних значень інших чинників процесу (температури, тривалості, витрати та складу оксиданту). Ці дослідження впливу чинників на процес ОЗ з метою одержання сировини для

ПВП проводилися із фракцією крупністю зерна 0,1-0,25 мм. та при ЛШРО рівній 0,044 м/с (середнє значення між значеннями лінійної швидкості руху оксиданту, які забезпечують перебіг реакцій перетворення піриту в кінетичній області та значеннями, що дозволяють одержати сировину для виробництва ПВП з зольністю $\leq 10\%$).

3.2. Вплив температури

Вивчення впливу температури на процес ОЗ вугілля низького ступеня метаморфізму з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива приводили при фіксованих чинниках, величини яких наведені у табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Умови проведення досліджень при вивченні впливу температури на процес оксидаційного знесірчення вугілля

Чинник	Значення
Фракція, мм	0,1-0,25
ЛШРО, м/с	0,044
КВО, м ³ /(год·кг)	4,80
Тривалість процесу, хв.	15
Склад оксиданту, % об., в т.ч.:	
в т.ч. O ₂	14,7
в. п.	30,0

Результати експериментів, проведених за різних температур, подано у табл. 3.8-3.10 та на рис. 3.11-3.15.

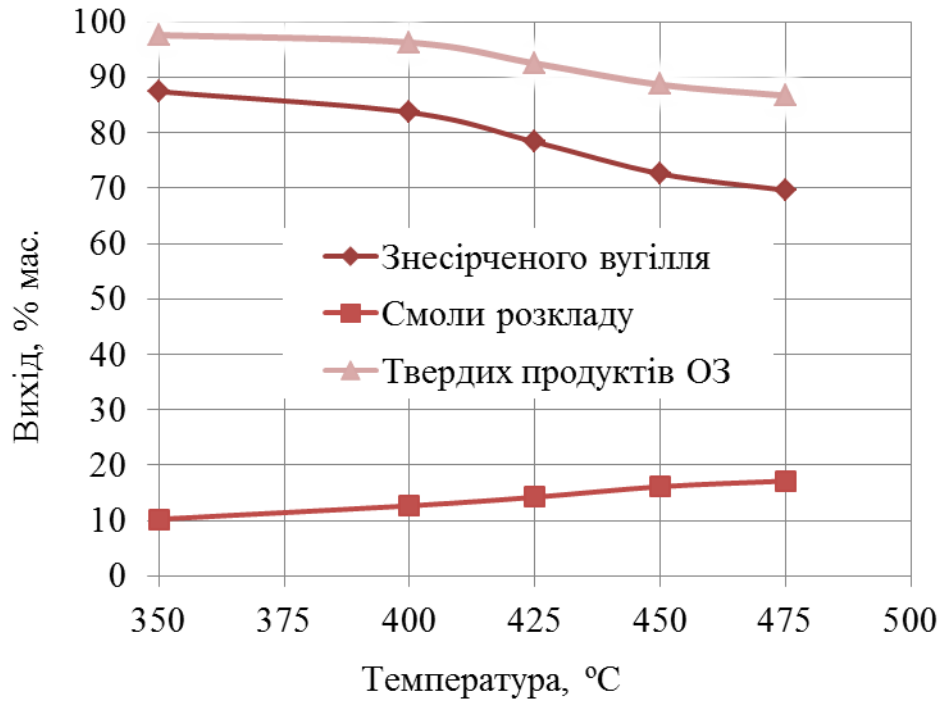


Рис. 3.11. Залежність виходу знесірченого вугілля, смоли розкладу та сумарного виходу твердих продуктів O3 від температури

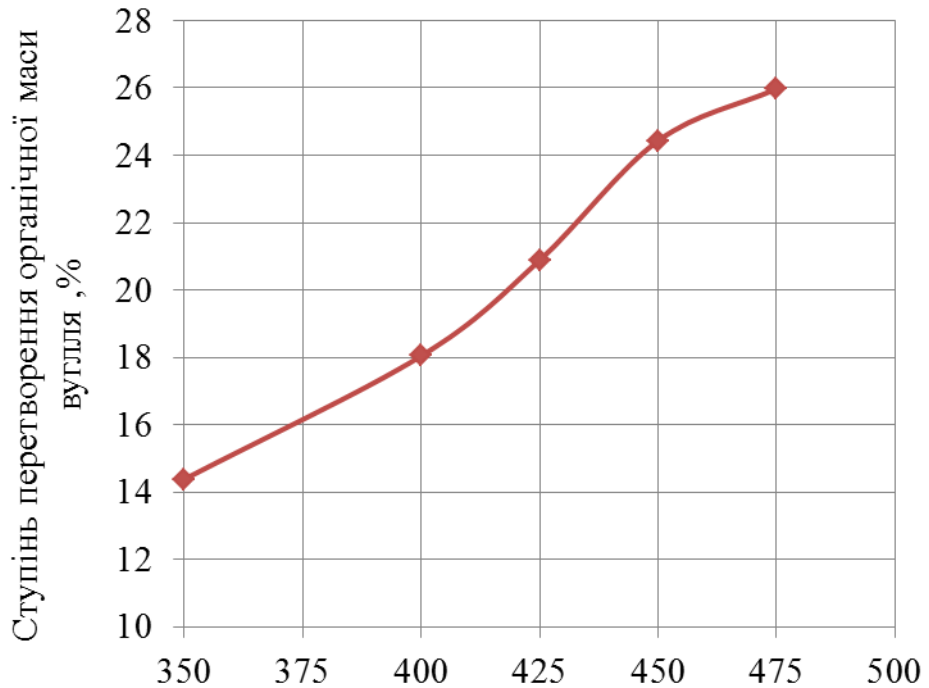


Рис. 3.12. Залежність ступеня перетворення органічної маси вугілля від температури

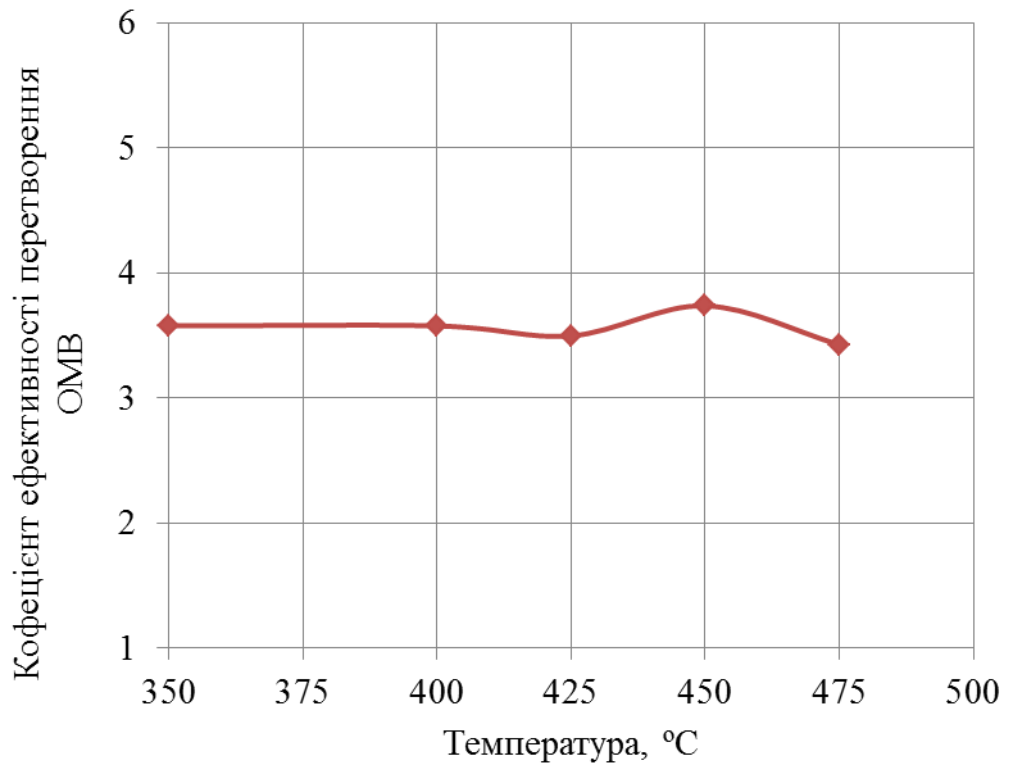


Рис. 3.13. Залежність коефіцієнту ефективності перетворення ОМВ від температури

Таблиця 3.8

Залежність складу газів знесірчення від температури

Температура, °C	Вміст, % об.,								
	CH ₄	C ₂ -C ₃	SO ₂	H ₂ S	CO	CO ₂	N ₂	O ₂	Ar
350	0,34	0,18	0,66	0,03	1,14	6,76	83,13	6,80	0,96
400	0,51	0,41	0,98	0,06	1,17	8,52	81,35	6,06	0,94
425	0,71	0,71	1,46	0,09	1,28	10,01	78,90	5,93	0,91
450	1,68	0,69	1,57	0,10	2,46	11,07	76,57	4,98	0,88
475	1,69	0,52	1,52	0,08	2,67	12,78	75,61	4,23	0,91

Залежність показників технічного аналізу знесірченого вугілля від температури

T, °C	Вологість (W ^a), % мас.	Вміст загальної, S _t ^d , % мас	Зольність (A ^d), % мас.	Ступінь збільшення зольності (СЗЗ), %	Вихід летких (V ^{daf}), % мас.	Ступінь зміни виходу летких (СЗВЛ), %
350	1,43	2,49	8,23	-1,95	38,82	0,95
400	1,31	1,95	9,78	-0,33	38,21	19,98
425	1,17	1,36	10,13	1,10	37,66	24,28
450	1,02	1,17	11,13	11,99	33,52	36,61
475	0,98	1,29	12,98	14,30	32,63	59,23

Підвищення температури приводить до зменшення виходу знесірченого вугілля, збільшення виходу смоли розкладу та зменшення їх сумарної кількості (рис. 3.11). Закономірно, що при цьому зростає СПОМВ (рис. 3.12). Збільшення температури інтенсифікує як вигорання, так термічний розклад органічної маси досліджуваного кам'яного вугілля, оскільки $K_{\text{СПОМВ}}$ практично не змінюється (рис.3.13). Все це узгоджується зі збільшенням вмісту вуглеводнів, CO₂ і CO у газах знесірчення (див. табл. 3.8), зростанням зольності знесірченого вугілля, що супроводжується збільшенням ступеня збільшення зольності, зменшенням виходу летких та збільшенням ступеня зміни виходу летких (див. табл. 3.9).

Зі збільшенням температури до 450 °C ступінь вилучення піритної сірки і перетворення загальної сірки зростають (рис. 3.14). Зрозуміло, що при цьому зменшується вміст загальної та піритної сірки у знесірченому вугіллі (табл. 3.10)

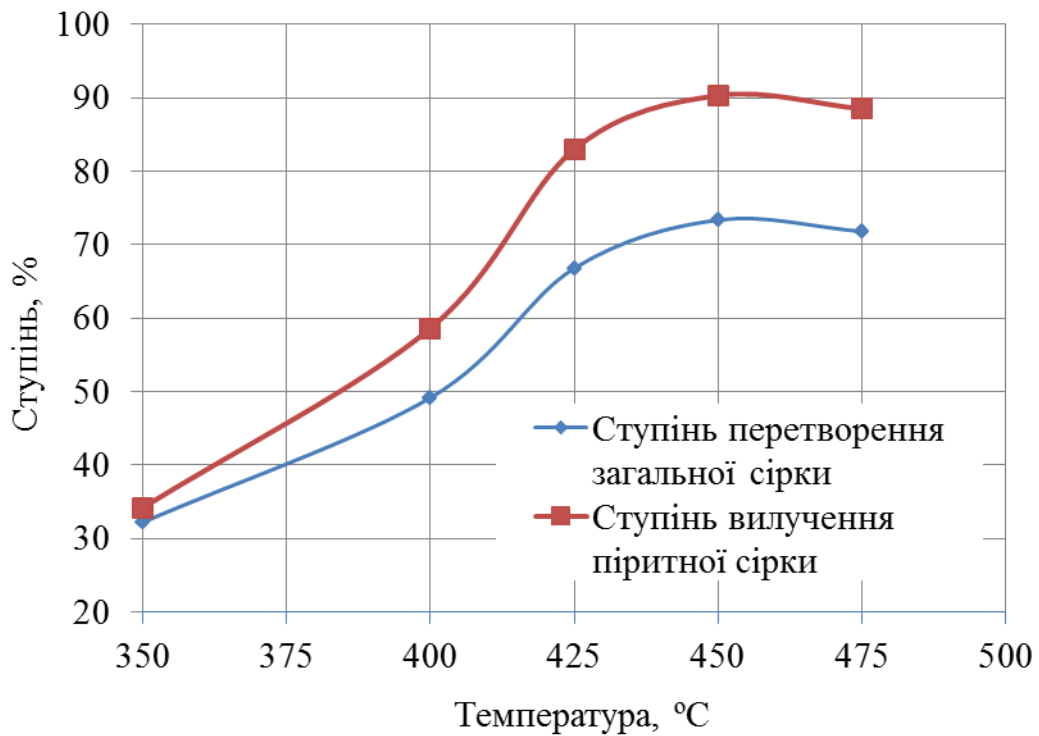


Рис. 3.14. Залежність ступенів перетворення загальної та вилучення піритної сірки від температури

Залежність вмісту сірки у знесірченому вугіллі від температури

Температура, °C	Вміст сірки, % мас.,			
	загальної, S_t^d	піритної, S_p^d	сульфатної, $S_{SO_4}^d$	органічної, S_o^d
350	2,49	1,10	0,36	1,03
400	1,95	0,69	0,29	0,96
425	1,36	0,28	0,22	0,85
450	1,17	0,16	0,20	0,81
475	1,29	0,19	0,19	0,91

Вищенаведені дані вказують на те, що найінтенсивніший приріст швидкості реакції окиснення піриту має місце за температур, близьких до 425°C, що узгоджуються із попередніми дослідженнями [95,97,103,105,108]

За температури вище 425°C ступені вилучення та перетворення сірки практично не збільшуються (рис.3.14). При зростанні температури понад

450°C зменшується ступінь вилучення піритної сірки і перетворення загальної сірки (рис. 3.14). Це вказує на те, що при збільшенні температури вище 450°C відбувається зменшення співвідношення між швидкостями перетворення сірки (першочергово, піритної) та ОМВ.

На рис. 3.15 наведено області температур, що позначають межі за яких можна одержати методом ОЗ вугілля середнього ступеня метаморфізму сировину для виробництва пиловугільного палива, що відповідає вимогам (табл. 1.6).

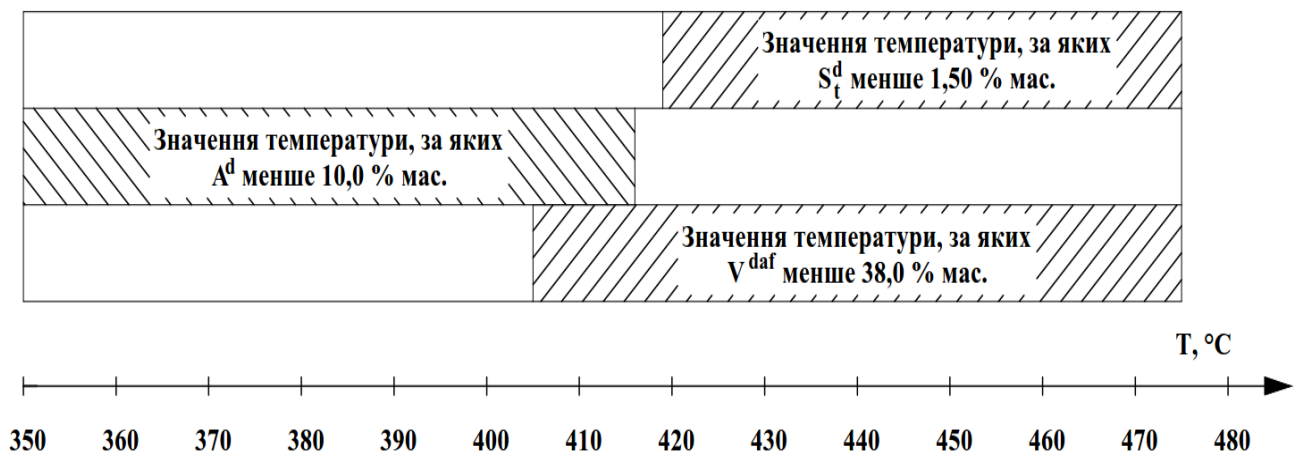


Рис. 3.15. Значення температури за яких можна одержати сировину для виробництва пиловугільного палива

Як видно із рис. 3.15, досягнути сукупності всіх параметрів (зольності, вихід летких, вміст сірки), які відповідали б вимогам, що висуваються до ПВП (табл.1.6) в жодній із досліджених областей температур, при сталих умовах (табл. 3.10) не вдається.

За температури 425°C вдалося отримати вугілля, що практично за всіма показниками відповідало вимогам до СВПВП №3-4 (значення зольності перевищує допустиму норму на 0,13%).

За температури 450°C в результаті оксидативного знесірчення вугілля можна одержати сировину для ПВП №2, яка відповідатиме вимогам, за вмістом сірки. Однак, за цієї температури зольність знесірченого вугілля перевищує допустимі межі на 1,1 % мас., а його вихід різко зменшується

(рис. 3.11).

Виходячи з вищесказаного, оптимальними слід вважати температури в інтервалі 425-450⁰С для реакцій окиснення піриту та реакцій деструкції ОМВ, що супроводжують зменшення виходу летких. Виходячи із вищенаведеного подальші дослідження по вивченню впливу інших чинників здійснюватимемо за температури 425⁰ С.

3.3 Вплив тривалості

Інтенсифікація реакцій у гетерофазній системі, що складається з твердого тіла та газу, суттєво залежить від часу їх контакту. Тому наступним етапом досліджень є вивчення впливу тривалості на процес та знаходження оптимальних значень, за яких слід здійснювати ОЗ з метою одержання сировини для виробництва ПВП. Вивчення впливу тривалості процесу поводитись при фіксованих чинниках, наведених у таблиці 3.11.

Таблиця 3.11

Умови проведення досліджень при вивченні впливу тривалості на процес окисаційного знесірчення вугілля

Чинник	Значення
Фракція, мм	0,1-0,25
ЛШРО, м/с	0,044
Температура, ⁰ С	425
КВО, м ³ /(год·кг)	4,8
Склад окисданту, % об., в т.ч.:	
в т.ч. O ₂	14,7
в. п.	30,0

Одержані результати подані в табл.3.12-3.14 та на рис. 3.16-3.20.

Отримані результати дають змогу стверджувати, що збільшення тривалості процесу приводить до зменшення виходу знесірченого вугілля

зростання виходу смоли розкладу (рис. 3.16). Цілком логічно, що при цьому зростає СПОМ (рис. 3.17). Пояснюється це тим, що при збільшенні тривалості відбувається поглиблення процесів вигорання, газифікації та розкладу ОМВ.

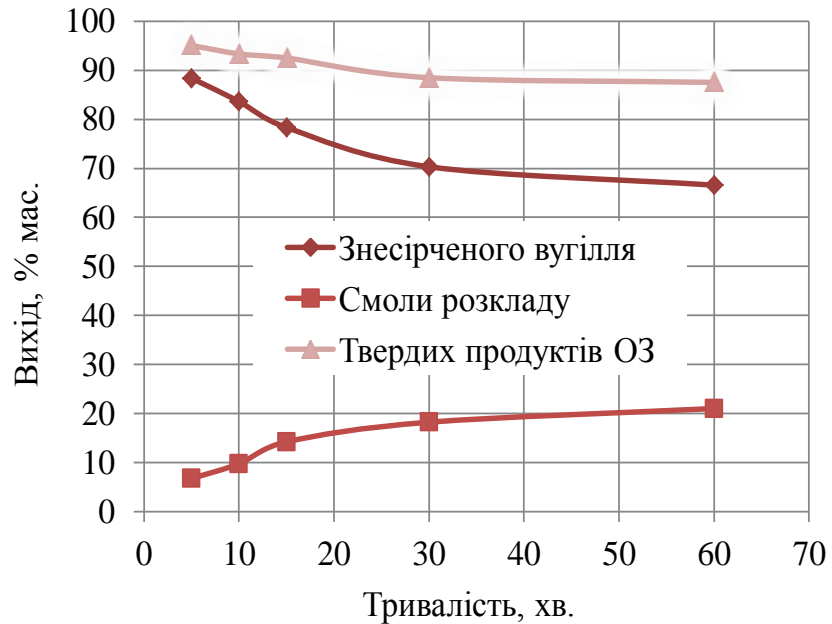


Рис. 3.16. Залежність виходу знесірченого вугілля, смоли розкладу та сумарного виходу твердих продуктів ОЗ від тривалості

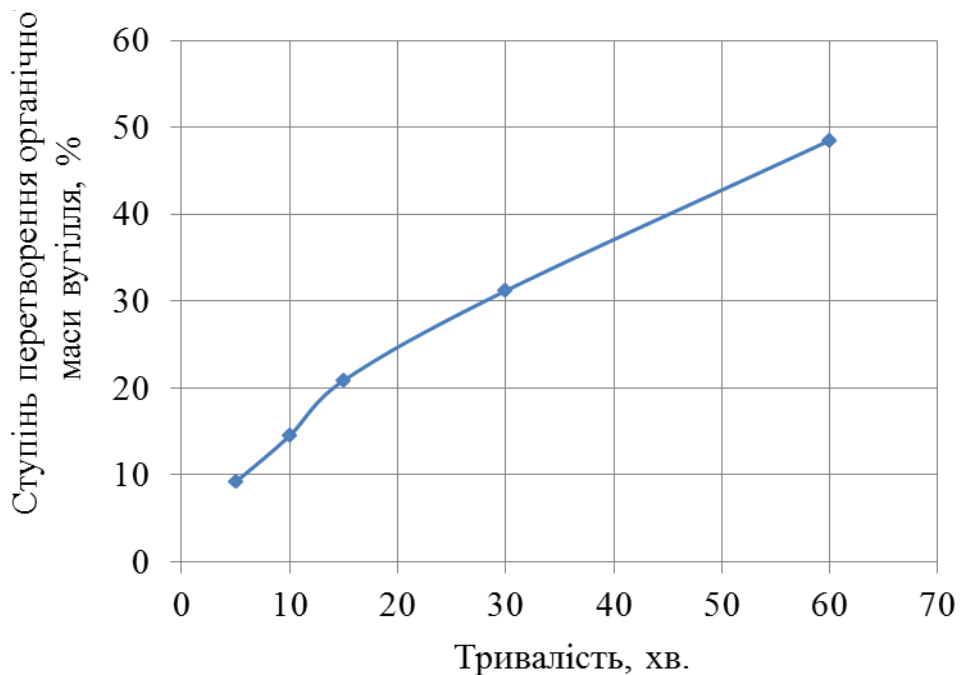


Рис. 3.17. Залежність ступеня перетворення органічної маси вугілля від тривалості

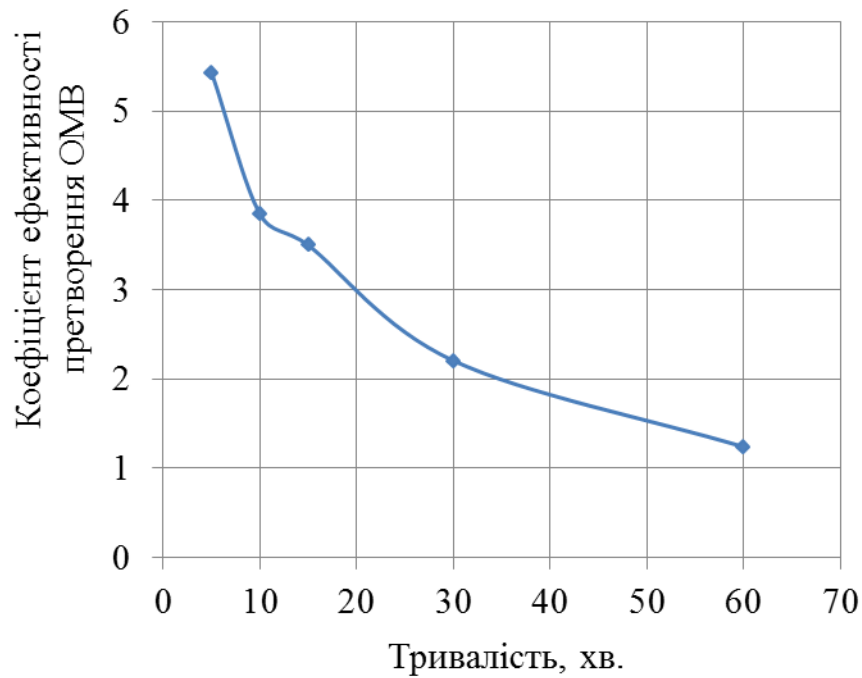


Рис. 3.18. Залежність коефіцієнту ефективності ОМВ від тривалості

Як видно із рис. 3.18 із збільшенням тривалості процесу в проміжку часу 5–60 хв. спостерігаємо зменшення коефіцієнту ефективності перетворення ОМВ майже в 4,5 рази. Це пояснюється тим, що протягом всього досліджуваного періоду відбуваються реакції вигорання органічної частини вугілля, інтенсивність яких постійно збільшується. Підтвердженням вищесказаного є те, що незважаючи на постійне зростання загального об'єму газів знесірчення при збільшенні тривалості, об'ємна частка CO_2 і CO у газах знесірчення збільшується. При цьому основна кількість горючих компонентів (вуглеводневі гази) утворюються у перші періоди процесу (табл. 3.12).

Таблиця 3.12

Залежність складу газів знесірчення від тривалості процесу

Тривалість, хв.	Вміст, % об.,								
	CH ₄	C ₂ -C ₃	SO ₂	H ₂ S	CO	CO ₂	N ₂	O ₂	Ar
5	1,01	1,42	1,28	0,13	1,18	9,46	78,90	5,71	0,91
10	0,96	1,11	1,46	0,10	1,21	9,79	78,86	5,59	0,92
15	0,71	0,71	1,46	0,09	1,28	10,01	78,90	5,93	0,91
30	0,55	0,48	0,88	0,01	1,46	10,95	78,25	6,51	0,91
60	0,49	0,29	0,36	0,00	1,70	12,02	77,18	7,06	0,90

Як видно із табл. 3.12, концентрація SO₂ у газах знесірчення зменшується при збільшенні тривалості процесу внаслідок збільшення об'єму цих газів. Вказана тенденція спостерігається також стосовно сірководню, який за тривалості процесу 60 хв. цілком відсутній.

Таблиця 3.13

Залежність показників технічного аналізу знесірченого вугілля від тривалості процесу

Тривалість, хв.	Вологість (W ^a), % мас.	Вміст загальної, S _t ^d , % мас.	Зольність (A ^d), % мас.	Ступінь збільшення зольності (C33), %	Вихід летких (V ^{daf}), % мас.	Ступінь зміни виходу летких (СЗВЛ), %
5	3,05	2,89	8,42	3,27	40,39	-6,06
10	1,89	2,10	9,44	15,81	38,41	-0,87
15	1,17	1,36	10,13	24,28	37,66	1,10
30	0,89	1,23	11,98	46,95	33,37	12,37
60	0,76	1,17	14,13	73,34	29,86	21,58

Результати таблиці, подані у таблиці 3.13, підтверджують вищесказане, а саме, що із зростанням тривалості процесу спостерігається інтенсифікація реакцій вигорання органічної маси вугілля, на що вказує збільшення в досліджуваному проміжку часу зольності та відповідно СЗЗ майже на 70%. Протилежну залежність спостерігаємо з виходом летких: при збільшенні тривалості вихід летких помітно зменшується, при цьому СЗВЛ зростає, внаслідок зменшення потенційно термічно нестабільних і летких сполук у знесірченому вугіллі.

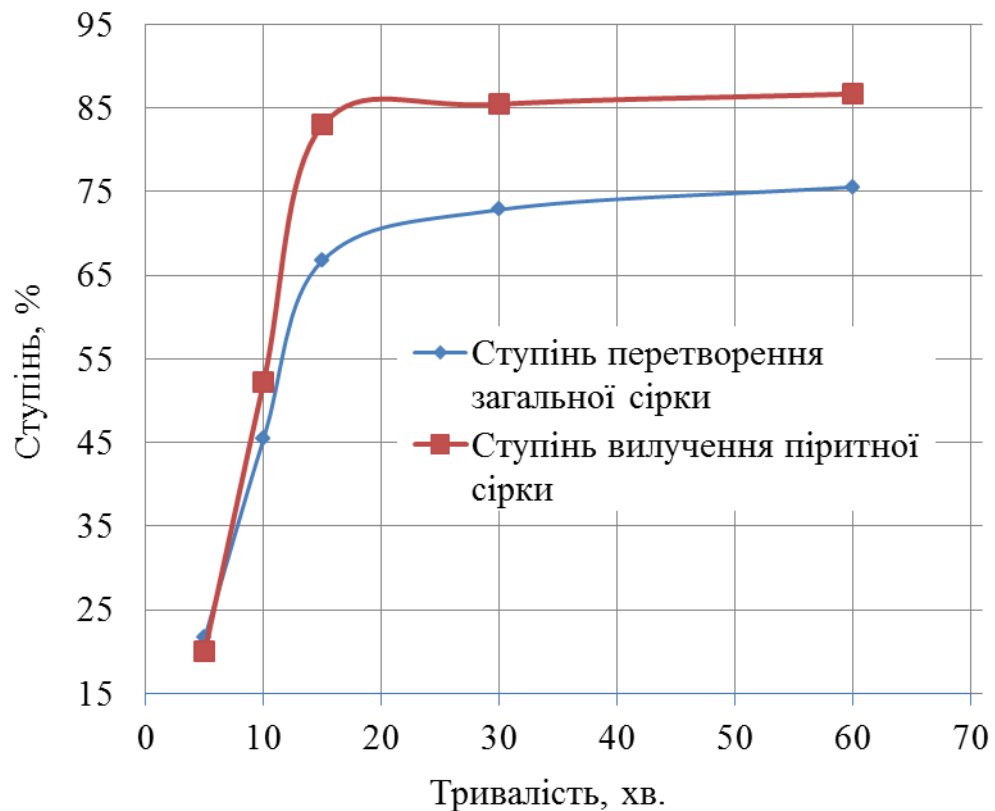


Рис. 3.19. Залежність ступенів перетворення загальної та вилучення піритної сірки від тривалості

Залежність вмісту сірки у знесірченому вугіллі від тривалості процесу

Тривалість, хв.	Вміст сірки, % мас.,			
	загальної, S_t^d	піритної, S_p^d	сульфатної, $S_{SO_4}^d$	органічної, S_o^d
5	2,89	1,33	0,32	1,24
10	2,10	0,80	0,29	1,02
15	1,36	0,28	0,22	0,85
30	1,23	0,24	0,20	0,79
60	1,17	0,22	0,18	0,77

При збільшенні тривалості процесу спостерігаємо зменшення загальної і піритної сірки (табл.3.14); при цьому збільшуються ступені перетворення загальної та вилучення піритної сірки (рис. 3.19). Максимальні ступені вилучення та перетворення сірки вугілля досягаються за час реакції до 15-30 хв. Подальше зростання тривалості не приводить до суттєвого зростання ступенів вилучення і перетворення сірки (рис. 3.19).

На рис. 3.20 зображено діаграму залежності основних показників якості процесу від часу. Заштриховані частини діаграми – це області значень зольності, виходу летких та вмісту сірки у знесірченому вугіллі, які відповідають вимогам до сировини для виробництва ПВП.

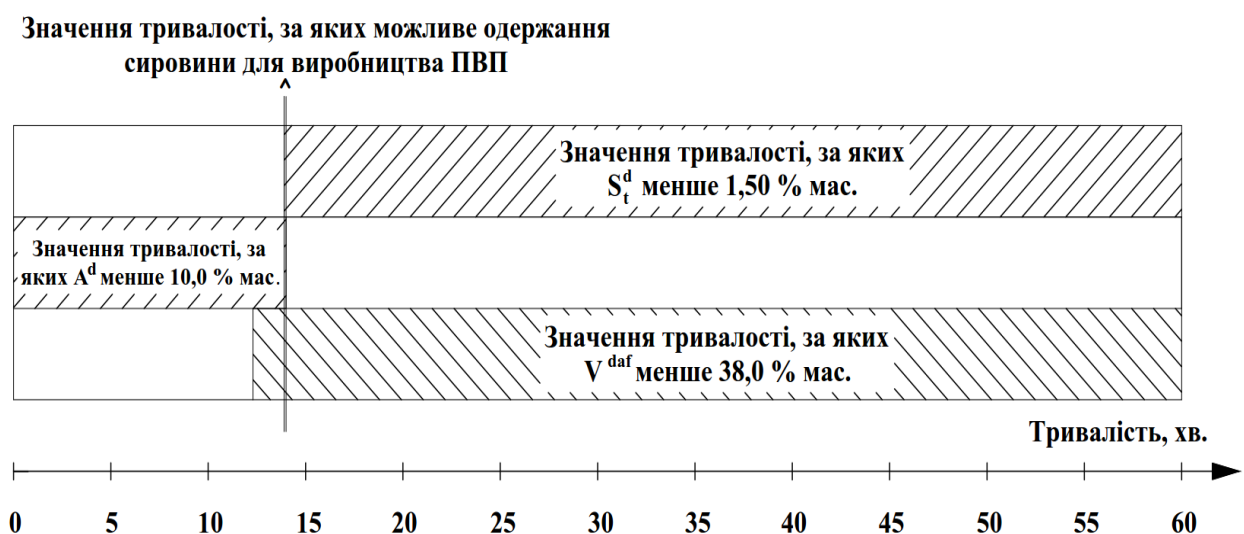


Рис. 3.20. Значення тривалості процесу, за яких можна одержати сировину для виробництва пиловугільного палива.

Як видно із рис. 3.20 область тривалості, яка відповідає всім вимогам, що висуваються до пиловугільного палива, є доволі вузькою. Лише при значеннях часу 13,9 – 14,0 хв можна одержати сировину для виробництва ПВП марок № 3-4, яка повністю відповідає вимогам (табл.1.6). В досліджуваному проміжку часу продукт, що відповідає вимогам до сировини для ПВП марки №1 по вмісту сірки, отримати не вдалося. За часу понад 45 хв. можна отримати знесірчений продукт з вмістом сірки 1,2 % і нижче, що відповідає вимогам до марки №2 (табл.1.6).

Варто зауважити, що при тривалості 15-30 хв. спостерігаємо різке зменшення виходу твердих продуктів знесірчення внаслідок інтенсифікації реакцій вигорання ОМВ. Це супроводжується збільшенням зольності більше норми (табл.1.6). За тривалості понад 15 хв. вміст діоксиду сірки в газах знесірчення також доволі різко зменшується (табл. 3.12), що негативно впливатиме на подальше його вилучення із цих газів.

Враховуючи вищеподане, подальші дослідження здійснювали за тривалості 15 хв.

3.4 Вплив кратності витрати оксиданту.

Умови процесу при яких досліджували вплив співвідношення оксидант: сировина на процес ОЗ з метою одержання сировини для ПВП подані у табл. 3.15, їх підбирали на основі досліджень поданих у підрозділах 3.1–3.3.

Умови проведення досліджень при вивченні впливу КВО на процес оксидаційного знесірчення вугілля марки ДГ1

Чинник	Значення
Тривалість, хв.	15
Температура, °С	425
ЛШРО, м/с	0,044
Склад оксиданту, % об.:	
- O ₂	14,70
- водяна пара	30

Результати досліджень подані у табл. 3.16–3.18 та рис. 3.21–3.25.

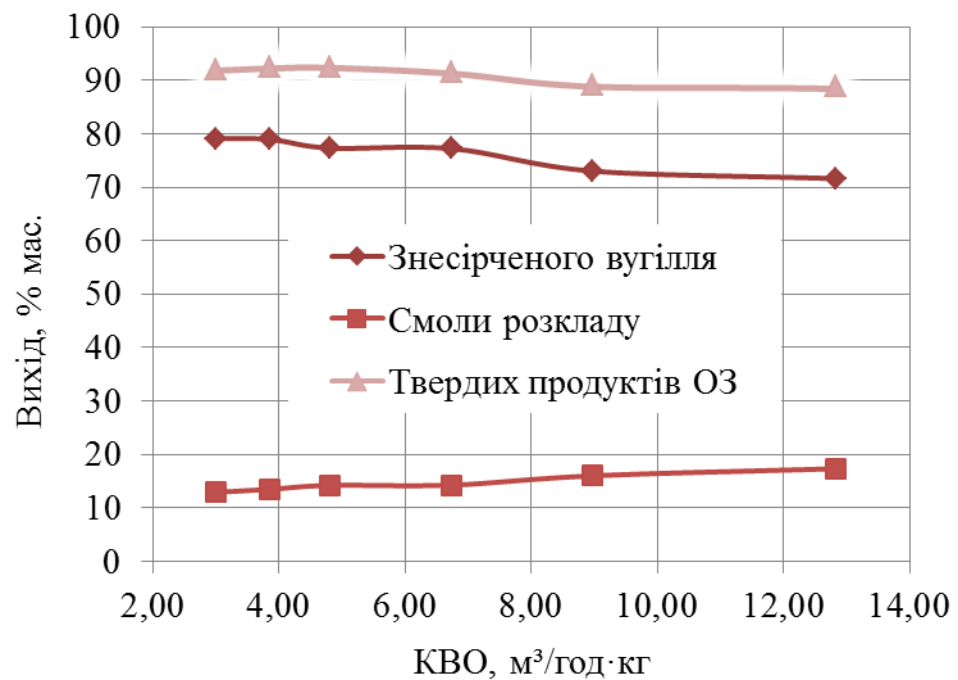


Рис. 3.21. Залежність виходу знесірченого вугілля, смоли розкладу та сумарного виходу твердих продуктів ОЗ від КВО

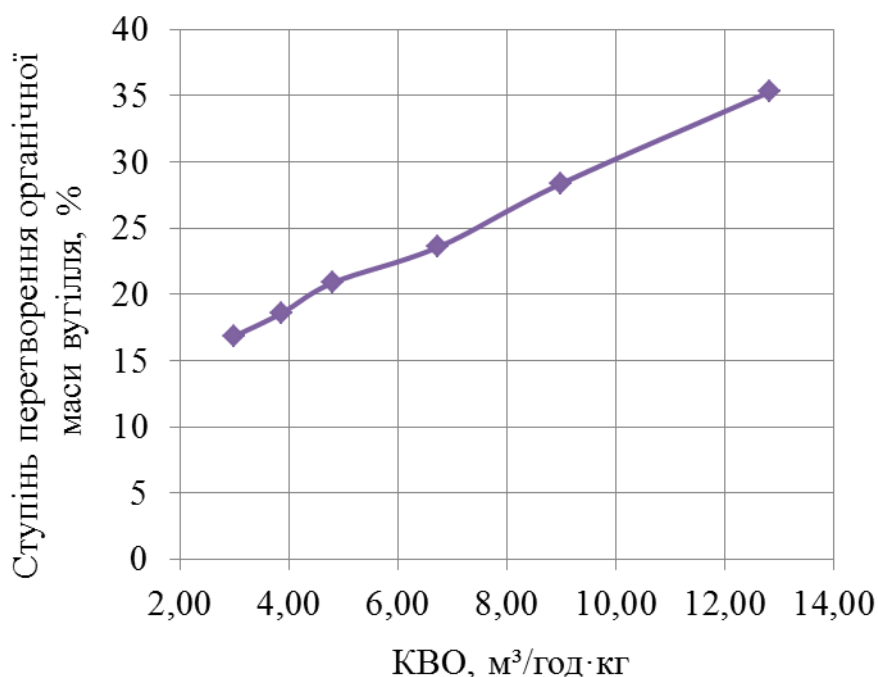


Рис.3.22. Залежність ступеня перетворення органічної маси вугілля від КВО

Як видно з рис. 3.21, при збільшенні кратності витрати оксиданту в межах 2,99 – 12,83 м³/год·кг спостерігається зменшення виходу знесірченого вугілля приблизно на 7,5 % мас. Така зміна виходу основного продукту пояснюється тим, що із збільшенням КВО інтенсифікуються реакції газифікації, термічного розкладу та вигорання органічної частини. При збільшенні витрати оксиданту також зростає кількість рідких сполук термічного розкладу, що утворюються в ході процесу і випаровуються у потоці оксиданту. Тому при зростанні кратності витрати оксиданту збільшується вихід смоли розкладу органічної маси вугілля на 4,4 % мас. (рис. 3.21). Цілком логічно, що при цьому спостерігаємо зростання СПОМ (рис. 3.22). Однозначної залежності сумарного виходу твердих продуктів (вугілля плюс смола розкладу) процесу оксидаційного знесірчення немає (рис. 3.21). Максимальний вихід твердих продуктів ОЗ припадає на значення КВО рівне 4,8 м³/год·кг, тобто при даному значенню КВО вигорання органічної частини вугілля та її термічний розклад є оптимальними для даного процесу. Надалі при збільшенні КВО сумарна кількість твердих

продуктів процесу зменшується. За значень КВО 8,98 – 12,83 м³/год·кг кількість твердих продуктів практично не змінюється.

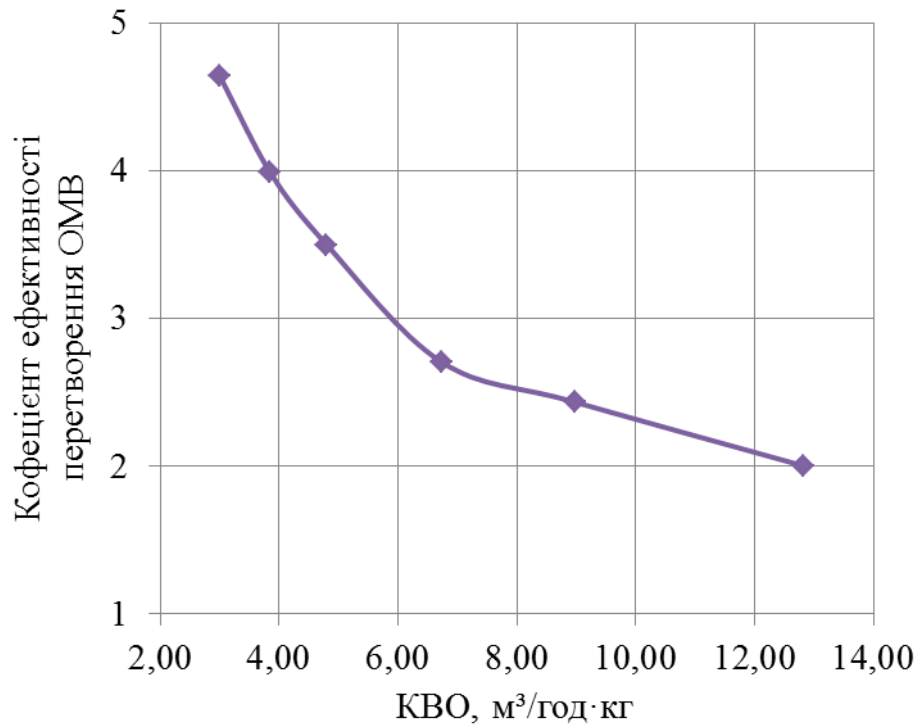


Рис. 3.23. Залежність коефіцієнту ефективності ОМВ від КВО

Як видно із рис. 3.23 при збільшенні КВО в досліджуваних межах, зменшується коефіцієнт ефективності перетворення ОМВ майже на три одиниці, що вказує на інтенсифікацію реакцій вигорання ОМВ. Цілковито логічно, що збільшення КВО приводить до збільшення кількості CO₂ у газах знесірчення (табл.3.16).

Склад газів знесірчення

КВО, м ³ /(год·кг)	Вміст, % об.,								
	CH ₄	C ₂ -C ₃	SO ₂	H ₂ S	CO	CO ₂	O ₂	N ₂	Ar
2,99	0,89	0,34	1,01	0,01	1,01	9,61	6,11	79,29	0,93
3,85	0,83	0,47	1,39	0,09	1,14	9,88	5,93	79,22	0,92
4,80	0,71	0,71	1,46	0,05	1,28	9,74	5,90	78,90	0,91
6,74	0,70	0,71	1,10	0,09	1,48	10,01	5,85	79,27	0,91
8,98	0,69	0,67	0,87	0,07	1,86	10,07	5,54	79,64	0,93
12,83	0,68	0,69	0,87	0,08	2,08	10,40	5,46	79,85	0,93

Як видно із табл. 3.16, вміст оксиду сірки (IV) збільшується до значень КВО на рівні 4,8 м³/(год·кг). При подальшому зростанні кратності витрати оксиданту його концентрація зменшується. Пояснюється це тим, що кількість вилученої сірки при збільшенні КВО понад 4,8 м³/(год·кг) залишається практично незмінним (див. табл 3.18); при цьому об'єм газів знесірчення суттєво збільшується.

Таблиця 3.17

Залежність показників технічного аналізу знесірченого вугілля від КВО

КВО, м ³ /(год·кг)	Вологість (W ^a), % мас.	Зольність (A ^d), % мас.	Ступінь збільшення зольності (СЗЗ), %	Вихід летких (V ^{daf}), % мас.	Ступінь зміни виходу летких (СЗВЛ), %
2,99	1,33	9,33	14,53	39,03	-2,51
3,85	1,25	9,67	18,66	38,32	-0,63
4,80	1,17	10,13	24,28	37,66	1,10
6,74	1,12	10,43	27,94	34,00	10,73
8,98	1,10	10,52	29,03	32,29	15,19
12,83	0,98	10,61	30,23	30,82	19,06

За результатами експериментальних досліджень (табл. 3.17) встановлено, що при збільшенні кратності витрати оксиданту спостерігається:

- зростання зольності і, відповідно, ступеня збільшення зольності;
- зменшення виходу летких речовин знесірченого вугілля і, відповідно, збільшення ступеня зміни виходу летких.

Перше пов'язано зі зменшенням органічної частини вугілля в ході процесу. Зменшення виходу летких пояснюється зменшенням кількості потенційно термічно нестабільних летких сполук у знесірченому вугіллі при збільшенні КВО.

Таблиця 3.18

Вміст сірки у знесірченому вугіллі

КВО, мЗ/(год·кг)	Загальної (S_t^d), % мас.	Піритної (S_p^d), % мас.	Сульфатної ($S_{SO_4}^d$), % мас.	Органічної (S_o^d), % мас.
Фракція 0,1-0,25 мм				
2,99	2,72	1,21	0,19	0,73
3,85	1,95	0,28	0,20	0,75
4,80	1,36	0,28	0,21	0,79
6,74	1,28	0,26	0,22	0,85
8,98	1,21	0,23	0,29	1,02
12,83	1,15	0,63	0,30	1,21

При збільшенні КВО зменшується вміст піритної і загальної сірки у знесірченому вугіллі (табл. 3.18), при цьому збільшуються ступені перетворення загальної та вилучення піритної сірки (рис. 3.24). Найбільш інтенсивно процес окиснення піритної сірки проходить при значеннях КВО до 4,80 м³/(кг·год). Подальше зростання КВО практично не впливає на ступені вилучення і перетворення сірки (рис. 3.24).

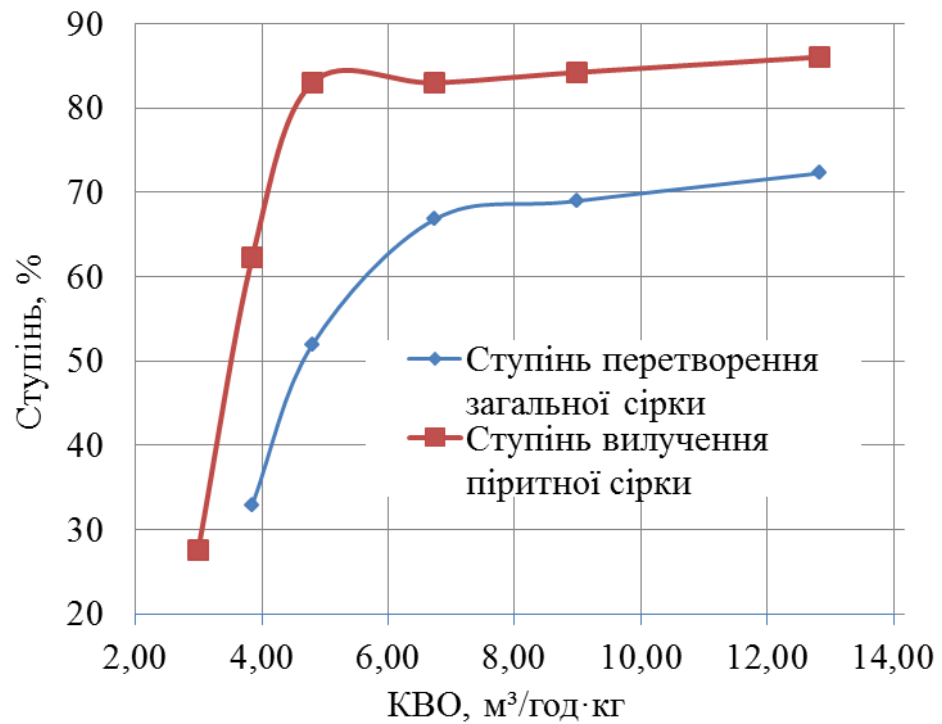


Рис. 3.24 Залежність ступенів перетворення загальної та вилучення піритної сірки від КВО

На рис. 3.25 наведено області КВО, за яких задовольняються вимоги (табл. 1.6) до знесірченого вугілля стосовно вмісту у ньому сірки, зольності та виходу летких.

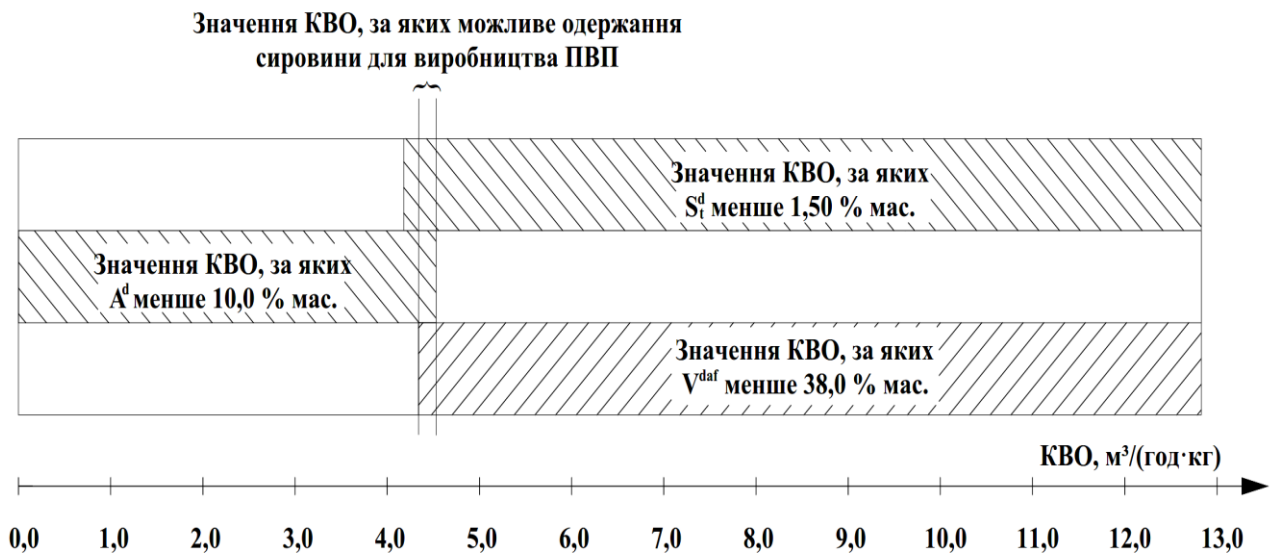


Рис. 3.25. Значення КВО, за яких можна одержати сировину для виробництва пиловугільного палива

Аналізуючи діаграму, подану на рис.3.25 встановлено наступне:

- в ході оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого вугілля марки ДГ при КВО 4,34–4,53 м³/(год·кг) можна одержати сировину для виробництва ПВП марок № 3-4, яка відповідає вимогам, що висуваються до вмісту сірки, виходу летких речовин та зольності;
- при КВО понад 9,62 м³/(год·кг) вдається одержати знесірчений продукт, який відповідає вимогам до СВПВП № 2 по вмісту сірки та виходу летких. Однак необхідного значення зольності досягнути при цьому не вдається.

Найінтенсивніший приріст реакцій перетворення піриту спостерігається до значень КВО близько 4,8 м³/(год·кг) (рис. 3.24), також при такому значенні КВО досягається практично максимальний вихід твердих продуктів ОЗ, вміст діоксиду сірки у газах знесірчення. Однак, при КВО рівному 4,8 м³/(год·кг) досягнути необхідного значення зольності не вдається. У роботах [99,167,168] було встановлено, що при збільшенні вмісту водяної пари у складі оксиданту спостерігається зменшення швидкостей реакції вигорання органічної маси вугілля, що призводить до зменшення зольності. Враховуючи вищеподане, наступні дослідження по впливу складу оксиданту пропонуємо проводити при КВО рівному 4,8 м³/(год·кг).

3.5. Вплив складу оксиданту

Завданням цього підрозділу є вивчення впливу кількості водяної пари у суміші з повітрям при інших фіксованих чинниках процесу оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого кам'яного вугілля, які були встановлені за попередніх досліджень. Умови вивчення впливу складу оксиданту наведені у таблиці 3.19.

Умови проведення досліджень при вивченні впливу складу оксиданту на процес оксидаційного знесірчення вугілля

Чинник	Значення
Фракція, мм	0,1-0,25
Лінійна швидкість руху оксиданту, м/с	0,044
Температура, °С	425
Тривалість процесу, хв.	15
КВО, м ³ /(год·кг)	4,80

Одержані результати подані в табл.3.20-3.22 та на рис. 3.26-3.30

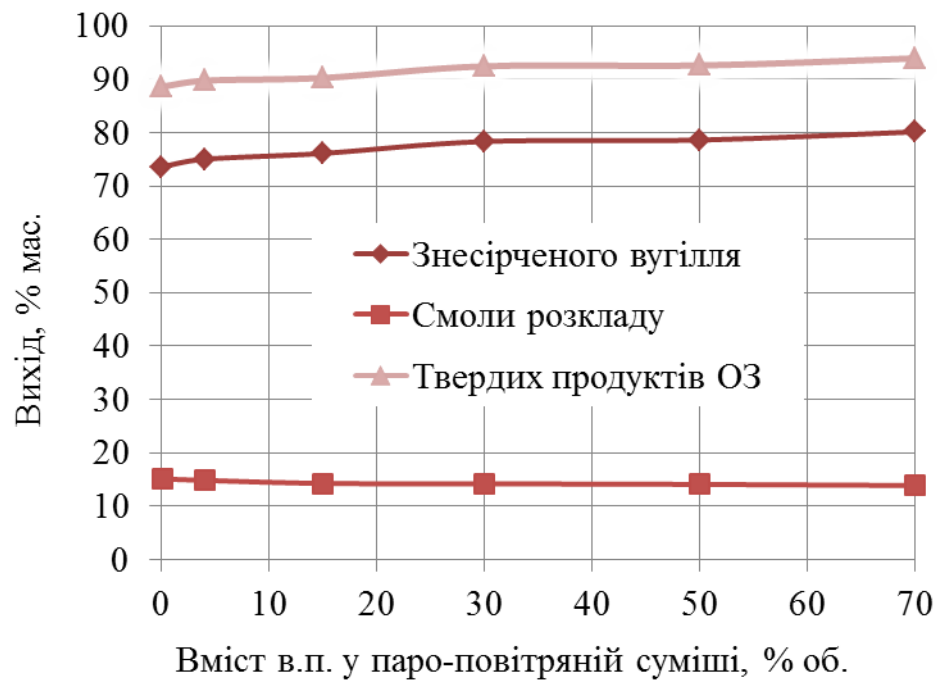


Рис. 3.26. Залежність виходу знесірченого вугілля, смоли розкладу та сумарного виходу твердих продуктів ОЗ від складу оксиданту

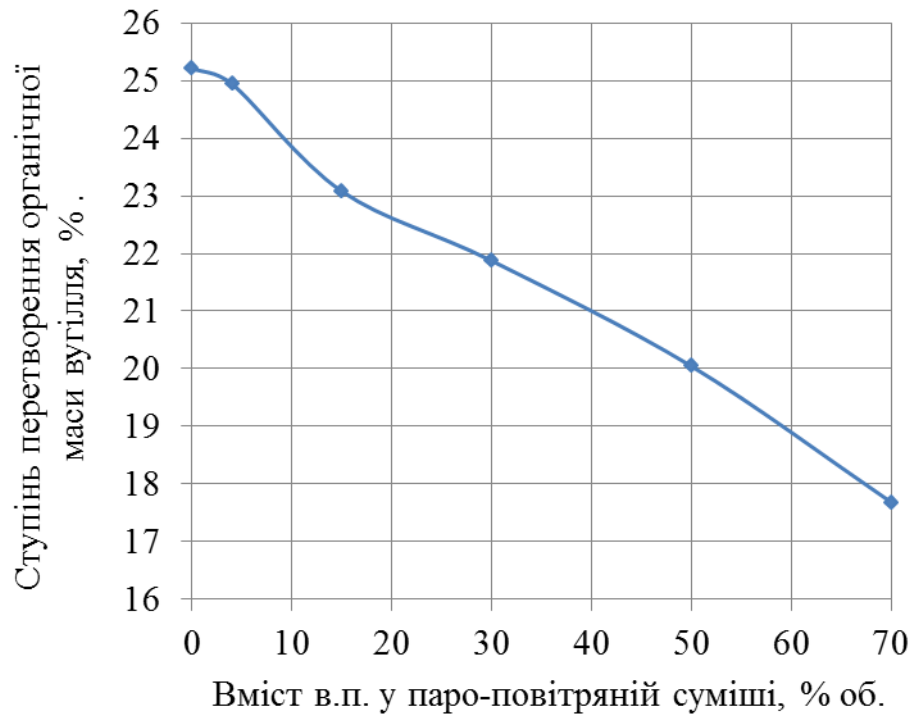


Рис.3.27. Залежність ступеня перетворення органічної маси вугілля від складу оксиданту

Як видно із рис. 3.26, внаслідок збільшення вмісту водяної пари в паро-повітряній суміші зростає вихід знесірченого вугілля. Пояснюється це тим, що водяна пара сповільнює реакції вигорання органічної частини вугілля. Кількість смоли розкладу незначно зменшується, при цьому, відповідно, спостерігаємо зменшення СПОМ (рис. 3.27). Також зростає сумарна кількість виходу твердих продуктів знесірчення (рис. 3.26).

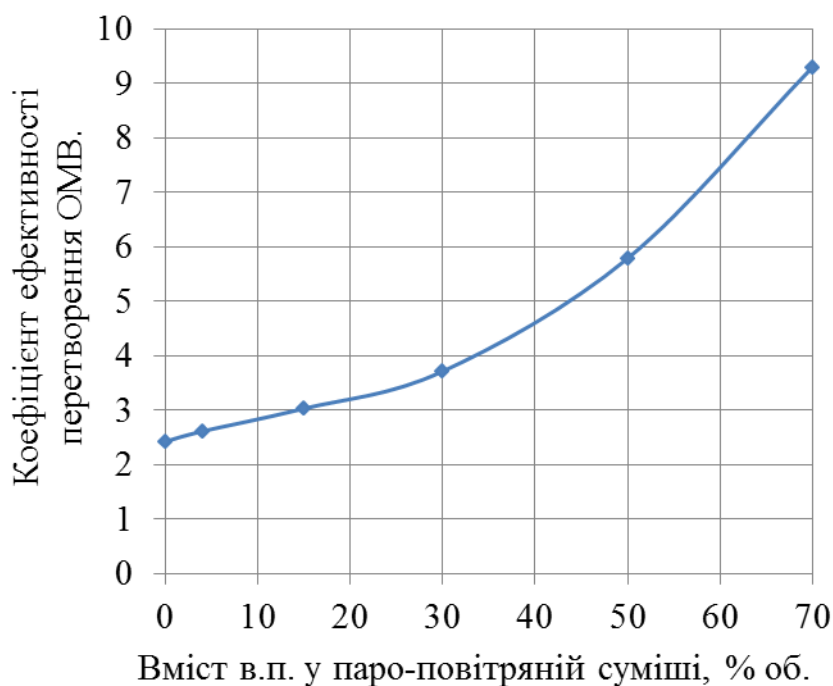


Рис. 3.28. Залежність коефіцієнту ефективності перетворення ОМВ від складу оксиданту

Як видно із рис. 3.28, при збільшенні водяної пари у паро-повітряній суміші спостерігаємо збільшення коефіцієнту ефективності перетворення ОМВ приблизно на сім одиниць. Таке збільшення $K_{\text{епомв}}$ вказує на суттєве сповільнення реакцій вигорання ОМВ. Підтверджується це зменшенням вмісту CO_2 у газах знесірчення (табл. 3.19), незважаючи на зменшення їх об'єму. При цьому в газах знесірчення зростає кількість продуктів перетворення ОМВ, участь в утворенні яких може брати водяна пара (CO та вуглеводневі гази).

Максимальна кількість SO_2 у газах знесірчення припадає на вміст водяної пари у ППС 30 % об. (табл. 3.20). Це відбувається внаслідок зростання кількості вилученої піритної сірки (рис. 3.29) при збільшенні водяної пари в ППС від 0 до 30 % об. Подальший відносно високий вміст діоксиду сірки в газах знесірчення пояснюється зменшенням загального об'єму ГЗ.

Залежність складу ГЗ від складу оксиданту

Вміст в оксиданті, % об.,		Вміст, % об.,								
водяної пари	O ₂	CH ₄	C ₂ -C ₃	SO ₂	H ₂ S	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	Ar
0	21,0	0,55	0,34	0,29	0,02	11,49	0,86	79,00	6,54	0,91
4,5	20,1	0,61	0,52	0,36	0,02	11,20	0,95	78,99	6,44	0,91
15	17,8	0,64	0,60	0,55	0,11	10,51	1,07	79,37	6,24	0,91
30	14,7	0,71	0,71	1,46	0,09	10,01	1,28	78,90	5,93	0,91
50	10,5	1,17	0,76	1,37	0,06	9,11	1,90	79,65	5,06	0,92
70	6,3	1,33	0,88	1,44	0,02	8,80	2,24	79,50	4,87	0,92

Таблиця 3.21

Залежність показників технічного аналізу знесірченого вугілля від складу оксиданту

Вміст водяної пари в оксиданті, % об	Вологість (W ^a), % мас.	Зольність (A ^d), % мас.	Ступінь збільшення зольності (СЗЗ), %	Вихід летких (V ^{daf}), % мас.	Ступінь зміни виходу летких (СЗВЛ), %
0	0,98	12,24	50,18	31,28	17,86
4,5	1,08	11,88	45,75	32,10	15,71
15	1,13	10,98	34,77	33,23	12,72
30	1,17	10,13	24,28	37,66	1,10
50	1,25	8,99	10,34	38,59	-1,34
70	1,32	8,67	6,44	39,46	-3,62

Як видно із таблиці 3.21, при збільшенні вмісту водяної пари в пароповітряній суміші зменшується зольність у знесірченому вугіллі, відповідно зменшується ступінь збільшення зольності приблизно на 44 %, внаслідок

послаблення реакцій вигорання ОМВ. Інша тенденція спостерігається із виходом летких: із збільшенням водяної пари в оксиданті збільшується їх кількість та, відповідно, зменшується ступінь зміни виходу летких. Пояснюється це тим, що водяна пара інтенсифікує реакції утворення низькомолекулярних та/або термічно нестабільних сполук, які залишаються у вугіллі і випаровуються/розкладаються в ході визначення летких.

Таблиця 3.22

Залежність вмісту сірки у знесірченому вугіллі від складу оксиданту

Вміст в оксиданті, % об., в т.ч.:		Вміст сірки, % мас.,			
водяної пари	кисню	загальної, S_t^d	піритної, S_p^d	сульфатної, $S_{SO_4}^d$	органічної, S_o^d
0	21,0	2,74	1,24	0,30	1,19
4,5	20,1	2,43	1,01	0,28	1,13
15	17,8	1,92	0,86	0,26	0,80
30	14,7	1,36	0,28	0,22	0,85
50	10,5	1,52	0,39	0,23	0,89
70	6,3	2,25	0,94	0,27	1,03

При зростанні вмісту водяної пари в оксиданті кількість піритної і загальної сірки у вугіллі проходить через мінімум (табл. 3.21), що відповідає наявності максимуму у залежностях ступенів вилучення піритної та перетворення загальної сірки, який припадає на вміст водяної пари в оксиданті 30 % об. (рис.3.29). Пояснюється це тим, що додавання перших порцій водяної пари не тільки гальмує процеси вигорання ОМВ, але й інтенсифікує процес окиснення піриту. Зменшення ступеня вилучення сірки після досягнення максимуму пояснюється нестачею кисню у реагенті (зменшення його концентрації в реакційному об'ємі).

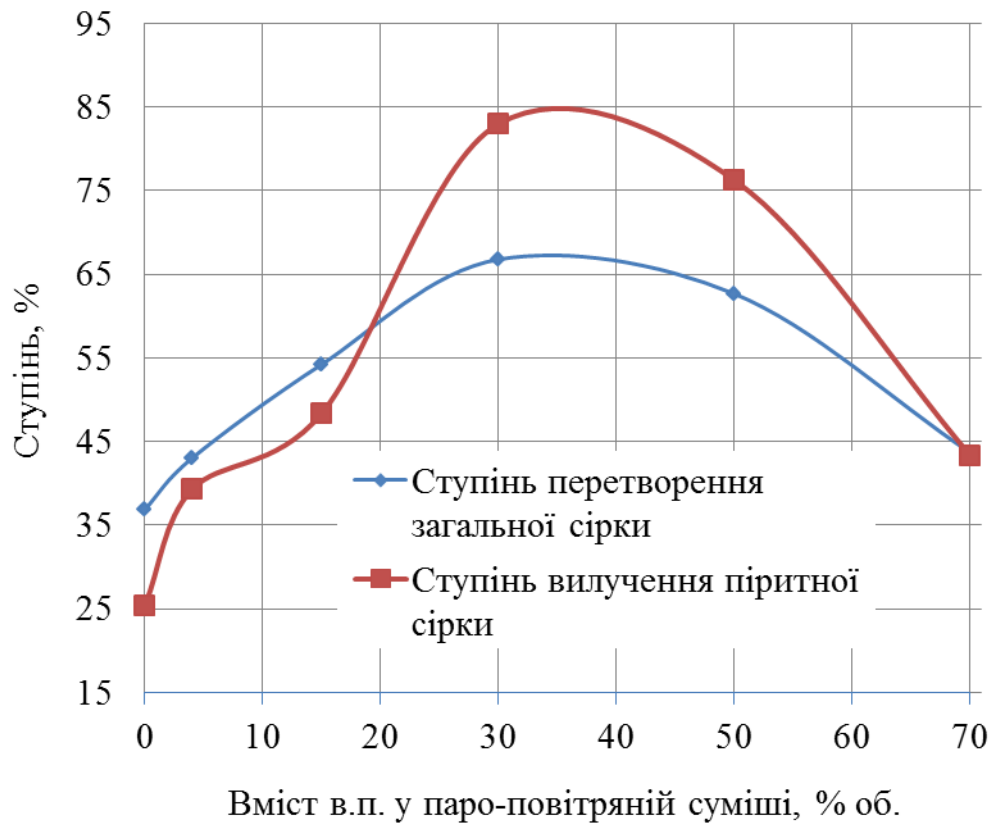


Рис. 3.29. Залежність ступеня вилучення піритної сірки від складу оксиданту

На рис. 3.30. нанесено області вмісту водяної пари у паро-повітряній суміші, за яких вдається досягнути необхідні характеристики знесірченого вугілля, що відповідають вимогам до сировини для ПВП.

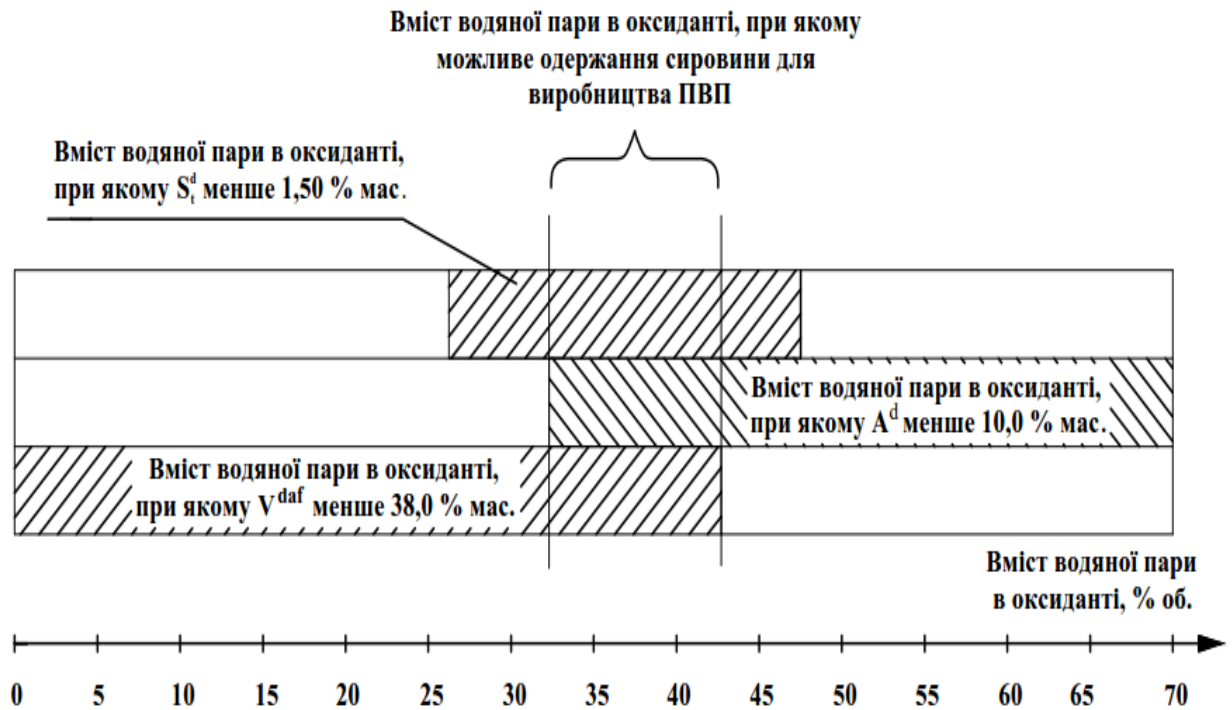


Рис. 3.30. Значення, за яких можна одержати сировину для виробництва пиловугільного палива

Як видно із рис. 3.41, в доволі широкому діапазоні значень вмісту водяної пари в оксиданті (32,3–42,7 % об.), в результаті оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого вугілля, можна одержати сировину для виробництва ПВП, яка відповідає повністю вимогам, що висуваються до марок вугілля №3–4 (табл. 1.6). Варто зауважити, що при даних значеннях вмісту водяної пари в оксиданті спостерігаємо відносно великий вихід твердих продуктів знесірчення (92,5 % мас., рис. 3.26), та високу концентрацію діоксиду сірки у газах знесірчення (табл. 3.20), що є доволі важливим аспектом при подальшому вилученні SO_2 .

Отож, можна вважати, що за фіксованих чинників, значеннях яких наведені у табл. 3.19, процес оксидаційного знесірчення вугілля марки ДГ з метою одержання сировини для пиловугільного палива доцільно проводити при вмісті водяної пари у оксиданті 33–42 % об.

3.6 Розробка математичної моделі та встановлення оптимальних умов процесу одержання сировини для виробництва пиловугільного палива

Для встановлення оптимальних умов проведення процесу оксидаційного знесірчення кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива була розроблена експериментально-статистична модель (ЕСМ) на основі досліджень процесу з використанням сірчистого низькометаморфізованого вугілля марки ДГ.

Згідно із методиками, що подані у пункті 2.6.4, здійснювали розроблення ЕСМ процесу оксидаційного знесірчення вугілля низького ступеня вуглефікації з розрахунку на те, що в подальшому його використовуватимуть, як сировину для виробництва ПВП, тобто знесірчений продукт має відповідати вимогам, що висуваються до сировини для виробництва ПВП (див табл. 1.6). Здійснена перевірка адекватності експериментально-статистичної моделі та пошук оптимальних умов процесу.

Результати експериментів, описані у розд. 3.1-3.5, дозволяють стверджувати, що на процес ОЗ впливають наступні чинники: лінійна швидкість руху оксиданту, крупність зерен вугілля, температура, тривалість, витрата оксиданту та його склад.

Варто зауважити, що у розділі 3 було запропоновано процес оксидаційного низькометаморфізованого вугілля з метою одержання сировини для ПВП проводити із фракцією крупністю зерна 0,1-0,25 мм. та при ЛШРО рівній 0,044 м/с. Вищеподані значення є середньоарифметичними значеннями для лінійної швидкості руху оксиданту, які забезпечують перебіг реакцій перетворення піриту в кінетичній області, що, у свою чергу, дозволить досягнути максимальних значень ступеня перетворення сірки, та значеннями, які дозволяють одержати сировину для виробництва ПВП з зольністю $\leq 10\%$.

Тому за лінійних швидкостей руху оксиданту 0,044 м/с і розмірі зерен вугілля 0,1-0,25 мм при розробленні ЕСМ процесу оксидаційного знесірчення зазначеними чинниками можна знехтувати. Аналізуючи експериментальні дані, наведені у розділі 3, було вибрано наступні інтервали зміни чинників процесу для розроблення ЕСМ: температура – 425-500 °С, тривалість – 10-60 хв, вміст водяної пари в оксиданті – 15-70 % об., кратність витрати оксиданту – 2,99-12,83 м³/(год·кг).

За мету при розробленні ЕСМ процесу знесірчення кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму ставили знаходження таких умов, за яких вдалося б досягнути якнайбільшого значення такого показника ефективності процесу (функції відклику), як ступінь перетворення піритної сірки за наступних обмежень інших функцій відклику, а саме: ступінь зменшення виходу летких $\geq 0,25$ %, ступінь збільшення зольності $\leq 22,69$ %.

Позначення функцій відклику та основних чинників керування процесом, що використовували при описі ЕСМ процесу знесірчення низькометаморфізованого вугілля:

- Y_1 – ступінь перетворення піритної сірки, %;
- Y_2 – ступінь зміни виходу летких, %;
- Y_3 – ступінь збільшення зольності;
- X_1 – температура, °С;
- X_2 – тривалість процесу, хв.;
- X_3 – вміст водяної пари у оксиданті, % об.;
- X_4 – кратність витрати оксиданту, м³/(год·кг).

У таблиці 3.23 подано вихідні результати експериментів, за якими створювалася математична модель. Для функцій відклику розробляли різні типи залежностей від чинників процесу. Але у кінцевому результаті, вибрали ті, які проявили найкращу відповідність експериментальним даним: для Y_1 – квадратичну модель (рівн. 3.1), для Y_2 – квадратичну модель (рівн. 3.2), для Y_3 – квадратичну модель (рівн. 3.3). Для побудови рівнянь заданих функцій використовували пакет прикладних програм STATISTICA.

$$Y_1 = -2,61128 - 0,042721 \cdot X_2^2 - 0,013453 \cdot X_3^2 - 1,04597 X_4^2 + 0,171645 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,559559 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,711020 \cdot X_3 \cdot X_4 + 0,369708 \cdot X_1 - 4,23107 \cdot X_2 - 4,79155 X_3 - 11,1441 \cdot X_4 \quad (3.1)$$

$$Y_2 = 0,114128 - 0,001298 \cdot X_1^2 - 0,007936 \cdot X_2^2 + 0,004725 \cdot X_3^2 - 0,203869 \cdot X_4^2 - 0,020244 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,013733 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,002929 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,296141 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,132179 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,156875 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,202102 \cdot X_1 + 0,090766 \cdot X_2 - 0,106417 \cdot X_4 \quad (3.2)$$

$$Y_3 = 0,111027 + 0,002395 \cdot X_1^2 - 0,014426 \cdot X_2^2 + 0,006024 \cdot X_3^2 - 0,307674 \cdot X_4^2 - 0,029509 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,021324 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,006784 \cdot X_1 \cdot X_4 + 0,462636 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,163834 \cdot X_2 \cdot X_4 + 0,216878 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0,432638 \cdot X_1 + 0,090191 \cdot X_2 + 0,113302 \cdot X_4 \quad (3.3)$$

Використовуюючи отримані рівняння, підставляючи у них значення X_1 - X_4 , для кожного досліду знаходили очікувані значення функцій відклику (Y_{ij}^{per}) та відносні похибки ЕСМ, які наведено у таблиці 3.23. Згідно методики, що є подана у пункті 2.6.4 перевіряли адекватність моделей використовуючи регресійні функції відклику.

Таблиця 3.23

Експериментальні дані, розрахункові значення функцій відклику та відносні похибки
(сировина – вугілля низького ступеня метаморфізму)

№	$X_1,$ $^{\circ}\text{C}$	$X_2,$ хв.	$X_3,$ % об.	$X_4,$ $\frac{\text{м}^3}{\text{кг} \cdot \text{год}}$	$Y_1,$ %	$Y_1^{\text{регр}},$ %	$Y_2,$ % об.	$Y_2^{\text{регр}},$ % об.	$Y_3,$ %	$Y_3^{\text{регр}},$ %	Відносні похибки		
											ε_1	ε_2	ε_3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	350	15	30	4,80	40,99150	40,17864	-1,95323	-2,02809	0,95283	0,09707	0,01983	0,038329	0,898125
2	375	15	30	4,80	51,33000	49,42133	-1,31303	-1,80073	1,34969	4,82443	0,037184	0,371438	2,574473
3	400	15	30	4,80	64,44875	58,66402	-0,33495	0,0489	19,9766	12,54602	0,089757	1,145981	0,371964
4	425	15	30	4,80	86,29225	67,90672	1,10179	3,52079	24,27612	23,26184	0,213061	2,195506	0,041781
5	450	15	30	4,80	92,74100	77,14941	11,98731	8,61495	36,60813	36,97188	0,16812	0,281327	0,009936
6	475	15	30	4,80	91,73381	86,39210	14,30366	15,33138	59,22916	53,67614	0,058231	0,07185	0,093755
7	500	15	30	4,80	90,89000	95,63479	23,50315	23,67007	70,81	73,37464	0,052204	0,007102	0,036219
8	425	15	30	12,83	74,16241	69,03856	19,06151	19,22872	30,23334	29,4438	0,069089	0,008772	0,026115
9	425	15	30	8,98	72,27089	85,32250	15,19489	14,97863	29,02666	31,42997	0,180593	0,014233	0,082797

Таблица 3.23

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
10	425	15	30	6,74	68,96538	80,51257	10,72555	9,71046	27,93595	28,37958	0,167435	0,094643	0,01588
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
11	425	15	30	3,85	51,93316	58,83602	-0,62601	-0,08251	18,66118	19,90053	0,132918	0,868203	0,066413
12	425	15	30	2,99	32,90671	49,06623	-2,50579	-3,63651	14,52938	16,40366	0,491071	0,451242	0,129
13	425	5	30	4,80	28,75975	40,40929	-6,05943	-4,95143	3,27251	4,00412	0,405064	0,182856	0,223562
14	425	10	30	4,80	59,22550	55,22603	-0,87462	-0,51692	15,80841	13,99363	0,06753	0,408983	0,114798
15	425	25	30	4,80	87,86000	86,85994	7,42105	10,40578	36,56442	39,63437	0,011382	0,402197	0,08396
16	425	30	30	4,80	89,45200	93,13247	12,37468	13,25306	46,95204	46,73869	0,041145	0,070982	0,004544
17	425	45	30	4,80	90,02000	99,13376	21,06092	19,41405	66,01227	63,72387	0,101242	0,078196	0,034666
18	425	60	30	4,80	90,84663	85,91060	21,57594	22,00376	73,34194	74,21738	0,054334	0,019829	0,011937
19	425	15	0	4,80	43,43538	44,13380	17,86415	18,51612	50,18345	50,30294	0,01608	0,036496	0,002381
20	425	15	4	4,80	53,11250	48,70262	15,70851	16,02533	45,74583	46,07095	0,083029	0,020168	0,007107

Таблиця 3.23

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
21	425	15	15	4,80	59,56656	59,04715	12,72358	9,9553	34,77449	35,42695	0,00872	0,217571	0,018763
22	425	15	50	4,80	80,83881	70,30249	-1,33685	-1,75098	10,33626	11,25859	0,130337	0,309777	0,089232
23	425	15	60	4,80	75,18000	67,46453	-2,28466	-2,96933	3,80368	7,06422	0,102627	0,299678	0,857204
24	425	15	70	4,80	53,41863	61,93601	-3,62001	-3,24265	6,43563	4,07467	0,159446	0,104242	0,366858
Середні відносні похибки апроксимації (ϵ)											0,119184	0,320816	0,2567279

На основі отриманих даних при перевірці адекватності рівнянь (3.1-3.3) одержано наступні закономірності. Основна частка залишків $\Delta Y_{ij} = Y_{ij}^{per} - Y_{ij}$, зображених на гістограмах і пробіт-графіках (рис.3.31.3.37), зосереджена навколо нуля, що вказує на першу обов'язкову ознаку адекватності отриманих рівнянь.

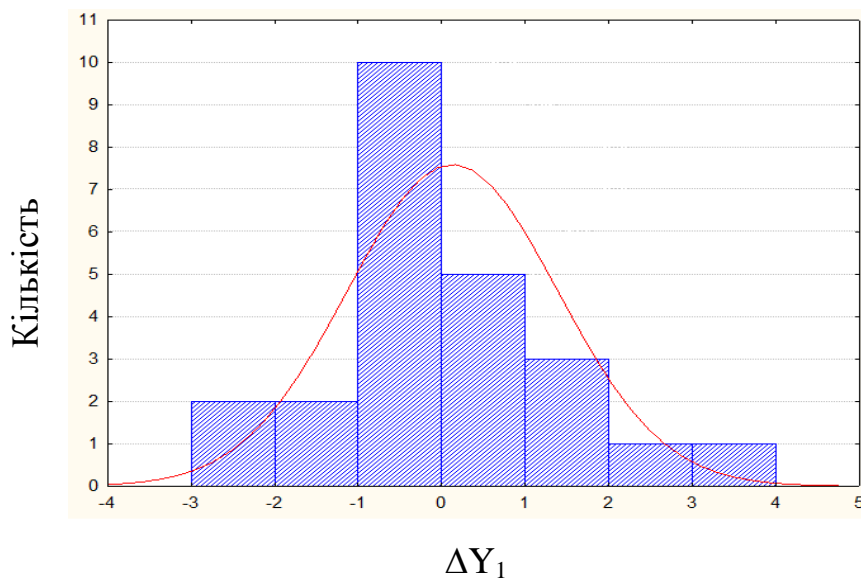


Рисунок 3.31 – Гістограма залишків ΔY_1

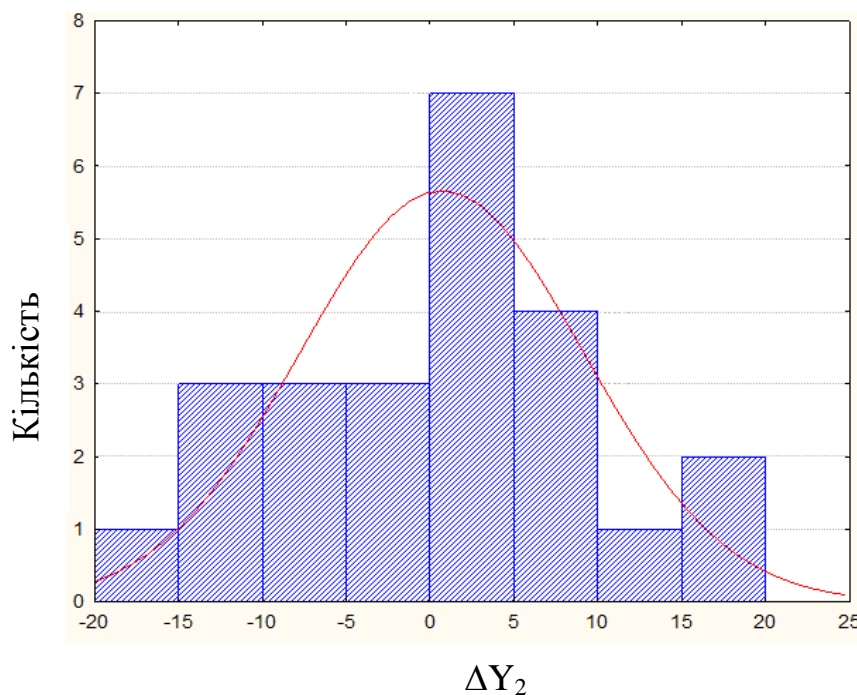
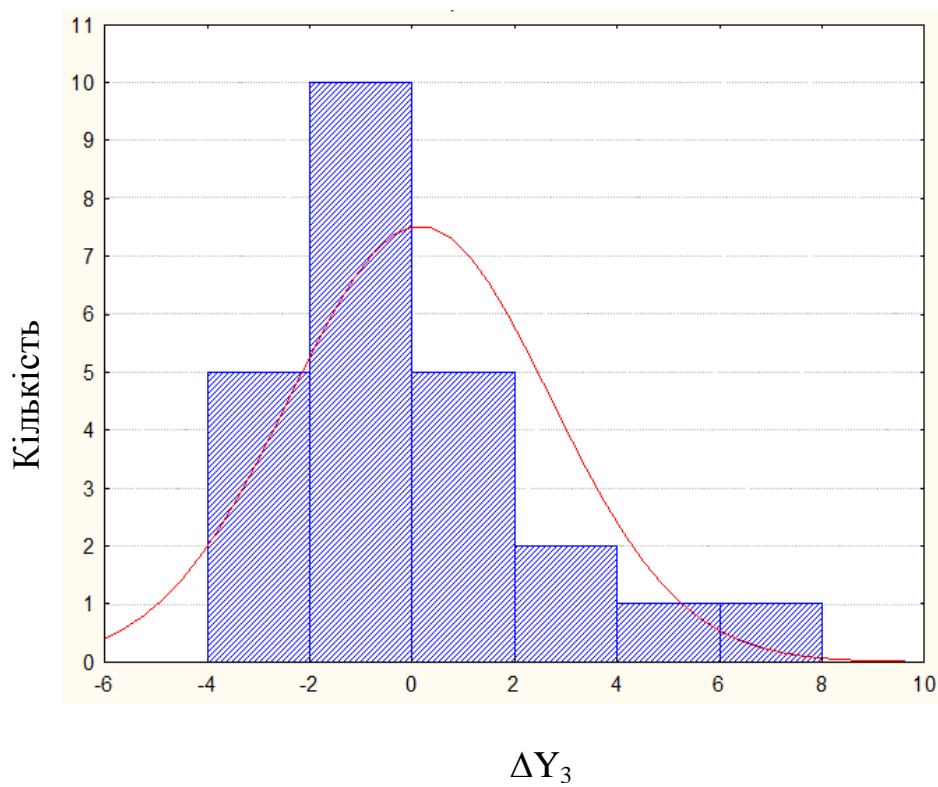
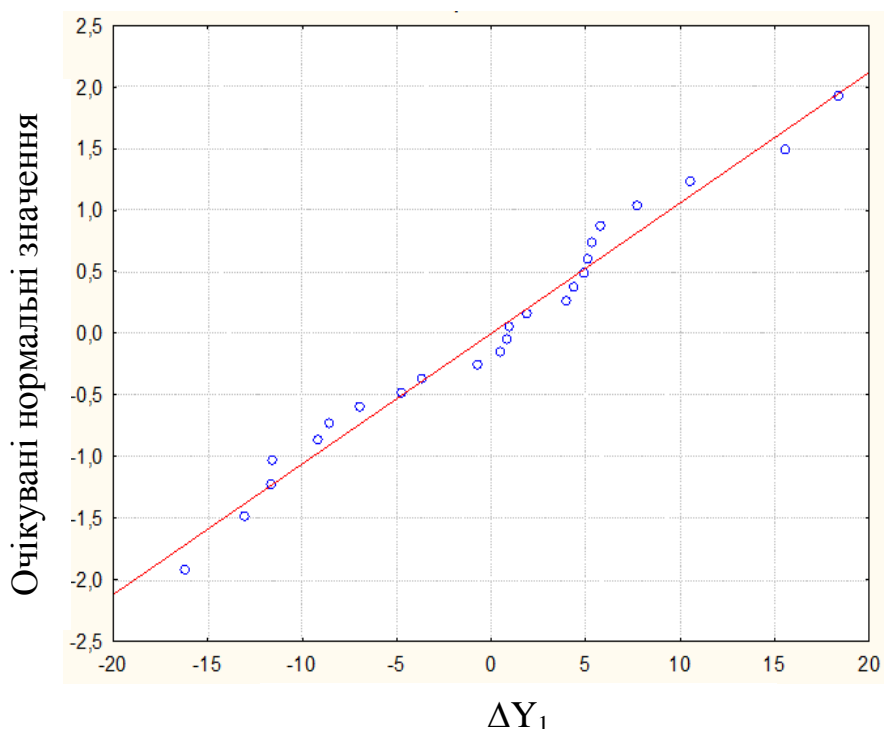
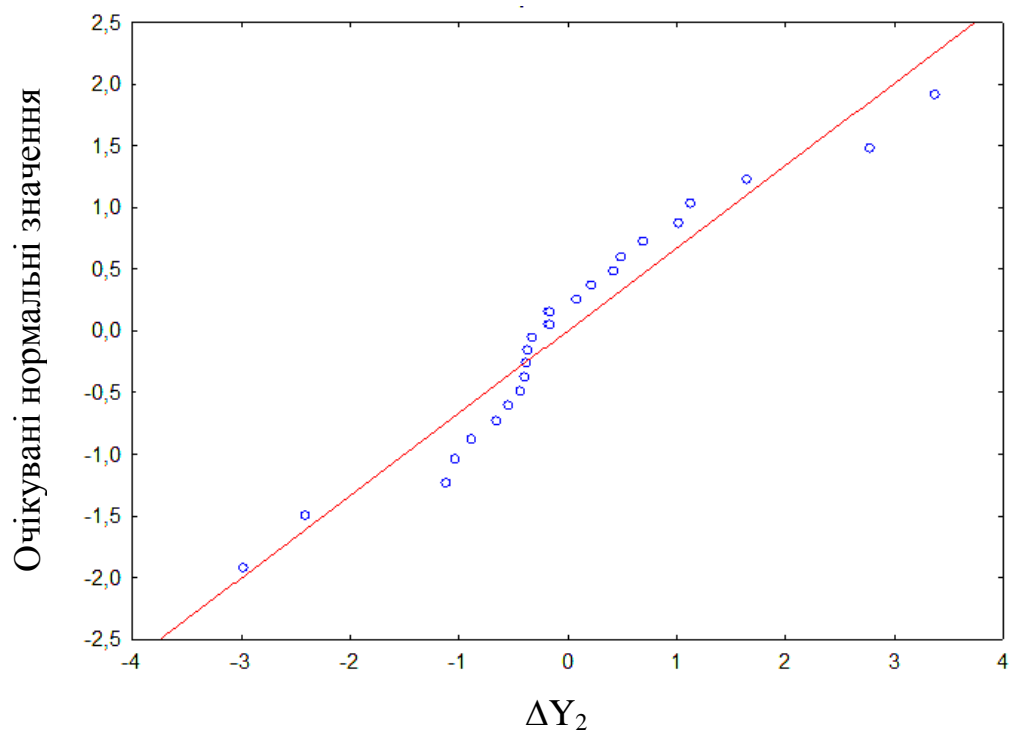
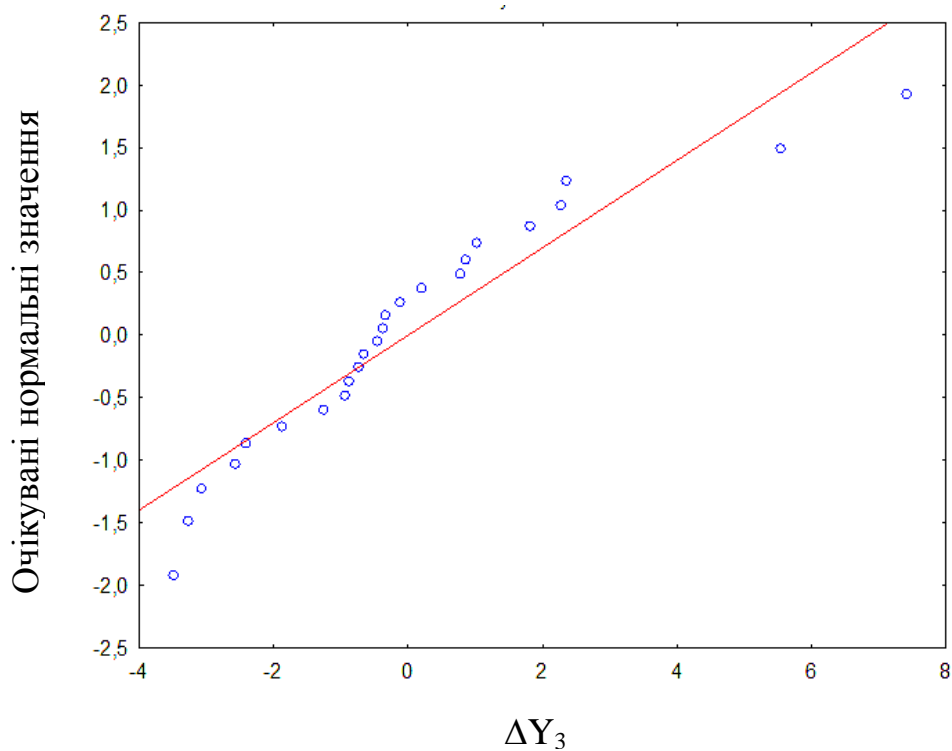


Рис. 3.32. Гістограма залишків ΔY_2

Рис. 3.33. Гістограма залишків ΔY_3 Рис.3.34. Пробіт-графік залишків ΔY_1

Рис.3.35. Пробіт-графік залишків ΔY_2 Рис.3.36. Пробіт-графік залишків ΔY_3

Розраховані середні відносні похибки апроксимації становлять:

$$\varepsilon_1 = 0,1192(11,92 \%);$$

$$\varepsilon_2 = 0,3208 (32,08 \%);$$

$$\varepsilon_3 = 0,2567 (25,67 \%).$$

Згідно з [169] при $\varepsilon = 0-10\%$ точність прогнозу є висока, при $\varepsilon = 10-20\%$ – добра, а при $\varepsilon = 20-50\%$ – задовільна. Виходячи з вищеподаного можна ствердити наступне, що побудовані моделі мають відносно високу відповідність експериментальним даним.

Значення критерію Фішера дорівнюють:

$$F_1 = 2,88;$$

$$F_2 = 20,81;$$

$$F_3 = 32,11.$$

Згідно з таблицею значень критерію Фішера [164] при рівній значимості $\alpha = 0,05$ вони становлять: $F_{1kr} = F(0,05; 23,13) = 2,43$; $F_{2kr} = F(0,05; 23;10) = 2,74$; $F_{3kr} = F(0,05; 23;10) = 2,74$, тобто є меншими від розрахункових. Це також підтверджує адекватність моделі.

Значення коефіцієнтів детермінації дорівнюють:

$$R_1^2 = 0,8039;$$

$$R_2^2 = 0,9791;$$

$$R_3^2 = 0,986532.$$

Тобто 80,39; 97,91 та 98,65 %-ні зміни функцій відклику (Y_1, Y_2 та Y_3 , відповідно) визначаються вибраними чинниками керування процесом ($X_1 - X_4$). Величини $R_1 = 0,8966$, $R_2 = 0,9895$ і $R_3 = 0,9932$ близькі до 1, що свідчить про наявність «сильного» зв'язку між Y_1, Y_2 і Y_3 та вибраними чинниками керування процесом ($X_1 - X_4$).

Значення критерію статистики становлять:

$$F_{r_1} = 15,27;$$

$$F_{r_2} = 9,54;$$

$$F_{r_3} = 17,26.$$

Згідно з таблицею значень критерію Фішера при рівній значимості $\alpha = 0,05$ критичні значення дорівнюють: $F_{\text{кр}_1} = F(0,05;10;13)=2,67$;

$F_{\text{кр}_2} = F(0,05;13;10) = 2,89$; $F_{\text{кр}_3} = F(0,05;13;10) = 2,89$. Це вказує на статистичну значимість коефіцієнтів детермінації R_i^2 ($F_{\text{кр}_i} < F_{r_i}$).

Отримані дані свідчать про адекватність ЕСМ процесу знесірчення вугілля низького ступеня вуглефікації, статистичну значимість результатів та наявність зв'язку між функціями відклику та вибраними чинниками керування процесом.

Оптимальні значення чинників процесу знесірчення вугілля визначали методом рівномірного пошуку максимальних значень за наступних обмежень:

$$400 \leq X_1 \leq 450 \text{ (з кроком } \pm 5\text{);}$$

$$10 \leq X_2 \leq 50 \text{ (з кроком } \pm 1\text{);}$$

$$30 \leq X_3 \leq 50 \text{ (з кроком } \pm 1\text{);}$$

$$3,0 \leq X_4 \leq 5,0 \text{ (з кроком } \pm 0,1\text{);}$$

$$Y_1 \leq 95;$$

$$Y_2 \geq 0,25,$$

$$Y_3 \leq 22,6.$$

Знайдені оптимальні умови та прогнозовані в них результати для вугілля низького ступеня метаморфізму марки ДГ подано у таблиці 3.24. Технічний аналіз знесірченого низькометаморфізованого вугілля в оптимальних умовах подано у табл. 3.25

Оптимальні умови та отримані в них результати
процесу оксидаційного знесірчення кам'яного вугілля марки ДГ

Значення чинників				Вихід вугілля, % мас.	Вміст піритної сірки, % мас., S_p^a	Значення функцій відклику процесу					
Т, °С	Час, хв.	КВО, $\frac{M^3}{кг \cdot год}$	Вміст в оксиданті в.п., % об.			Ступінь перетворення піритної сірки, %		Ступінь зменшення виходу летких, %		Ступінь збільшення зольності, %	
						Y'_1	$Y_{1\text{прогноз}}$	Y'_2	$Y_{2\text{прогноз}}$	Y'_3	$Y_{3\text{прогноз}}$
Розрахункові значення											
430	15	5,10	47,0	–	–	–	78,57	–	0,42	–	15,40
Експериментальні значення											
430	15	5,10	47,0	77,54		85,14	-	0,52	-	13,37	-

Таблиця 3.25

Технічний аналіз знесірченого вугілля

Вологість (W^a), % мас.	Зольність (A^d), % мас.	Вихід летких (V^{daf}), % мас.	Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.
1,16	9,24	37,88	1,38

Аналізуючи дані табл. 3.25 очевидно, що в результаті здійснення процесу оксидаційного знесірчення вугілля низького ступеня метаморфізму за оптимальних умов (табл. 3.34) вдається одержати знесірчений продукт, який відповідає повністю вимогам до сировини для виробництва пиловугільного палива № 3,4 (див. табл. 1.6).

Вміст SO_2 в газах знесірчення при здійсненні процесу за вищеподаних умов (табл.3.24) становить 1,53 % об., що дозволить його концентрувати відомими методами [109, 110].

3.7. Висновки до розділу 3

У даному розділі описано дослідження процесу оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого вугілля з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива.

На основі даних досліджень встановлено такі гідродинамічні та кінетичні особливості даного процесу:

- збільшення ЛШРО спричинює зростання інтенсивності перетворення органічної маси вугілля, внаслідок чого зменшується вихід знесірченого вугілля, зростають його зольність та вихід летких;
- загальна швидкість реакцій перетворення сірки перестає лімітуватися процесами зовнішньої дифузії оксиданту (відбуваються переходи із зовнішньодифузійної у кінетичну або внутрішньодифузійну області) за наступних умов: для фр. 0,1-0,25 мм при ЛШРО 0,055 м/с ($\epsilon = 0,77$; $Sh \cdot 10^3 = 3,42$; $\beta \cdot 10^3 = 2,64$ м/с); для фр. 0,25-0,315 мм при ЛШРО 0,066 м/с ($\epsilon = 0,63$; $Sh \cdot 10^3 = 8,698$; $\beta \cdot 10^3 = 3,90$ м/с); для фр. 0,315 – 0,5 мм при ЛШРО 0,088 м/с ($\epsilon = 0,58$; $Sh \cdot 10^3 = 18,43$; $\beta \cdot 10^3 = 5,67$ м/с).
- для отримання знесірченого вугілля, яке повністю відповідає вимогам до сировини для виробництва ПВП, необхідно застосовувати найдрібнішу фракцію вугілля (0,1-0,25 мм) та здійснювати процес за умов, при яких реакції перетворення сірки відбуваються у дифузійній області: ЛШРО 0,030-0,042 м/с; $\epsilon = 0,68-0,73$; $Sh \cdot 10^3 = 2,12-2,77$; $\beta \cdot 10^3 = 1,63-2,13$ м/с.

Встановлено вплив головних чинників на процеси оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого кам'яного вугілля з метою одержання сировини для виробництва ПВП:

- встановлено однакоvu закономірність для трьох чинників процесу – температури, тривалості та КВО: при збільшенні значень даних чинників посилюється інтенсифікація реакцій вигорання ОМВ та

реакцій перетворення сірки, що призводить до зменшення виходу знесірченого вугілля, зменшенню вмісту сірки та летких речовин у ньому та збільшення зольності. Оптимальними значеннями з метою одержання максимальної кількості знесірченого продукту з характеристиками, що відповідають вимогам до сировини для виробництва ПВП, слід вважати: температуру в інтервалі 425–450⁰С, час в інтервалі 15-30 хв. та КВО рівному 4,8 м³/(год·кг);

- вплив водяної пари має інших характер: збільшення її кількості у паро-повітряній суміші послаблює реакції вигорання ОМВ, що призводить до збільшення виходу знесірченого вугілля, зменшення зольності; водночас водяна пара інтенсифікує реакції утворення низькомолекулярних та/або термічно нестабільних, які залишаються у вугіллі і випаровуються/розкладаються в ході визначення летких, що призводить до збільшення їх виходу у знесірченому вугіллі. Чіткої тенденції щодо зміни загальної сірки немає. Варто зауважити, що максимальне значення ступеня перетворення загальної сірки припадає на вміст водяної пари в оксиданті 30% об. Оптимальними значеннями слід вважати вміст водяної пари в оксиданті 30-50 % об.

На основі даних досліджень розроблено адекватну експериментально-статистичну модель процесу оксидаційного знесірчення вугілля низького ступеня метаморфізму з метою одержання сировини для виробництва ПВП та встановлено оптимальні значення чинників процесу для фр. 0,1-0,25 мм. при ЛШРО 0,044 м/с: температура – 430 ⁰С, тривалість – 15 хв, КВО – 5,10 м³/(год·кг), вміст водяної пари в оксиданті – 47% об. В результаті здійснення процесу оксидаційного знесірчення вугілля низького ступеня метаморфізму за даних значень чинників процесу можна одержати знесірчений продукт, який відповідає повністю вимогам до сировини для виробництва пиловугільного палива № 3,4 (табл. 1.6).

Матеріали, описані в розділі 3, опубліковані у статтях [170-173] та апробовані на конференціях [174-178].

4. ОДЕРЖАННЯ І ВИКОРИСТАННЯ СМОЛИ, ЩО УТВОРЮЄТЬСЯ ПІД ЧАС ПРОЦЕСУ ОКСИДАЦІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ БУРОГО ВУГІЛЛЯ

У роботах [91-95] досліджено процес оксидативного знесірчення бурого вугілля з метою одержання низькосірчистого вугілля, використання якого дозволило б зменшити викиди сполук сірки на ТЕС [95]. Дані роботи спрямовані на одержання максимальної кількості низькосірчистого палива і детально досліджено лише вплив чинників на технічні характеристики основного продукту – знесірченого вугілля. У процесі оксидативного знесірчення бурого вугілля одержується також смола розкладу органічної маси. Кількість цієї смоли залежить від умов процесу і може складати до 26 % мас, що становить приблизно 1/3 від кількості основного продукту. У [95] показано лише принципову можливість застосування у якості котельного палива смоли, що одержувалася за умов, які є оптимальними з точки зору досягнення максимального ступеня знесірчення вугілля. Вплив чинників процесу ОЗ на якість смоли не вивчався. Також прогнозовано, що вартість цієї смоли може в декілька разів перевищувати ціну знесірченого вугілля. Враховуючи вищеподане, дослідження впливу чинників на якість смоли розкладу органічної маси бурого вугілля та встановлення нових рентабельних шляхів її застосування має доволі перспективний характер. Тому завданням досліджень, описаних у даному розділі було:

- вивчити вплив чинників (вмісту водяної пари в оксиданті, температури, кратності витрати оксиданту, тривалості) на характеристики смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, що отримується в процесі його оксидативного знесірчення;

- одержати смолу розкладу органічної маси бурого вугілля в умовах, за яких проведення процесу ОЗ забезпечить отримання максимальної кількості смоли з відповідними технічними характеристиками. При цьому потрібно забезпечити відповідний ступінь перетворення загальної сірки, який

характеризує зменшення викидів діоксиду сірки, який утворюється під час спалювання вугілля;

- дослідити фізико-хімічні характеристики даної смоли та на їх основі запропонувати найперспективніші шляхи застосування.

4.1 Встановлення умов процесу оксидативного знесічення бурого вугілля

Для досліджень впливу чинників на процес використовували фракцію бурого вугілля, розміром зерна 0,1-0,25 мм, оскільки вона є близькою до оптимальної для спалювання на ТЕС [135]. На основі аналізу робіт [91-95] дослідження здійснювали при лінійній швидкості руху оксиданту 0,0250 м/с, оскільки при такій швидкості та вищезгаданій крупності зерна вугілля можна досягнути оптимальних значень показників гідродинаміки процесу.

4.2 Дослідження впливу чинників

У роботах [91-95] встановлено, що на процес ОЗ бурого вугілля впливають такі чинники: температура, кратність витрати оксиданту, тривалість процесу та, частково, склад оксиданту. Тому специфікою даної роботи буде встановлення таких умов процесу, які дозволять одержати максимальну кількість смоли розкладу органічної маси бурого вугілля з відповідними технічними характеристиками. При цьому основні показники процесу ОЗ (ступінь вилучення та перетворення загальної сірки, ступінь зміни зольності) мають бути не гіршими, аніж у попередніх дослідженнях.

4.2.1. Дослідження впливу складу оксиданту.

В роботі [95] процес оксидативного знесічення пропонується проводити без водяної пари, оскільки вона практично не впливає на інтенсивність перетворення сірки, що міститься у бурому вугіллі. Однак додавання водяної пари до складу оксиданту зменшує реакції вигорання

органічної маси вугілля, чим сприяє збільшенню виходу знесірченого вугілля, смоли розкладу ОМВ та вмісту H_2S у газах знесірчення (що є важливим аспектом для подальшого ефективного його вилучення). Тому завданням даного підрозділу є встановлення впливу водяної пари на вихід і якість основних продуктів знесірчення (смоли та вугілля). Дослідження проводили при фіксованих чинниках, вибір яких ґрунтується на основі аналізу попередніх робіт [91-95].

Таблиця 4.1

Умови проведення досліджень при вивченні впливу складу оксиданту на процес оксидаційного знесірчування вугілля

Чинник	Значення
Фракція, мм	0,1-0,25
Лінійна швидкість руху оксиданту, м/с	0,0250
Температура, °С	425
Тривалість процесу, хв.	15
КВО, м ³ /(год·кг)	2,4

Отримані результати подані у табл. 4.2 – 4.5 та рис. 4.1

Як видно із таблиці 4.2, при збільшенні вмісту водяної пари в оксиданті зростає вихід знесірченого вугілля та смоли органічного розкладу вугілля (відповідно їх сумарна кількість також зростає). Таке явище пояснюється тим, що водяна пара гальмує реакції вигорання та розкладу ОМВ.

Вплив складу оксиданту на вихід знесірченого вугілля та смоли розкладу

Вміст водяної пари в оксиданті, % об.	Вихід за масою, %, від сировини,		
	смоли розкладу	знесірченого вугілля	знесірченого вугілля і смоли разом
0	17,85	50,68	68,53
4,5	18,26	51,12	69,38
30	23,16	54,48	77,64
50	24,96	60,05	85,01
70	26,58	63,08	89,66

Перед дослідженням характеристики смоли розкладу її попередньо очищали від твердих частинок вугілля (див. роздл. 2.4). Вихід смоли після фільтрації становить 99,2-99,4 % мас. Характеристики смоли наведено у табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Характеристика смоли розкладу органічної маси бурого вугілля

Вміст водяної пари в оксиданті, % об.	Густина при 20 °С, кг/м ³	Кінематична в'язкість за температури 80 °С, сст	Кінематична в'язкість за температури 100 °С, сст	Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.
0	1061	35,02	18,32	1,68
4,5	1058	34,91	18,25	1,65
30	1054	34,38	17,58	1,52
50	1050	33,61	17,02	1,41
70	1048	33,08	16,53	1,35

Як видно із таблиці 4.3, при збільшенні кількості водяної пари в оксиданті спостерігається зменшення густини і кінематичної в'язкості смоли розкладу ОМВ. Пояснюється це тим, що водяна пара запобігає реакціям деструкції, як вугілля, в цілому, так і його висококонденсованих структур. Вміст сірки у смолі незначно зменшується, що вказує на незначний вплив водяної пари на реакції перетворення піритної сірки.

Характер впливу водяної пари на технічні показники знесірченого вугілля наведений у таб. 4.4

Таблиця 4.4

Технічний аналіз знесірченого вугілля

Вміст водяної пари в оксиданті, % об.	Вологість (W^a), % мас.	Зольність (A^d), % мас.	Вихід летких (V^{daf}), % мас.	Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.
0	2,23	16,22	34,71	3,40
4,5	2,49	16,02	35,18	3,34
30	2,91	15,70	37,71	3,23
50	3,88	14,68	38,38	3,12
70	4,13	14,02	39,45	2,99

Як видно із таблиці 4.4 при збільшенні вмісту водяної пари в оксиданті спостерігається збільшення зольності, внаслідок зменшення реакцій вигорання ОМВ. Вміст сірки у знесірченому вугіллі в області значень кількості водяної пари в оксиданті від 0 до 70 % об. зменшується на 0, 41 % мас. (табл. 4.4). Незважаючи на те, що вміст сірки у знесірченому вугіллі збільшується за рахунок збільшення виходу знесірченого вугілля ступінь перетворення загальної сірки зменшується (рис. 4.1). При цьому, цілком логічно, що зростає ступінь вилучення сірки (рис. 4.1).

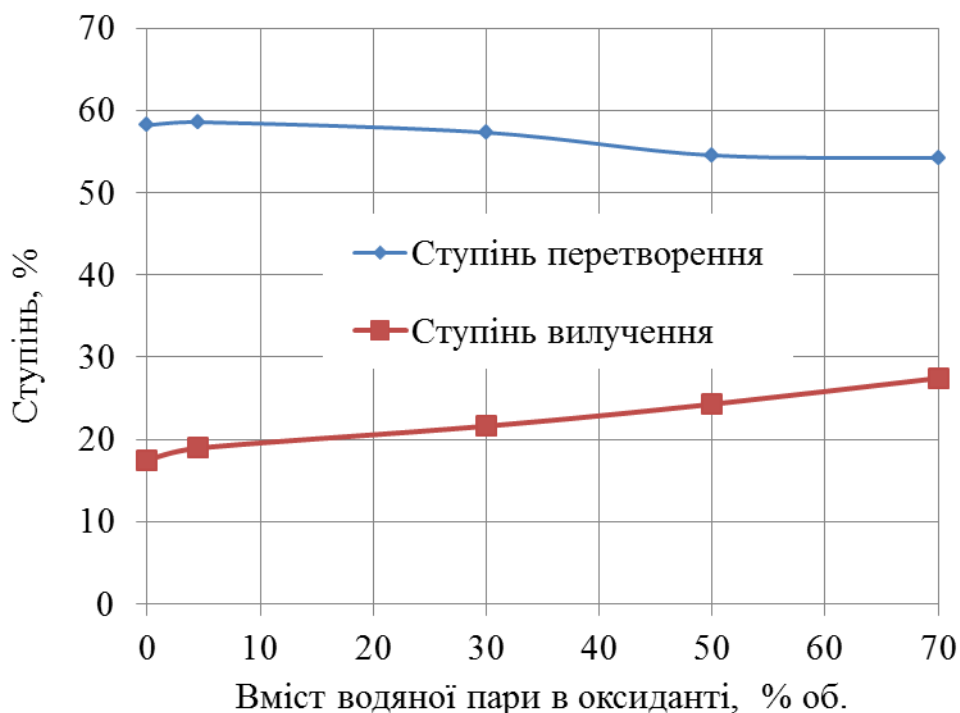


Рис. 4.1 Залежність ступенів перетворення та вилучення загальної сірки від вмісту водяної пари в оксиданті

При зростанні у оксиданті кількості водяної пари об'єм газів знесірчення зменшується (після проведення процесу і охолодження продуктів в. п. конденсується). Це в свою чергу сприяє збільшенню концентрації у продуктів перетворення сірки та органічної маси вугілля при зростанні водяної пари в оксиданті (вуглеводнів, H_2S , CO_2 , CO) (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Залежність складу ГЗ від складу оксиданту

Вміст в оксиданті, % об в т.ч.:		Вміст, % об.,							
водяної пари	O_2	CH_4	C_2-C_3	H_2S	CO_2	CO	N_2	O_2	Ar
0	21,0	0,51	0,77	1,82	15,81	2,28	76,32	1,61	0,88
4,5	20,1	0,58	0,81	1,9	16,22	2,33	75,54	1,75	0,87
30	14,7	0,88	0,95	2,38	16,76	2,75	72,31	3,14	0,83
50	10,5	0,95	1,02	4,02	17,45	2,66	69,59	3,50	0,81
70	6,3	1,12	1,18	5,71	18,12	2,81	66,66	3,62	0,78

Аналізуючи експериментальні дослідження, очевидно, що водяна пара гальмує реакції горіння. Це в свою чергу дозволяє одержати більшу кількість основних продуктів (смоли і знесірченого вугілля). Крім того, збільшення кількості в.п. у оксиданті дозволяє покращити техніко-експлуатаційні властивості продуктів процесу (менша зольність вугілля, менша в'язкість смоли, незначно менший вміст сірки у основних продуктах, більший вміст сірководню у газах знесірчення). Тому подальші дослідження процесу оксидаційного очищення бурого вугілля здійснювали при вмісті водяної пари 70 % об.

4.2.2. Дослідження впливу температури.

Вивчення впливу температури на процес оксидаційного очищення бурого вугілля з метою одержання оптимального виходу основних продуктів та відповідними технічними характеристиками проводили при фіксованих чинниках, що подані у табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Умови проведення досліджень при вивченні впливу температури на процес оксидаційного знесірчування бурого вугілля

Чинник	Значення
Фракція, мм	0,1-0,25
Лінійна швидкість руху оксиданту, м/с	0,0250
Склад оксиданту, % об., в т.ч.:	
О ₂	6,30
в. п.	70,0
Тривалість процесу, хв.	15
КВО, м ³ /(год·кг)	2,4

Результати досліджень по впливу температури на кількість і якість продуктів оксидаційного знесірчення бурого вугілля подано у табл. 4.7 – 4.10 та на рис. 4.2

Вплив температури на вихід знесірченого вугілля та смоли розкладу

Температура, °C	Вихід за масою, %, від сировини,		
	смоли розкладу	знесірченого вугілля	знесірченого вугілля і смоли разом
350	15,31	74,97	90,28
400	21,23	69,17	90,40
425	26,58	63,08	89,66
450	26,66	55,91	82,57
475	26,75	48,55	75,30
500	26,83	43,94	70,77

Як видно із табл. 4.7 при збільшенні температури зменшується вихід знесірченого вугілля, зростає вихід смоли розкладу органічної маси та зменшується їх загальна кількість. Це можна пояснити тим, що температура інтенсифікує реакції окиснення органічної маси вугілля, реакції вигорання органічної частини розкладу органічної маси вугілля.

Для дослідження впливу температури на характеристики смоли розкладу органічної маси бурого вугілля також відфільтрували від неї частинки вугілля, при чому вихід смоли становить 99,12–99,45 % мас. Характеристики смоли розкладу органічної маси бурого вугілля подані у таблиці 4.8.

Як видно із даних таблиці 4.8, при збільшенні температури спостерігається збільшення густини та кінематичної в'язкості смоли розкладу ОМВ, тобто зростання температури сприяє реакціям розкладу висококонденсованих органічних структур. Щодо вмісту сірки у смолі, то при збільшенні температури її вміст зменшується. Відносно інтенсивно це відбувається до 425°C.

Таблиця 4.8

Характеристика смоли розкладу органічної маси бурого вугілля

Температура, °C	Густина при 20 °C, кг/м ³	Кінематична в'язкість за температури 80 °C, сст	Кінематична в'язкість за температури 100 °C, сст	Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.
350	1020	30,21	14,96	1,72
400	1033	31,17	15,32	1,53
425	1048	33,08	16,53	1,35
450	1055	34,33	16,98	1,27
475	1061	35,18	17,32	1,22
500	1073	35,79	17,48	1,20

Вплив температури на технічні характеристики знесірченого вугілля подано у табл. 4.9.

Таблиця 4.9

Технічний аналіз знесірченого вугілля

Температура, °C	Вологість (W^a), % мас.	Зольність (A^d), % мас.	Вихід летких (V^{daf}), % мас.	Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.
350	5,76	10,12	46,55	3,46
400	4,42	12,36	41,11	3,25
425	4,13	14,02	39,45	2,99
450	3,46	15,42	34,00	2,91
475	2,99	16,22	31,98	2,87
500	2,32	17,86	29,36	2,82

Як видно із табл. 4.9, при збільшенні температури спостерігається, внаслідок посилення реакцій, вигорання органічної маси вугілля та реакцій розкладу висококонденсованих органічних структур, зростання зольності та зменшення виходу летких, що підтверджується збільшенням CO_2 та CO у газах знесірчення (табл.4.10). Варто зауважити, що підвищення температури сприяє зменшенню у вугіллі гідрофільних структур (зменшується вологість) (табл. 4.8).

Таблиця 4.10

Залежність складу газів знесірчення від температури

Температура, °C	Вміст, % об.,							
	CH_4	$\text{C}_2\text{-C}_3$	H_2S	CO_2	CO	N_2	O_2	Ar
350	0,65	0,63	3,21	16,82	1,95	71,2	4,72	0,82
400	0,81	1,02	4,06	17,60	2,35	69,4	3,96	0,80
425	1,12	1,18	5,71	18,12	2,81	66,66	3,62	0,78
450	1,31	1,31	5,82	18,32	2,93	66,28	3,26	0,77
475	1,42	1,48	5,90	18,43	3,12	66,02	2,86	0,77
500	1,63	1,71	5,91	18,67	3,42	65,35	2,55	0,76

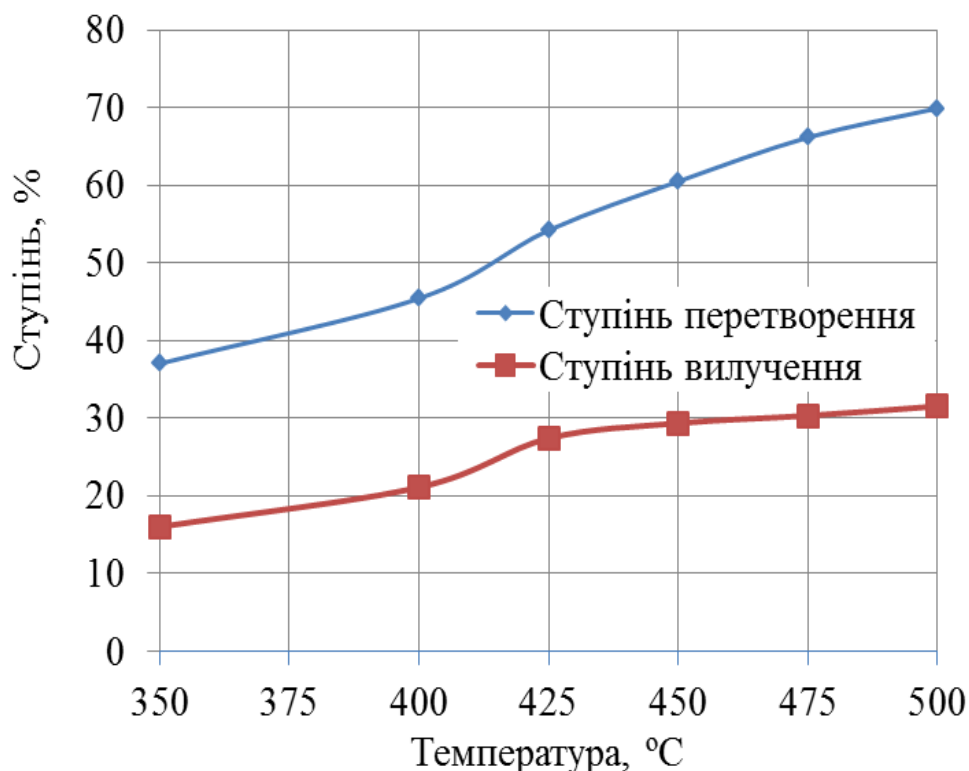


Рис. 4.2. Залежність ступенів перетворення та вилучення загальної сірки від температури

Як видно із графіка 4.2 зі збільшенням температури процесу, зростають ступені вилучення та перетворення загальної сірки, при чому, відповідно, зменшується вміст загальної сірки у вугіллі (табл. 4.8). Варто зауважити, що дещо інтенсивніше реакції перетворення сірки вугілля відбуваються в інтервалі 425-450°C, а після 450°C ступінь вилучення загальної сірки змінюється незначно.

Отже, найінтенсивніше реакції перетворення піриту проходять в інтервалі температур 425-450°C. Подальше збільшення температури відносно незначно впливає на зменшення вмісту сірки, як у знесірченому вугіллі так і у смолі. Варто зауважити, що підвищення температури негативно впливає на сумарний вихід продуктів знесірчення, збільшує зольність вугілля, густину смоли та в'язкість. Тому подальші дослідження проводили при температурі 425°C.

4.2.3. Дослідження впливу кратності витрати оксиданту.

Дослідження по впливу кратності витрати оксиданту на вихід і якість основних продуктів процесу знесірчення бурого вугілля проводили при фіксованих чинниках, що подані у таблиці 4.11.

Таблиця 4.11

Умови проведення досліджень при вивченні впливу кратності витрати оксиданту на процес оксидаційного знесірчення бурого вугілля

Чинник	Значення
Фракція, мм	0,1-0,25
Лінійна швидкість руху оксиданту, м/с	0,0250
Склад оксиданту, % об., в т.ч.:	
O ₂	6,30
в. п.	70,0
Тривалість процесу, хв.	15
Температура, °С	425

Результати досліджень подані у таблиці 4.12 – 4.15 та на рис. 4.3

Як видно із табл. 4.12, при збільшенні кратності витрати оксиданту спостерігається зростання виходу смоли та незначне зростання виходу знесірченого вугілля. Тобто, при збільшенні КВО посилюються реакції розкладу ОМВ, про що свідчить збільшення виходу смоли в інтервалі значень КВО 1,2 – 4,8 м³/(год·кг) на 10,23 % мас. Найінтенсивніше на вихід смоли КВО впливає до значень 2,4 м³/(год·кг).

Вплив КВО на вихід знесірченого вугілля та смоли розкладу

КВО, м ³ /(год·кг)	Вихід за масою, %, від сировини,		
	смоли розкладу	знесірченого вугілля	знесірченого вугілля і смоли разом
1,20	17,18	61,61	78,79
1,80	21,12	62,13	83,25
2,40	26,58	63,08	89,66
3,60	26,96	63,25	90,21
4,80	27,41	63,52	90,93

Перед аналізом смоли від неї відфільтрували частинки вугілля; вихід смоли після фільтрації становив 99,3 – 99,6 % мас. Аналіз смоли поданий у таблиці 4.13.

Таблиця 4.13

Характеристика смоли розкладу органічної маси бурого вугілля

КВО, м ³ /(год·кг)	Густина при 20 °С, кг/м ³	Кінематична в'язкість за температури 80 °С, сст	Кінематична в'язкість за температури 100 °С, сст	Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.
1,20	1036	32,08	15,87	1,18
1,80	1040	32,85	16,11	1,27
2,40	1048	33,08	16,53	1,35
3,60	1054	33,96	16,85	1,62
4,80	1066	34,68	17,02	1,88

Як видно із даних табл. 4.13, при збільшенні КВО спостерігається така тенденція: збільшується густина смоли розкладу ОМВ та в'язкість, тобто збільшення КВО сприяє реакціям розкладу висококонденсованих

органічних структур. При збільшенні кратності витрати оксиданту вміст сірки у смолі розкладу збільшується.

Вплив кратності витрати оксиданту на технічні характеристики знесірченого вугілля наведено у табл. 4.14.

Таблиця 4.14

Технічний аналіз знесірченого вугілля

КВО, м ³ /(год·кг)	Вологість (W ^a), % мас.	Зольність (A ^d), % мас.	Вихід летких (V ^{daf}), % мас.	Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.
1,20	4,22	14,25	38,02	2,88
1,80	4,17	14,12	38,88	2,95
2,40	4,13	14,02	39,45	2,99
3,60	3,82	13,95	39,63	3,22
4,80	3,45	13,83	39,75	3,42

Як видно із даних табл. 4.14, при збільшенні КВО зольність, вологість та вихід летких змінюються незначно; вміст загальної сірки у вугіллі при збільшенні КВО зростає, відповідно, її ступені вилучення та перетворення також зменшуються (рис. 4.3). Оскільки при збільшенні КВО спостерігається тенденція зменшення ступенів вилучення та перетворення сірки, при цьому зростає об'єм газів знесірчення, то вміст H₂S у останніх зменшується (табл.4.15). Незважаючи на інтенсифікацію реакцій перетворення ОМВ при зростанні КВО, за рахунок збільшення об'єму ГЗ, вміст продуктів перетворення органічної частини (вуглеводні, СО, СО₂) у них зменшується.

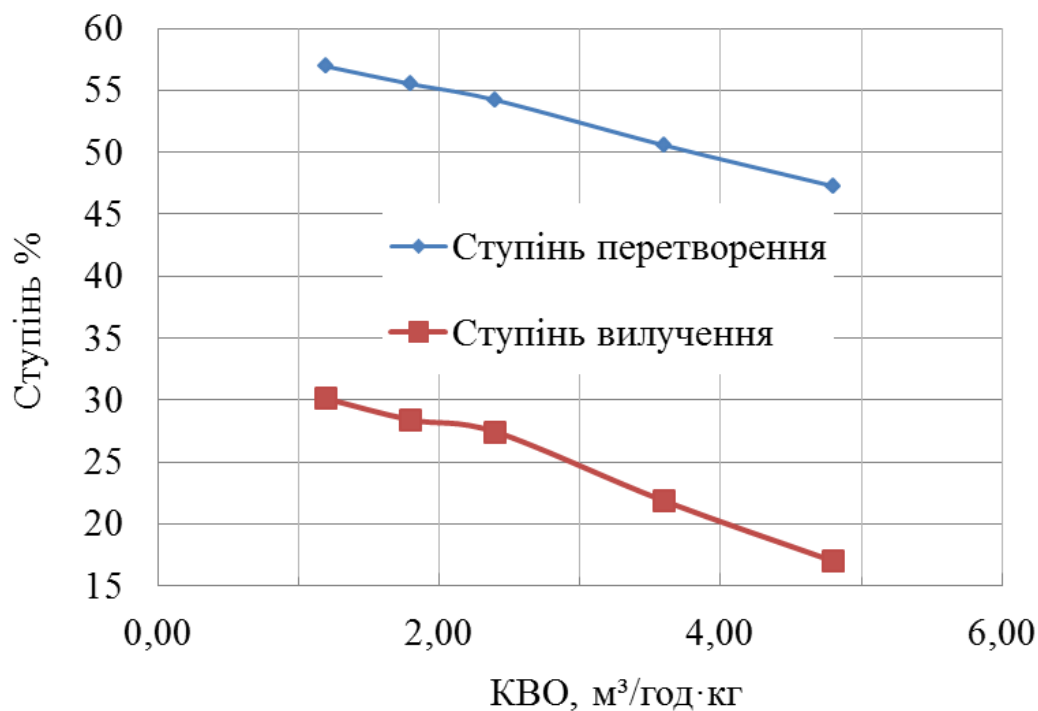


Рис. 4.3. Залежність ступенів перетворення та вилучення загальної сірки від КВО

Таблиця 4.15

Залежність складу газів знесірчення від КВО

КВО, м³/(год·кг)	Вміст, % об.,							
	CH ₄	C ₂ -C ₃	H ₂ S	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	Ar
1,20	1,41	1,36	7,12	21,86	4,12	61,01	2,42	0,70
1,80	1,26	1,26	6,48	19,74	3,48	64,12	2,92	0,74
2,40	1,12	1,18	5,71	18,12	2,81	66,66	3,62	0,78
3,60	0,98	0,85	4,63	16,12	2,02	68,49	6,11	0,80
4,80	0,71	0,61	3,98	13,89	1,46	70,34	8,19	0,82

Враховуючи значення ступенів перетворення та вилучення загальної сірки, вихід основних продуктів процесу та їх якість, подальші дослідження проводили при значеннях КВО рівним 2,40 м³/(год·кг). За таких значень

КВО вихід смоли доволі високий (26,58 % мас.). При цьому вміст сірки у знесіреному вугіллі сягає менше 3,0 % мас., а у смолі до 1,5 % мас.

4.2.4 Дослідження впливу тривалості на процес.

Дослідження впливу тривалості на процес оксидаційного знесірчення бурого вугілля здійснювали при фіксованих чинниках, які були встановлені в попередніх підрозділах і є близькими до оптимальних. Умови проведення досліджень при вивченні впливу тривалості процесу на вихід і якість продуктів знесірчення подані у таблиці 4.16.

Таблиця 4.16

Умови проведення досліджень при вивченні тривалості

Чинник	Значення
Фракція, мм	0,1-0,25
Лінійна швидкість руху оксиданту, м/с	0,0250
Склад оксиданту, % об., в т.ч.:	
O ₂	6,30
в. п.	70,0
КВО, м ³ /(год·кг)	2,4
Температура, °С	425

Отримані результати подані у табл. 4.17 – 4.20 та на рис. 4.4-4.5.

Як видно із табл. 4.17, при збільшенні тривалості процесу зменшується кількість знесіреного вугілля, збільшується вихід смоли (суттєво-до тривалості на рівні 15 хв). До значення тривалості процесу 15 хв. сумарна кількість основних продуктів майже незмінна, а після 15 хв. вона починає зменшуватись. Пояснюється це тим, що із збільшенням часу проведення процесу понад 15 хв. реакції вигорання інтенсивно посилюються, а реакції деструкції ОМВ відбуваються у перші 15 хв.

Вплив тривалості на вихід знесірченого вугілля та смоли розкладу

Тривалість, хв.	Вихід за масою, %, від сировини,		
	смоли розкладу	знесірченого вугілля	знесірченого вугілля і смоли разом
5	15,58	74,21	89,79
10	20,62	69,12	89,74
15	26,58	63,08	89,66
20	27,12	56,12	83,24
30	27,73	51,42	79,15

Для дослідження якості смоли від неї відфільтрували частинки вугілля, які виносились із реакційної зони. Як видно із графіка 4.4, при збільшенні часу понад 15 хв. зменшується вихід смоли, тобто збільшується кількість частинок, які виносяться із ректора із леткими речовинами.

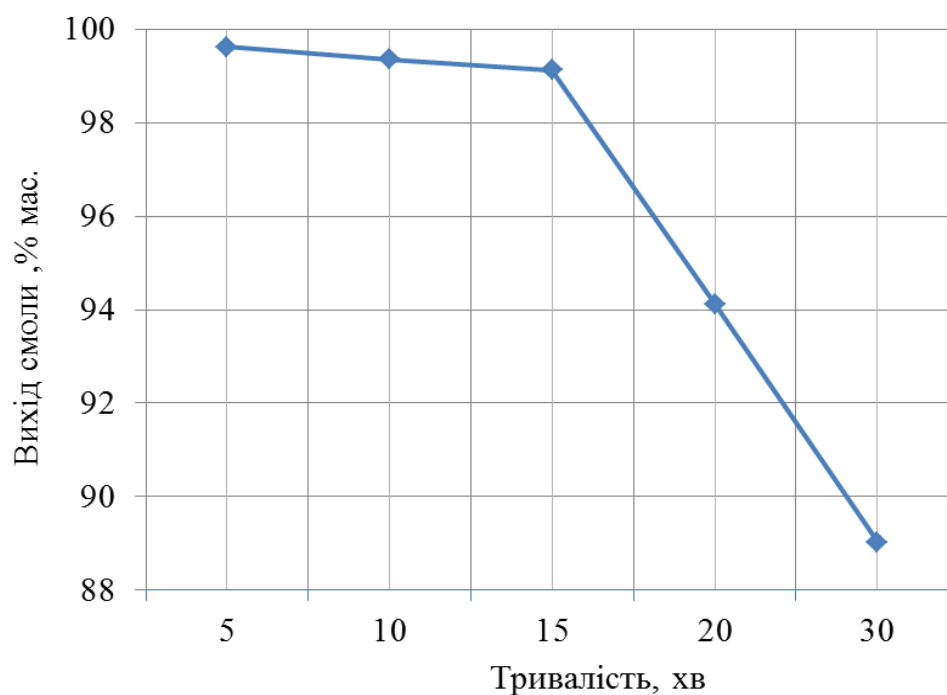


Рис. 4.4. Залежність виходу смоли розкладу після фільтрації від тривалості

Характеристика смоли розкладу органічної маси бурого вугілля

Тривалість, хв.	Густина при 20 °С, кг/м ³	Кінематична в'язкість за температури 80 °С, сст	Кінематична в'язкість за температури 100 °С, сст	Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.
5	1032	30,96	14,12	1,82
10	1040	32,12	15,64	1,52
15	1048	33,08	16,53	1,35
20	1055	33,85	16,78	1,3
30	1061	35,12	17,18	1,28

Як видно із таблиці 4.18, при збільшенні тривалості процесу спостерігається зростання густини та в'язкості смоли, тобто збільшення часу проходження реакцій інтенсифікує розклад висококонденсованих органічних структур. Із збільшенням тривалості процесу сірчистість смоли розкладу органічної маси бурого вугілля зменшується.

Вплив тривалості процесу на технічні характеристики знесірченого вугілля наведено у табл. 4.19

Як видно із таблиці 4.19, із збільшенням тривалості спостерігаємо збільшення зольності вугілля та зменшення виходу летких речовин у знесірченому вугіллі. Також збільшення тривалості процесу призводить до осушування вугілля, в наслідок зменшується вологість вугілля (табл. 4.19).

Щодо вмісту загальної сірки у вугіллі, то збільшення часу проходження реакцій позитивно впливає на процес: при зростанні тривалості вміст сірки зменшується (табл. 4.19); відповідно, ступені перетворення та вилучення сірки збільшуються (рис. 4.5).

Технічний аналіз знесірченого вугілля

Тривалість, хв.	Вологість (W^a), % мас.	Зольність (A^d), % мас.	Вихід летких (V^{daf}), % мас.	Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.
5	6,12	13,35	46,32	3,30
10	4,86	13,91	42,12	3,17
15	4,13	14,02	39,45	2,99
20	3,06	14,37	38,32	2,81
30	1,56	15,12	36,22	2,69

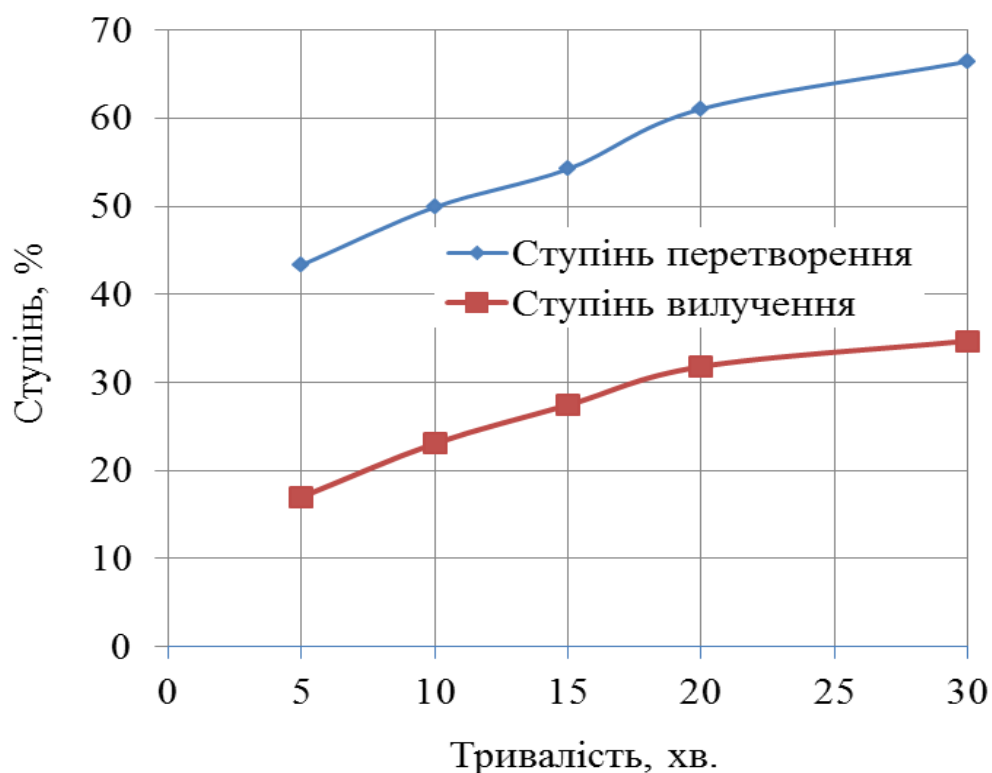


Рис. 4.5. Залежність ступенів перетворення та вилучення загальної сірки від тривалості

Щодо вмісту сірководню, вуглеводнів, CO і CO₂ у газах знесірчення, то вони зменшуються за рахунок збільшення об'єму ГЗ (табл. 3.20).

Залежність складу газів знесірчення від КВО

Тривалість, хв.	Вміст, % об.,							
	CH ₄	C ₂ -C ₃	H ₂ S	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	Ar
5	1,33	1,81	8,26	21,56	3,63	57,20	5,55	0,66
10	0,19	1,35	5,88	19,32	3,18	64,74	4,59	0,75
15	1,12	1,18	5,71	18,12	2,81	66,66	3,62	0,78
20	0,84	0,89	4,49	17,85	1,89	70,18	3,04	0,82
30	0,51	0,65	3,55	16,76	0,96	74,42	2,28	0,87

Виходячи із отриманих результатів у даному підрозділі, процес оксидаційного знесірчення бурого вугілля необхідно проводити при тривалості 15 хв. При такій тривалості процесу вдається досягнути відносно високий вихід твердих продуктів та смоли після фільтрування.

4.2.5 Оптимальні умови процесу одержання смоли розкладу органічної маси бурого вугілля.

Виходячи із описаних досліджень у розділі 4.2, оптимальні умови процесу ОЗ бурого вугілля обиралась таким чином, щоб забезпечити максимальний вихід смоли розкладу, при її відносно низькій в'язкості, густині та з вмістом сірки до 1,5 % мас. Крім того враховувались показники ефективності процесу ОЗ (ступені вилучення та перетворення загальної сірки та СЗЗ) та концентрація сірководню у газах знесірчення. Виходячи із таких міркувань, були вибрані умови, які подано у табл. 4.21.

Оптимальні умови процесу оксидаційного знесірчення
бурого вугілля

Чинник	Значення
ЛШРО, м/с	0,0250
Склад оксиданту, % об., в т.ч.:	
O ₂	6,30
в. п.	70,0
Температура, °С	425
Тривалість процесу, хв.	15
КВО, м ³ /(год·кг)	2,40

За цих умов здійснено процес ОЗ бурого вугілля, внаслідок чого було одержано знесірчене тверде паливо у кількості 63,15 % та смолу розкладу органічної маси вугілля у кількості 26,58 % мас.; сумарна їх кількість становить 89, 73 % мас.

4.3. Застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля

Враховуючи зовнішні та прогнозовані хімічні характеристики смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, було сформовано дві гіпотези можливих шляхів застосування даної смоли, а саме:

- як компоненту котельних палив, оскільки за своїм зовнішнім виглядом смола розкладу органічної маси бурого вугілля подібна на котельні палива;
- пластифікатора бітумів з огляду на те, що в смолі деструкції може міститися достатньо велика кількість ароматичних структур.

Для підтвердження вищеподаних гіпотез було проведено ряд досліджень, які описані нижче.

4.3.1. Застосування смоли розкладу в якості котельних палив.

Перед аналізом від смоли відфільтровували частинки вугілля, які могли захопитись леткими і газоподібними продуктами процесу і винестись з реакційної зони (киплячого шару). Матеріальний баланс процесу фільтрації поданий у табл. 4.22.

Таблиця 4.22

Матеріальний баланс фільтрація

Стаття	% мас.
Поступило: Вихідна смола	100,00
Отримано: Відфільтрована смола Частинки вугілля	99,12 0,88
Разом	100,00

Як видно із даних табл. 4.22, кількість смоли після фільтрації складає 99,12 % мас., що вказує на низький виніс частинок із реакційної зони.

Після фільтрації було проведено ряд аналізів показників якості смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, які подані у табл. 4.23. Для здійснення порівняльного аналізу у табл. 4.23 також наведено стандартні вимоги, які висуваються до паливного мазуту марки “100” та суднового високов’язкого палива.

Проаналізувавши отримані результати (таб.4.23), можна зробити висновок, що за всіма характеристиками смола оксидативного очищення бурого вугілля відповідає вимогам стандарту до паливного мазуту марки “100” і тому може використовуватися, як цей вид палива. Враховуючи незначні відмінності між характеристиками смоли та вимогами до суднового високов’язкого палива, можна стверджувати, що вона може застосовуватися лише як компонент цього виду палив.

Порівняння показників якості смоли бурого вугілля з вимогами до паливного мазуту марки “100” та судового високов’язкого палива

Назва показника	Норма згідно з		Показники якості смоли розкладу
	ДСТУ -4058-2001, котельний мазут марки 100	ТУ38.101131 4-90, суднове високов’язке паливо	
1. В’язкість -умовна за температури 80 °С, умовні градуси	≤ 16,0	≤16,0	4,59
-кінематична за температури 80 °С, сст	≤118,0	≤118,0	33,08
2. Зольність, % мас.	≤0,14	≤0,15	0,085
3. Густина при 20 °С, кг/м ³	Не нормується	1015	1048
4. Вміст сірки, % мас.	≤ 2,0	≤ 5,0	1,35
5. Коксивність, % мас.	Не нормується	22,0	9,48
6. Масова частка води % мас.	≤1,0	Не нормується	0,84
7. Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	≥ 110	≥ 100	114
8. Температура застигання, °С	≤ 42	≤ 25	42

4.3.2. Застосування в якості пластифікатора.

Оскільки вугілля це – природна високомолекулярна ароматична сполука, то можна припустити, що у смолі розкладу органічної маси бурого вугілля можуть міститись також ароматичні структури і поверхнево-активні речовини, які здатні підвищити адгезійні та пластичні властивості бітумів. Виходячи із вищеподаного та враховуючи відносну низьку в’язкість смоли розкладу, проводили дослідження по використанні даної смоли як пластифікатора для нафтових бітумів.

Для досліджень використовували бітуми модифіковані інденкумароною смолою (ІКС). У роботах [132-133] встановлено, що додавання ІКС до бітумів дозволяє суттєво підвищити температуру їх розм'якшення та значно підвищити адгезійні властивості. Варто зауважити, що вартість цієї смоли є помітно меншою від ціни найбільш широкоживаних промислових полімерних добавок (наприклад, типу СБС). З іншого боку при додаванні ІКС помітно погіршуються пластичні властивості бітумів (пенетрація та дуктильність). Тому для покращення цих властивостей бітумів, модифікованих полімерами, було запропоновано використовувати смолу розкладу органічної маси бурого вугілля. Результати досліджень наведені у табл. 4.24

Таблиця 4.24

Дослідження буровугільної смоли в якості пластифікаторів БМП

Умови одержання БМП			Характеристики модифікованих бітумів			
Вміст бітуму, % мас.	Вміст модифікатора, % мас.	Вміст пластифікатора, % мас.	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Розтяжність, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	Глибина проникнення голки за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	Адгезія, %
100	-	-	47	75	62	46
93,0	7,0	-	52	36	38	100
86,0	7,0	7,0	52	40	42	100
85,0	7,0	8,0	52	36	47	100
84,0	7,0	9,0	52	28	62	100
83,0	7,0	10,0	51	27	65	100
Норми згідно ДСТУ Б В.2.7-135:2007			52-54	≥ 25	61-90	≥ 75

Згідно експериментальних даних (табл.4.24) при модифікуванні бітуму ІКС значно підвищується температура розм'якшення, проте і погіршуються пластичні властивості (глибина проникнення голки та розтяжність). Додавання пластифікатора (смоли розкладу) сприяє покращенню пластичних властивостей бітуму, при чому це майже не призводить до зменшення температури розм'якшення. Збільшення кількості пластифікатора приводить до зростання penetрації та зменшення дуктильності суміші. Тому оптимальним вмістом пластифікатора у суміші є вміст 9 % мас. (при кількості модифікатора 7,0 % мас.), що дозволяє одержати БМП, який за основними характеристиками відповідає вимогам нормативних документів до бітумів, модифікованих полімерами.

Варто відзначити, що використання смоли деструкції бурого вугілля у якості пластифікаторів дозволяє не зменшувати адгезію БМП і, відповідно, одержати БМП з відмінними адгезійними властивостями (забезпечити міцний зв'язок в'язучого з мінеральним матеріалом) незалежно від співвідношення компонентів.

4.4. Висновки до розділу 4

На основі досліджень, що описані у розділі 4, встановлено, що оксидційне знесірчення бурого вугілля з метою одержання максимальної кількості основних продуктів із відповідними показниками якості варто здійснювати при наступних чинниках процесу: вмісту водяної пари в оксиданті 70 % мас.; КВО близько $2,4 \text{ м}^3/(\text{год}\cdot\text{кг})$; температурі 425°C та тривалості 15 хв.

Проведення процесу за вищеподаних умов дозволяє отримати доволі значні кількості основних продуктів (смоли і знесірченого вугілля), вихід яких становить більше 89 % мас. При чому ступінь перетворення загальної сірки сягає 55,52%, що дозволить при використанні вугілля на ТЕС зменшити викиди діоксиду сірки більше ніж у два рази.

Також досліджено можливість застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля:

- як компоненту суднового високов'язкого палива;
- в якості паливний мазут марки "100";
- пластифікатора БМП.

Встановлено, що застосування смоли розкладу в якості пластифікатора БМП, в порівнянні із іншими можливими шляхами її застосування, є менш енергетично затратним, оскільки не вимагає фільтрації смоли.

Матеріали, описані в розділі 4, опубліковані в статтях у фахових наукових виданнях [179-180], апробовані на конференціях [181-183]. Отримано охоронний документ – Патент України на корисну модель [184].

РОЗДІЛ 5

ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ПВП І СМОЛИ РОЗКЛАДУ БУРОГО ВУГІЛЛЯ

Завданням даного розділу є розроблення технологічних засад одержання ПВП і смоли розкладу органічної маси бурого вугілля та ефективного застосування останньої. Для виконання поставленого завдання потрібно:

- скласти матеріальні та теплові баланси;
- запропонувати принципові схеми процесів;
- довести економічну доцільність запропонованих технологій.

5.1 Матеріальні та теплові баланси процесів знесірчення вугілля

Одним з перших етапів у створенні технології будь-якого промислового процесу є розрахунок його матеріального та теплового балансу. Для цього в оптимальних умовах (табл. 3.24), які встановлені на основі адекватної експериментально-статистичної моделі, здійснено знесірчення низькометаморфізованого вугілля з метою одержання сировини для ПВП. Внаслідок здійснення процесу в оптимальних умовах одержано знесірчене вугілля, смоли розкладу органічної маси вугілля та газу знесірчення.

На основі здійснення експериментальних досліджень встановлено оптимальні умови процесу оксидативного очищення бурого вугілля (табл.4.21). За даних умов проведено процес знесірчення бурого вугілля та одержано максимальну кількість смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, знесірчене тверде паливо та газу знесірчення.

Характеристики знесірченого вугілля подано у таблиці 5.1, газів знесірчення у табл. 5.2.

Характеристика знесірченого бурого вугілля та кам'яного вугілля
марки ДГ

Марка вугілля	Вміст вологи, W^a , % мас.	Зольність, A^d , % мас.	Вихід летких, V^{daf} , % мас.	Вміст загальної сірки, S_t^d , % мас.
Б	4,13	14,02	39,45	2,99
ДГ	1,16	9,24	37,88	1,38

З даних таблиці 5.1 можна ствердити наступне:

- в результаті здійснення процесу знесірчення низькометаморзованого високосірчастого вугілля можна одержати знесірчений продукт з характеристиками, як відповідають вимогам, що висуваються до сировини для виробництва пиловугільного палива №3,4 (табл. 1.6);

- в результаті процесу оксидаційного знесірчення бурого вугілля можна одержати знесірчене паливо, використання якого дозволить зменшити викиди діоксиду сірки більше, ніж у два рази (ступінь перетворення загальної сірки становить 55,52%). У процесі ОЗ відбувається осушування вугілля (в порівнянні із вихідним вугіллям кількість вологи зменшилась на 67,68 % мас.).

Таблиця 5.2

Склад газів знесірчення різних марок вугілля у оптимальних умовах

Вміст	Компонент газів знесірчення										
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	SO ₂	H ₂ S	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	Ar
	Вугілля марки ДГ										
% об.	1,57	0,35	0,36	0,11	1,53	0,06	9,13	1,95	79,08	4,95	0,91
% мас.	0,83	0,32	0,36	0,16	3,25	0,07	13,32	1,81	73,42	5,25	1,21
	Буре вугілля										
% об.	1,12	0,31	0,36	0,51	0	5,71	18,12	2,81	66,66	3,62	0,78
% мас.	0,57	0,28	0,34	0,71	0	6,18	25,36	2,50	59,38	3,69	0,99

Аналізуючи склад газів, можна ствердити наступне, що сірка, яка міститься в бурому вугіллі, після здійснення процесу оксидаційного очищення переходить в сірководень; а кам'яного у SO₂. При чому вміст сірчистих сполук у газах знесірчення є відносно високим і достатнім, для подальшого їх концентрування відомими методами [109-111].

На основі отриманих даних складено матеріальні баланси процесів знесірчення бурого та кам'яного вугілля марки ДГ, які наведені у табл. 5.3.

Матеріальний баланс оксидатійного знесірчення бурого та кам'яного
вугілля марки ДГ

Стаття	% мас. на сировину	
	Кам'яне марки ДГ	Буре
Взято:		
1. Вугілля	100,00	100,00
в т. ч. сірка	3,16	4,12
2. Паро-повітряна суміш	135,53	57,02
в т. ч. кисень	20,23	5,39
водяна пара	48,15	33,75
Всього:	235,53	157,02
Одержано:		
1. Знесірчене вугілля	77,54	63,15
в т. ч. сірка	1,07	1,79
2. Смола розкладу	14,12	26,58
в т. ч. сірка	0,26	0,54
3. Гази знесірчення	89,61	29,14
в т. ч. SO ₂	2,92	0,00
H ₂ S	0,06	1,83
CH ₄	0,75	0,17
C ₂ H ₄	0,29	0,08
C ₂ H ₆	0,32	0,10
C ₃	0,14	0,21
CO	1,63	0,74
CO ₂	11,98	7,52
O ₂	4,73	1,09
N ₂	66,05	17,60
Ar	1,09	0,29
4. Водяний конденсат і втрати	53,90	37,66
Всього:	235,53	157,02

У таблиці 5.4 наведено тепловий баланс процесу знесірчення бурого та низькометаморфізованого вугілля марки ДГ. Необхідні величини для розрахунку прийнято на основі [185] та матеріального балансу процесу (табл. 5.3). Розрахунок теплових ефектів реакцій проведено за методиками, описаними у пункті 2.5.3. Для зручності величини внесених та витрачених у ході процесу кількостей тепла (у МДж) віднесено до 100 кг вихідного вугілля.

Таблиця 5.4

Теплові баланси реакторного блоку установки ОЗ вугілля

Статті	T, °C	Фазовий стан	Ентальпія, кДж/кг	Кількість, G _i , кг	Кількість тепла, МДж
Кам'яне марки ДГ					
Поступило:					
1. Вугілля марки ДГ	20	Т	27,60	100,00	2,76
2. Повітря	20	Г	20,10	87,37	1,76
3. Вода	20	Р	83,80	48,15	4,04
4. Тепло реакції	-	-	-	-	166,35
5. Корисна теплота спалювання ГЗ після вилучення SO ₂	-	-	-	-	72,30
Всього:	-	-	-	-	247,20
Одержано:					
1. Знесірчене вугілля марки ДГ	50	Т	68,50	77,54	5,31
2. Смола розкладу	150	Р	298,81	14,12	4,22
3. Водяна пара	150	П	2778,35	48,15 ³	133,79
4. Гази знесірчення	150	Г	294,57	89,61	26,40
5. Надлишок тепла	-	-	-	-	69,17
6. Втрати	-	-	-	-	8,32 ¹
Всього:	-	-	-	-	247,20

Буре вугілля					
Поступило:					
1. Буре вугілля	20	Т	29,00	100,00	2,90
2. Повітря	20	Г	20,10	23,27	0,47
3. Вода	20	Р	83,80	33,75	2,83
4. Тепло реакції	-	-	-	-	92,44
5. Корисна теплота спалювання ГЗ після Н ₂ S	-	-	-	-	27,17
Всього:	-	-	-	-	125,81
Одержано:					
1. Знесірчене буре вугілля	50	Т	70,00	63,15	4,42
2. Смола розкладу	150	Р	298,81	26,58	7,94
3. Водяна пара	150	П	2778,35	44,53 ²	123,71
4. Гази знесірчення	150	Г	154,21	29,14	4,49
5. Затрата тепла	-	-	-	-	-21,05
6. Втрати	-	-	-	-	6,29 ¹
Всього:	-	-	-	-	125,81

¹Втрати у навколишнє середовище приймалися у кількості 5 % від теплоти реакції.

²Враховано кількість в.п., що подавалася з оксидантом і утворювалася внаслідок зменшення вологості вугілля. ³Враховано кількість в.п., що подавалася з оксидантом.

З даних, наведених у таблиці 5.4, можна зробити наступні підсумки:

- в результаті процесу ОЗ знесірчення вугілля низького ступеня метаморфізму виділяється така кількість тепла, якої цілком достатньо для нагріву вугілля до температури реакції й приготування паро-повітряної суміші. Надлишок тепла, який

одержується в ході процесу (27,17 МДж/100 кг вугілля), може використовуватися для одержання перегрітої водяної пари, електроенергії тощо.

- для процесу оксидаційного знесірчення бурого вугілля кількість, виділеного тепла, що отримується в процесі є недостатньою, тому потрібно підводити додаткову кількість тепла, що становить 21,05 МДж/100 кг вугілля. Дану кількість тепла можна отримати внаслідок спалювання частини знесірченого вугілля та/або котельного палива (смоли розкладу).

-

5.2. Принципова технологічна схема та карта процесу оксидаційного знесірчення вугілля

У даній дисертаційній роботі було проведено дослідження вугілля різних марок, які мають деякі принципові відмінності в умовах здійснення процесу оксидаційного знесірчення і подальшому використанні їх продуктів.

В результаті проведення досліджень, які описані у розділі 3., було встановлено, що внаслідок здійснення процесу ОЗ кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму в оптимальних умовах можна одержати знесірчене тверде паливо, яке відповідає вимогам до СВПВП №3,4, тобто в перспективі даний продукт може використовуватися у доменному виробництві.

Дослідженнями, що присвячені ОЗ бурого вугілля (розд. 4) з метою одержання максимальної кількості смоли розкладу ОМВ було встановлено, що дана смола, вихід якої становить більше 26 % мас., може застосовуватись як паливний мазут марки «100» або як пластифікатор БМП. Крім того, застосування знесірченого вугілля, в якості сировини на ТЕС, дозволить зменшити викиди діоксиду сірки у довкілля на 55,52 % мас.

Виходячи із вищеподаного, розроблена принципова технологічна схема

процесу оксидаційного знесірчення для низькометаморфізованого кам'яного та бурого вугілля. За основу технологічної схеми була взята схема ОЗ енергетичного бурого та кам'яного вугілля, яка запропонована у роботі [95]. Однак процес ОЗ, описаний у даній роботі, технологічно оформлений, як перша стадія спалювання вугілля на ТЕС. Тому для впровадження досліджуваних процесів потрібно модифікувати дану схему, а саме:

- у випадку знесірчення кам'яного вугілля марки ДГ з метою одержання СВПВП потрібно передбачити охолодження знесірченого вугілля та млин для подрібнення вугілля до максимального розміру частинок 0,1 мм.
- додати до схеми ОЗ бурого вугілля блок компаундування БМП.

Технологічна схема оксидаційного знесірчення бурого та кам'яного вугілля, яка враховує вищеподані особливості, подана на рис. 5.1.

Вугілля зі складу поступає в бункер вихідної сировини (1), звідки за допомогою скребкового дозатора, вмонтованого в нижній частині бункера, подається в млин (2). У млині (2) вугілля подрібнюється до розмірів зерна, не більше 0,25 мм для кам'яного і 0,5 мм для бурого. Подрібнене вугілля проходить через сита (3) та за допомогою шнеку (4) подається в бункер подрібненого вугілля (5). Вугілля з розміром зерен більше 0,25-0,5 мм, яке не пройшло сито (3) повертається у бункер вихідної сировини (1). У випадку використання в процесі бурого вугілля (виділено штриховою лінією), воно спочатку за допомогою шнека (4) подається у адсорбер (18) де відбувається вловлювання залишків смоли розкладу внаслідок її конденсації з газів знесірчення. При цьому буре вугілля нагрівається за рахунок тепла газів знесірчення і конденсації смоли розкладу до температури 80-100 °С та поступає в бункер (5). З бункера (5) скребковим дозатором подрібнене вугілля подається у середню частину верхньої секції утилізатора тепла (6), де нагрівається до 220-300 °С за рахунок охолодження газів знесірчення. В утилізатор (6) подаються невеликі кількості димових газів з ТЕС, які

безпосередньо контактують з вугіллям, запобігаючи при цьому злипанню частинок вугілля та сприяють рухові вугілля по січенню утилізатора (6). Нагріте вугілля зсипається в реактор, що складається з двох секцій: нижньої – реакційної (7) та верхньої – сепараційної (8). У реакційній зоні (7) відбувається контакт вугілля з паро-повітряною сумішшю при 425-450 °С. Нижня частина реакційної секції (7) виконує роль теплообмінника, куди подається необхідна для реакції кількість попередньо підігрітої у верхній секції реактора (8) води або водяної пари. При умові роботи установки, як першої стадії спалювання вугілля на ТЕС, температура води або водяної пари підтримуються такими, щоб забезпечити (для припинення подальших реакцій) охолодження вугілля на 75-100 °С за рахунок утворення паро-повітряної суміші при 180-220 °С. У зоні знесірчення (7) при контакті оксиданту з вугіллям проходять процеси перетворення сірки в H_2S або SO_2 (залежно від типу сировини), які переходять у газову фазу й виводяться з реакційної зони разом з іншими газами й парами. Водяна пара, гази знесірчення та смола розкладу з реакційної зони (7) поступають у секцію сепарації (8), де від них відділяється вугільний пил, а потім газодувкою (9) подаються в нижню (розподільчу) секцію утилізатора тепла (10), звідки поступають у його верхню секцію (6), де охолоджуються до температури 140-180 °С. Охолоджені димові гази, водяна пара і смола розкладу поступають у сепаратор (11). Знизу розподільчої секції утилізатора (10) та сепаратора (11) відповідно насосами (12) і (13) сконденсована смола розкладу (при знесірченні бурого вугілля поступає у блок приготування БМП, після чого одержуються готовий товарний продукт); при знесірченні кам'яного вугілля марки ДГ проходить у фільтр 14 для відділення механічних домішок і виводиться з установки після чого її можна використовувати, як адгезійну присадку до бітумів.

Знесірчене вугілля з реакційної зони (7) поступає безпосередньо в котлоагрегати ТЕС при температурах, які на 75-100 °С нижчі від температури реакції. У випадку використання технологій ОЗ для одержання

ПВП установка знесірчення вугілля повинна бути самостійною. Тому знесірчене вугілля попередньо охолоджується повітрям у виносному теплообміннику (16), після чого надходить у кульковий млин 21, де подрібнюється до розміру зерна менше 0,1 мм, після чого може використовуватись за призначенням. Повітря, яке поступає у виносний теплообмінник (16), нагрівається до 180-220 °С і подається в реакційну зону реактора (7). Якщо вугілля не поступає в теплообмінник (16), то повітря нагрівається до потрібної температури за рахунок тепла димових газів у теплообміннику (15).

Гази знесірчення бурого вугілля (виділені штриховою лінією) зверху сепаратора (11) газодувкою (17) подаються в адсорбер (18), де з них вилучаються залишки смоли. В верхній сепараційній зоні адсорбера (18) за допомогою циклонів гази знесірчення очищаються від вугільного пилу.

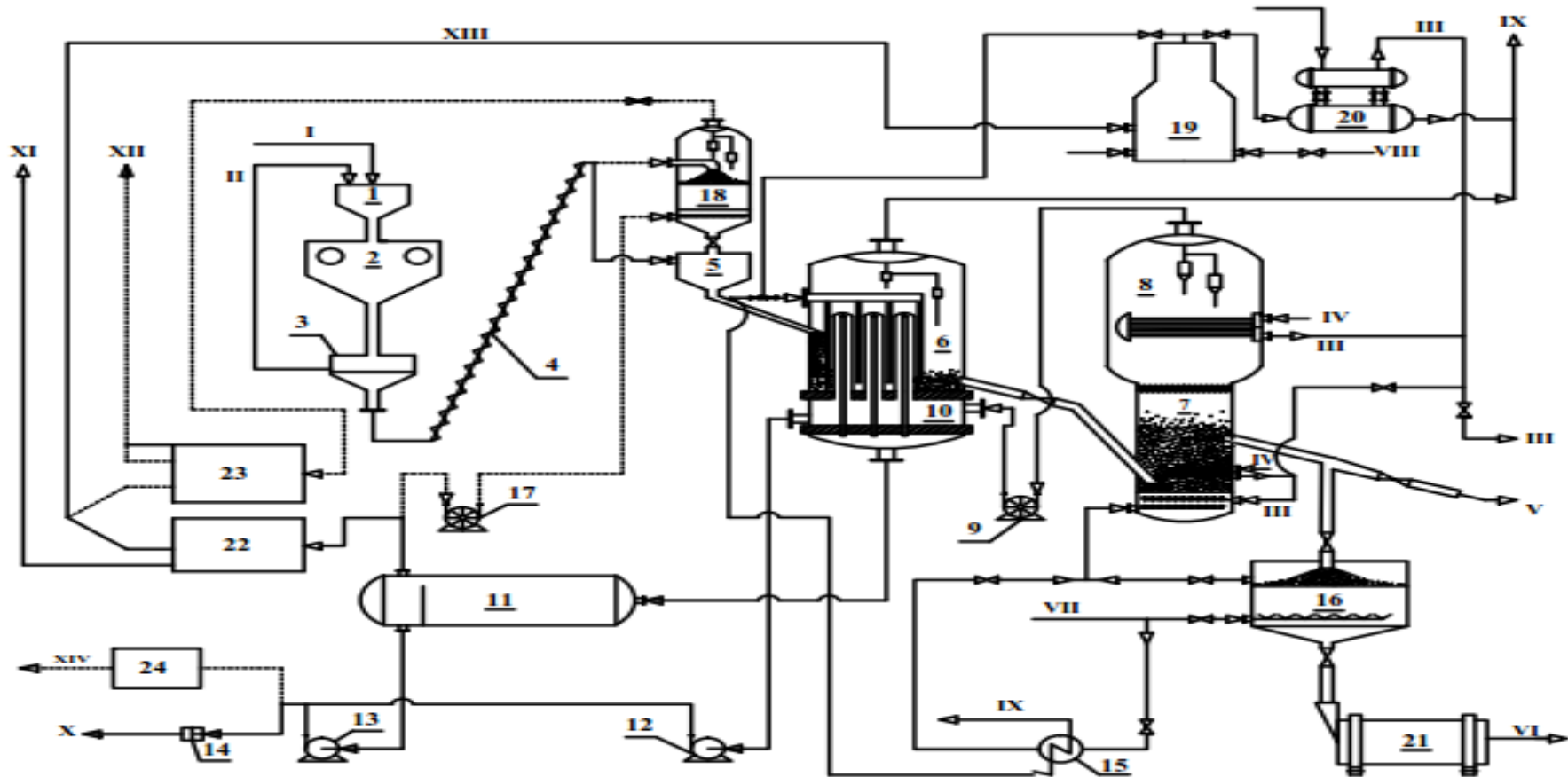


Рис. 5.1. Принципова технологічна схема установки ОЗ вугілля
(штрихові лінії (- -) відносяться до випадку використання бурого вугілля):

I – вихідна сировина (буре або кам'яне вугілля); II – неподрібнене вугілля (> 0,5-0,75 мм); III – водяна пара; IV – вода; V – знесірчене неохоложене вугілля; VI – пилувугільне паливо; VII – повітря; VIII – газ; IX – охолоджені димові гази; X – смола розкладу; XI – зріджений SO₂; XII – сірка; XIII – очищені гази знесірчування на допалювання, XIV – товарний БМП.

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; 21 – кульковий млин; 22 – блок переробки газів знесірчування кам'яного вугілля; 23 – блок переробки газів знесірчування бурого вугілля; 24 – блок приготування БМП.

5.3. Основи технології одержання БМП з використанням в якості пластифікатора смоли розкладу органічної маси бурого вугілля

У табл.5.5 запропоновано матеріальний баланс компаундування БМП з використанням смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, який можна в перспективі використовувати в промислових масштабах. Вміст смоли розкладу органічної маси бурого вугілля у бітумній композиції обґрунтований на результатах досліджень, що подані у табл. 4.24.

Таблиця 5.5

Матеріальний баланс блоку компаундування

Стаття	Кількість,		
	% мас. на завантаження	т/рік	кг/год
Надходить:			
1. Некондиційний БМП	91,0	45500	5195
2. Смола розкладу органічної маси бурого вугілля	9,00	4500	513
Усього:	100,00	50000	5708
Отримано:			
1. БМП 60/90-52	100,00	50000	5708
Усього:	100,00	50000	5708

Принципова технологічна схема блоку приготування БМП, подана на рис.5.2.

Смола розкладу органічної маси бурого вугілля, що одержується в процесі його оксидатійного знесірчення, поступає у резервуар із підігрівом 1, а некондиційний БМП у резервуар із підігрівом 2. Із резервуарів 1 і 2 насосом 3 та 4 подається смола розкладу та модифікований БМП у змішувач 5, де при температурі 110⁰С відбувається приготування бітумної композиції. Після

повної гомогенізації суміші насосом 6 товарний БМП подається у холодильник 7, де охолоджується до потрібної температури (80-100⁰С) і далі направляється на станцію наливу. Гази, які виділяються під час підігріву бітумної маси і смоли розкладу органічної маси бурого вугілля у резервуарах 1 та 2, викидаються в атмосферу.

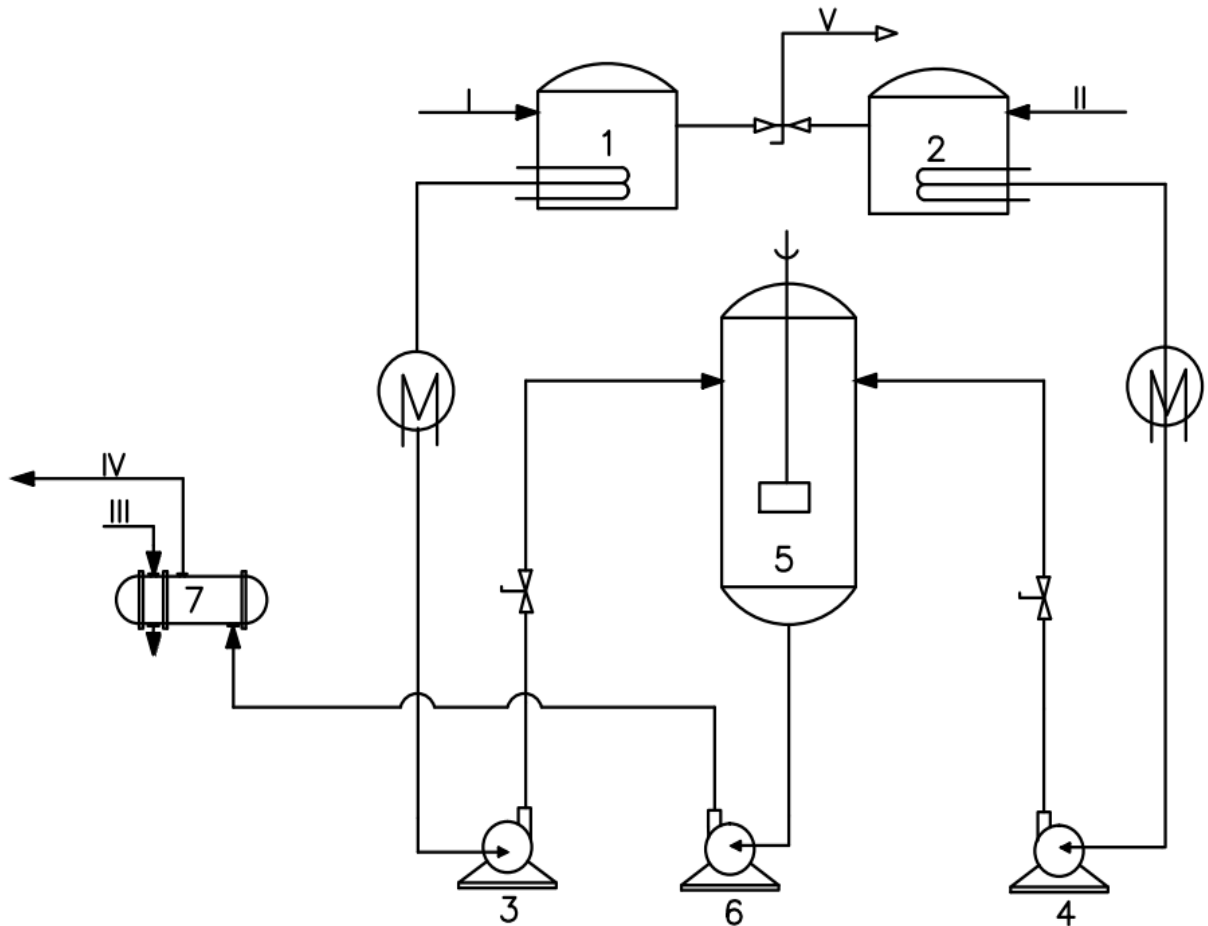


Рис.5.2 Технологічна схема блоку компаундування БМП з використанням в якості пластифікатора, смоли розкладу органічної маси бурого вугілля
 1,2 – резервуари із підігрівом; 3,4, 6 – насоси; 5– змішувач; 7 – холодильник;
 I – смола розкладу; II –некондиційний БМП; III – вода;
 IV – товарний БМП, V – гази.

5.4. Оцінка економічної доцільності здійснення процесу оксидатійного знесірчення кам'яного вугілля марки ДГ та бурого вугілля

Для загальної оцінки економічної ефективності процесу необхідно обчислити затрати на вартість енергоносіїв, допоміжних матеріалів, відрахування на амортизацію, заробітну плату тощо, що є практично неможливим без побудови дослідно-промислової установки. Тому у даному розділі економічний ефект процесу ОЗ розглянуто в опосередкованій формі внаслідок порівняння вартості продуктів та сировини.

5.4.1. Економічна оцінка технології знесірчення бурого вугілля.

Технологію знесірчення бурого вугілля доцільно реалізовувати, як першу стадію спалювання вугілля на ТЕС. При цьому одержується невелика кількість димових газів, в яких концентрація сірководню дозволяє відомими методами переробляти його безпосередньо в сірку, сульфатну кислоту або одержувати концентрований H_2S .

Станом на 2017 рік, за даними інтернет-ресурсів, ринкова ціна однієї тонни українського бурого вугілля в залежності від зольності, розмірів зерен коливається в межах 1400-1700 грн/тонну.

У розділі 4 встановлено, що смола розкладу ОМВ може використовуватися, як котельне паливо та пластифікатор БМП. За даними інтернет-ресурсів ринкова ціна на котельне паливо становить 5400 грн/тонну, ціна пластифікатора до БМП становить 9000 грн/тонну. Враховуючи більшу вартість пластифікаторів, з економічної точки зору смолу розкладу ОМВ пропонуємо використовувати в якості пластифікатора БМП.

Штрафи за даними державної фіскальної служби України за викиди 1 тонни SO_2 станом на 1 січня 2017 року становлять 2204,89 грн [186].

Для оцінки ефективності процесу у таблиці 5.6 на основі вищеподаного матеріального балансу процесу здійснено співставлення, вартості сировини (високосірчистого бурого вугілля) і основного продукту процесу (знесірченого бурого вугілля). Вартість знесірченого вугілля вказано в розрахунку, що даний продукт буде на 20% дорожчий від вихідного.

Таблиця 5.6

Співставлення вартості сировини, продуктів процесу і штрафів за викиди SO₂ в атмосферу

До знесірчення				Після знесірчення			
Сировина	Ціна, грн/т	Кількість, т	Вартість, грн	Продукти	Ціна, грн/т	Кількість, т	Вартість, грн
1. Вихідне буре вугілля (низькоякісне з високим вмістом сірки).	1700	1,00	1700	1. Знесірчене буре	2040	0,6315	1288,26
				2. Смола розкладу органічної маси бурого вугілля	9000	0,2658	2392,2
Всього:	-	-	1700	Всього:	-	-	3680,46

При знесірченні бурого в розрахунку на 1 т сировини:

- різниця у вартості продуктів і сировини становить – 1980,46 грн;
- зменшення штрафів за викиди SO₂ – 128,36 грн;
- зменшення викидів SO₂ у довкілля - більше, ніж у 2 рази (ступінь перетворення загальної сірки – 55,52 %).

Аналізуючи оцінку економічної ефективності процесу оксидаційного знесірчення бурого вугілля (табл. 5.6), можна зробити висновок, що ціна продуктів, отриманих з 1 тонни вихідної сировини, перевищує її вартість приблизно на 1900 грн. Також більше, ніж у 2 рази, зменшуються штрафи за викиди SO_2 у атмосферу. Крім того, використання методу ОЗ дозволить зменшити високотемпературну корозію основного обладнання ТЕС. Виходячи з вищесказаного, можна стверджувати про беззаперечну економічну доцільність застосування процесу ОЗ у промисловості.

5.4.2. Економічна доцільність процесу оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого кам'яного вугілля.

Для вугілля низького ступеня метаморфізму у випадку оксидаційного знесірчення з метою одержання сировини для виробництва ПВП найбільш економічно вигідним буде будівництво установки безпосередньо на коксохімічних заводах.

Процес ОЗ низького ступеня метаморфізму (табл. 5.3) проходить із екзотермічним ефектом. Кількість тепла, яка виділяється, цілком достатньо для нагріву вугілля до температури реакції й приготування паро-повітряної суміші. Надлишок тепла, який одержується в ході процесу (27,17 МДж/100 кг вугілля), може використовуватися для одержання перегрітої водяної пари, електроенергії тощо.

Високий вміст оксиду сірки (IV) в газах знесірчення (порівняно, наприклад, з димовими газами ТЕС) дасть змогу отримувати концентрований SO_2 відомими методами.

У 2017 році ринкова ціна за даними українського низькометаморфізованого вугілля з високим вмістом сірки становила близько 2000 грн. за 1 тону. Ціна вугілля, яке відповідає вимогам до сировини для виробництва пиловугільного палива становить 2800 грн/тону.

У попередніх дослідженнях [95,102,108,103] запропоновано смолу розкладу органічної маси кам'яного вугілля, що одержується в процесі його оксидаційного очищення, використовувати, в якості адгезійних додатків до

бітумів. Для підтвердження можливості використання смоли розкладу, що одержується при ОЗ кам'яного вугілля низького ступеня вуглефікації в якості адгезійних додатків, проведено аналіз смоли, який поданий у табл. 5.7

Таблиця 5.7

Аналіз смоли розкладу кам'яного вугілля марки ДГ

Показник	Значення
Вміст сірки, % мас.	1,85
Температура розм'якшення «за кільцем і кулькою», °С	60
Глибина проникнення голки при 25 °С, 0,1 мм.	47

Аналіз даних таблиці 5.7, дозволяє стверджувати, що дану смолу розкладу можна, використовувати як адгезійний додаток до бітумів, ринкова вартість якого становить щонайменше 9000 грн/тонну.

На основі вищеподаного та матеріального балансу процесу ОЗ низькометаморфізованого вугілля у табл 5.8 співставлено затрати на вихідне вугілля марки ДГ та два основних продукти процесу знесірчення (знесірчене паливо і смолу розкладу). Розрахунки подано на 1 тонну вихідного вугілля.

Таблиця 5.8

Оцінка економічної ефективності процесу ОЗ низькометаморфізованого вугілля

До знесірчення				Після знесірчення			
Сировина	Ціна, грн/т	Кількість, т	Вартість, грн	Продукти	Ціна, грн/т	Кількість, т	Вартість, грн
1. Вихідне кам'яне вугілля марки ДГ (низькоякісне з високим вмістом сірки).	2000	1,00	2000	1. Знесірчене кам'яне вугілля марки ДГ	2800	0,7754	2171,12
				2. Смола розкладу органічної маси бурого вугілля	9000	0,1412	1270,8
Всього:	-	-	1700	Всього:	-	-	3441,92

При знесірченні кам'яного вугілля марки ДГ з метою одержання сировини для виробництва ПВП в розрахунку на 1 т сировини:
- різниця у вартості продуктів і сировини становить – 1441,92 грн;

Аналізуючи оцінку економічної ефективності процесу оксидаційного знесірчення кам'яного вугілля марки ДГ (табл. 5.8), можна зробити висновок, що ціна продуктів, отриманих з 1 тонни вихідної сировини, перевищує її вартість приблизно на 1400 грн. Кількість тепла, яка виділяється в процесі, дозволить не тільки забезпечити нагрів вугілля до температури реакції й приготування паро-повітряної суміші, а й отримати додаткову енергію. Виходячи з вищесказаного, економічна доцільність процесу ОЗ низькометаморфізованого вугілля з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива не викликає сумніву.

5.5. Висновки до розділу 5

В результаті проведення робіт описаних в даному розділі здійснено:

- розрахунок теплового і матеріального балансів оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого кам'яного та бурого вугілля;
- розроблено універсальну принципову технологічну схему оксидаційного знесірчення для вищеподаних типів вугілля;
- розраховано матеріальний баланс блоку компаундування БМП, де в якості пластифікатора використовується смола розкладу органічної маси бурого вугілля, що одержується в процесі його оксидаційного очищення;
- запропоновано принципову технологічну схему компаундування БМП;
- розраховано і підтверджено позитивний економічний ефект від промислової реалізації процесу ОЗ кам'яного та бурого вугілля.

На основі результатів проведених досліджень розроблено технічні умови ТУ У 05.1 – 02071010 – 165:2014 «Компонент сировини для виробництва пиловугільного палива, що одержується з низькометаморфізованого високосірчистого кам'яного вугілля», чинні на дослідну партію об'ємом 1000 тонн (додаток В).

Результати проведених досліджень впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» в теоретичних заняттях з дисципліни «Сучасні технології переробки горючих копалин», що підтверджуються актом впровадження (додаток Г).

Ефективність пластифікатора (смоли розкладу органічної маси бурого вугілля) підтверджено актом випробування БМП (додаток Д).

За усну доповідь згідно матеріалів дисертаційної роботи на VI – тій Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хіммотології» здобувач нагороджена дипломом «The Best Young Scientist». Сертифікат та диплом поданий у додатку Е.

ВИСНОВКИ

1. Вирішено два важливих науково-практичних завдання, що характеризуються новизною та мають практичні значення, а саме:

- розроблено основи технології оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого високосірчистого вугілля, що дасть змогу одержати знесірчений продукт з характеристиками, які відповідають вимогам до сировини для виробництва пиловугільного палива;

- створено основи технології одержання смоли розкладу органічної частини у ході процесу оксидаційного знесірчення бурого вугілля, яка може застосовуватися як якісне котельне паливо з вмістом сірки до 1,5 % мас. та/або як пластифікатор бітумів, модифікованих полімерами. Водночас отримується знесірчене буре вугілля, що дозволить зменшити на 55,52 % забруднення довкілля SO_2 у випадку спалювання цього вугілля на ТЕС.

2. Встановлено, що лише при застосуванні найдрібнішої з досліджуваних фракцій (0,1-0,25 мм), за умов, коли швидкість реакцій перетворення сірки лімітується зовнішньою дифузиею оксиданту ($\text{LШРО} = 0,030-0,042$ м/с; $\beta = 1,63-2,13 \cdot 10^{-3}$ м/с), вдається отримувати знесірчене вугілля, що повністю відповідає вимогам до сировини для виробництва пиловугільного палива марки № 3, 4.

3. Досліджено, що для отримання сировини для виробництва пиловугільного палива з низькометаморфізованого високосірчистого вугілля процес ОЗ необхідно здійснювати в інтервалі температур 425–450 °С, тривалості 15-30 хв, при кратності витрати оксиданту близько 4,8 м³/(год·кг) та кількостях водяної пари в оксиданті 30-50 % об.

4. Розроблено адекватну експериментально-статистичну модель процесу оксидаційного знесірчення вугілля низького ступеня метаморфізму з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива та за допомогою неї знайдено оптимальні умови здійснення процесу ОЗ, які дозволяють одержати знесірчене паливо, що повністю відповідає вимогам до

сировини для виробництва ПВП марок № 3,4 (вміст сірки $\leq 1,5$ % мас., зольністю ≤ 10 % мас., та виходом летких ≤ 38 % мас.).

5. Досліджено вплив чинників на вихід і характеристики смоли, що отримується при оксидційному знесірченні бурого вугілля, та встановлено оптимальні умови проведення процесу ОЗ бурого вугілля (вміст водяної пари в оксиданті – 70 % мас.; КВО – близько $2,4 \text{ м}^3/(\text{год} \cdot \text{кг})$; температура – 425°C та тривалість – 15 хв) з метою одержання котельних палив та/чи пластифікатора бітумів, модифікованих полімерами, і знесірченого вугілля.

6. Запропоновано напрямки удосконалення принципової технологічної схеми оксидційного знесірчення кам'яного та бурого вугілля.

7. Розроблено технічні умови ТУ У 05.1 – 02071010 – 165:2014 «Компонент сировини для виробництва пиловугільного палива, що одержується з низькометаморфізованого високосірчастого кам'яного вугілля», чинні на дослідну партію об'ємом 1000 тонн. Ефективність застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля у якості пластифікатора модифікованих бітумів підтверджено актом випробування на філії «Бродівська ДЕД» дочірнього підприємства «Львівський Облавтодор».

8. Результати досліджень впроваджено в навчальний процес на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету «Львівська політехніка» для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» в теоретичних заняттях з дисципліни «Сучасні технології переробки горючих копалин».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. BP Statistical Review of World Energy June 2016: [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>
2. Тверді горючі корисні копалини. Державне науково-виробниче підприємство «Державний інформаційний геологічний фонд України» (ДНВП «Геоінформ України»). [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://geoinf.kiev.ua/mineralno-syrovynna-baza-ukrayiny/horyuchi-korysni-kopalyny/tverdi-horyuchi-korysni-kopalyny/>
3. Олевська Т.В. Сировинна база твердих горючих копалин України / Т.В. Олевська, М. О. Канар // Вісник НТУУ «КПІ». Серія «Гірництво» . – 2015. - №28 – С. 62-70.
4. Михайлов В.А. Горючі корисні копалини України / В. А. Михайлов. – Київ: В-цтво «КНТ», 2009. – 377 с.
5. Дроздник И. Д. Угли для коксования и пылеугольного топлива / И. Д. Дроздник, А.Г. Старовойт, В.Г. Гусак, Ю. В. Филатов, А.В. Емченко– Харьков: ИПП Контраст, 2011. – 188 с
6. BP Statistical Review of World Energy June 2015 [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2015/bp-statistical-review-of-world-energy-2015-full-report.pdf>.
7. BP Statistical Review of World Energy June 2014 [Електронний ресурс] – Режим доступу: www.bp.com/content/dam/bp-country/de_de/PDFs/brochures/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf.
8. BP Statistical Review of World Energy June 2005 [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.nioclibrary.ir/free-e>

resources/BP%20Statistical%20Review%20of%20World%20Energy/statistical_review_of_world_energy_full_report_2005.pdf

9. BP Statistical Review of World Energy June 2002 [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.griequity.com/resources/industryandissues/Energy/bp2002statisticalreview.pdf>

10. Трушина Г.С. Значение угольной промышленности в развитии мировой энергетики / Г.С. Трушина, М.С. Щипачев // Уголь. – 2011. - №10. – С. 40-42.

11. International Energy Outlook 2016: [Електронний ресурс] – Режим доступу: [https://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf)

12. К. Маркевич, В. Омельченко. Ядерна енергетика у світі та Україні: поточний стан та перспективи розвитку. [Електронний ресурс] – Режим доступу: http://old.razumkov.org.ua/upload/2015_atom-1.pdf

13. Енергетична галузь України: підсумки 2015 року: [Електронний ресурс] – Режим доступу: http://razumkov.org.ua/uploads/article/2016_ener_gal_pidsumky_2015.pdf

14. В.О. Смирнов Технологія збагачення вугілля / Смирнов В.О. Сергеев П.В., Білецький В.С. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2011. – 476 с.

15. Енергетика: історія, сучасність і майбутнє. Книга 1. Від вогню та води до електрики. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://energetika.in.ua/ua/books/book-1>

16. В. І Саранчук. Основи хімії і фізики горючих копалин. / Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В., Білецький В.С. - Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – с. 640.

17. Я.М. Черноусов Процессы и закономерности углеобразования / Черноусов Я.М. – Киев: Издательское объединение «Вища школа, 1978. – 224 с.

18. Calkins W. The chemical forms of sulfur in coal: a review / William Calkins. // Fuel. – 1994. – Vol. 73, Issue 4. – P. 475-484.

19. А.З. Юровский. Сера каменных углей / Юровский А.З. – М.: Изд-во Ак. Наук СССР, 1960. – 236 с.
20. Jasienko S. Chemia i fizyka wegla / Stefan Jasienko, Grazyna Gryglewich i inni. – Wroclaw: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, 1995. – 407 s.
21. Pysh'yev S. V. Oxidative desulphurisation of sulphur-rich coal / S. V. Pysh'yev, V. I. Gayvanovych, A. Pattek-Janczyk, J. Stanek. // Fuel. – 2004. – 83. – P. 1117-1122.
22. Братичак М. М. Хімія та технологія переробки вугілля / М. М. Братичак, С. В. Пиш'єв, М. І. Рудкевич. – Львів: В-цтво “Бескид Біт”, 2006. – 272 с.
23. Мирошниченко Д.В., Близнюк Т.И., Торяник Е.В. Квопросу о влиянии сернистости углей на реакционную способность кокса.//Угলেখимический журнал.-2003, №5-6.-с.47-51.
24. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. – М.:Химия.-1990.-240с.
25. Hayvanovych V. Desulfurization of low-rank coal with high sulfur content is the first stage of coal burning at heat electric station / V. Hayvanovych, S. Pysh'yev // Energy&Fuels. – 2003. – 17(5). – P. 1186-1190.
26. Камнева А. И. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / Камнева А.И., Платонов В.В. – М.: Химия, 1990. – 287 с.
27. Дроздник И. Д. Угли для коксования и пылеугольного топлива / И. Д. Дроздник, Старовойт А.Г, Гусак В.Г., Филатов Ю. В., Емченко А.В. – Харьков: ИПП Контраст, 2011. – 188 с.
28. С.В. Пиш'єв. Сучасні технології «чистого» вугілля / С. Пиш'єв, М. Братичак – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015 – 180 с..
29. Справочник коксохимика (в шести томах). Под ред. А.К. Шелкова.-М.: Металлургия.-1961.-т.1.с.40-42.
30. Олійник Т.А. Обґрунтування параметрів технології видалення шкідливих домішок з вугілля донецького басейну / Т.А. Олійник, О.І. Сгурнов, В.В. Панченко // Вісник КТУ. – 2010. – № 25. – С. 25–31

31. Саранчук В. Стан вуглехімії в Україні / Віктор Саранчук // Донецький Вісник Наукового Товариства ім. Шевченка. – 2003. – Т. 3. – Режим доступу до журн.: <http://vesna.org.ua/txt/donvisn/t3/02.html>

32. Долгий В.Я. Кадастр угольных шахтопластов, предусмотренных к обработке шахтами и разрезами Госуглепрома Украины с характеристикой горно-геологических, горнотехнических условий и показателей качества углей / В.Я. Долгий, Н.Э. Капланец, П.П. Шведик, М.Д. Шамало, В.А. Долая, Л.А. Лісникова – Донецьк: ДонУГИ, 2001. – 125 с.

33. Ярошевський С.Л.. Ресурсозберігаючі технології металургійного виробництва на основі використання українського вугілля :Монографія / С.Л. Ярошевський, А.В. Ємченко, А.Г. Старовойт, І.В. Шульга, В.Г. Гусак, О.М. Кузнецов, С.І. Кауфман, Ю.В. Філатов, О.І. Коломійченко, В.Є. Попов–Харків: Контраст, 2012. – 204 с.

34. E. Krawczyk. The chemical mechanism of SO_x formation and elimination in coal combustion process / E. Krawczyk, M. Zajemska and T. Wyleciał // Chemik. – 2013 – 10. P. 856–862.

35. Poullikkas. A. Review of design, operating, and financial considerations in flue gas desulfurization systems / A. Poullikkas // Energy Technology & Policy – 2015 – 2. P. 92-103.

36. Маляренко В.А. Енергетичні установки / В.А. Маляренко. – Харків: САГА, 2008. – 317 с

37. ЕЕА. (2010). Sulphur dioxide (SO₂) emissions. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/emission-trends-of-sulphur-dioxide-so2/emission-trends-of-sulfur-dioxide-so2>.

38. ЕЕА. (2011). Sulphur dioxide (SO₂) emissions. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-sulphur-dioxide-so2-emissions-1/assessment-1>

39. ЕЕА. (2012). Sulphur dioxide (SO₂) emissions. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-sulphur-dioxide-so2-emissions-1/assessment-2>.

40. ЕЕА. (2014). Sulphur dioxide (SO₂) emissions. [Електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/sector-share-of-sulphur-oxides-emissions#tab-chart_2.

41. Джерела забруднення повітря в Україні та Чернівецькій області [Електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.rusnauka.com/1_NNM_2015/Ecologia/2_185111.doc.htm

42. Міжнародний центр перспективних досліджень. Зменшення викидів у тепловій електроенергетиці України через виконання вимог Європейського енергетичного співтовариства. Зелена книга. 2011. : [Електронний ресурс] – Режим доступу: http://www.icps.com.ua/files/articles/64/71/Energy_Com_Green_UKR.pdf

43. Наказ Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 22.10.2008 р. № 541 «Про затвердження Технологічних нормативів допустимих викидів забруднюючих речовин із теплосилових установок, номінальна теплова потужність яких перевищує 50 МВт» [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z1110-08>

44. Directive 2001/80/EC of the European Parliament and of the Council [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2001:309:0001:0001:EN:pdf>

45. Córdoba P. Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) Systems From Coal-Fired Power Plants: Overview of the Physic-Chemical Control Processes of Wet Limestone FGDs. Fuel 2015, 144, 274–286.

46. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants. July 2006. Institute for Prospective Technological Studies (Seville). [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>

47. Srivastava R. Flue gas desulfurization: the state of the art / R. Srivastava and W. Jozewicz // Journal of the Air & Waste Management Association. – 2001. – Vol. 51. - P. 1676-1688.

48. Schnelle K .B, and Brown Ch. A. Air pollution control technology handbook, Boca Raton, USA: CRC PRESS. 2001, 250.

49. Zevenhoven, R., and Kilpinen, P. (2001). Control of pollutants in flue gases and fuel gases. [Электронный ресурс] – Режим доступа: [https://www.adeq.state.ar.us/downloads/commission/p/closed%20permit%20dockets%202006-2016/08-006-p%20aep%20service%20corp.%20&%20swepco-sierra%20club%20&%20audubon\(consolidated\)/2009-04-24_swepco-mu-ex.11.pdf](https://www.adeq.state.ar.us/downloads/commission/p/closed%20permit%20dockets%202006-2016/08-006-p%20aep%20service%20corp.%20&%20swepco-sierra%20club%20&%20audubon(consolidated)/2009-04-24_swepco-mu-ex.11.pdf)

50. Integrate Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants. July 2006. Institute for Prospective Technological Studies (Seville).

51. Maripuu, M., Gansley, R., Olesen, R., and Crespi, M. (2006). Design of the FLOWPAC WFGD system for the Amager Power Plant. [Электронный ресурс] – Режим доступа: [https://www.adeq.state.ar.us/downloads/commission/p/closed%20permit%20dockets%202006-2017/08-006-p%20aep%20service%20corp.%20&%20swepco-sierra%20club%20&%20audubon\(consolidated\)/2009-03-06_hc_sc-bp_ex_133.pdf](https://www.adeq.state.ar.us/downloads/commission/p/closed%20permit%20dockets%202006-2017/08-006-p%20aep%20service%20corp.%20&%20swepco-sierra%20club%20&%20audubon(consolidated)/2009-03-06_hc_sc-bp_ex_133.pdf)

52. Podda E. Megalopolis WFGD: Project experience and design initiatives. In European Users Conference, 15–17 Sept., 2009, Lisbon. Portugal.

53. Johansson L.-E. FGD: Choosing NID® DFGD or Open Spray Tower WFGD. In European Users Conference, 15–17 Sept., 2009, Lisbon. Portugal.

54. European Commission. (2006). Integrated pollution prevention and control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/lcp_bref_0706.pdf

55. Kawatra, K., and Timothy, S. (2001). Coal desulfurization: high efficiency preparation methods. New York, USA: Taylor & Francis

56. Gidaspow D., Dazah W., Snjeev S., Shih Y. Raghbir G., Aditya M. Electrostatic desulfurization of coal in fluidized beds and conveyors. AICHE Syrap. Ser. – 1978 – 83,74-85.

57. C. J. Kulik New dry process for precombustion coal cleaning / J. C. Kulik // Turbomach. Int. – 1987. – Vol. 28, № 6. – P. 14-15

58. Chaber Marian. Odsiarczanie paliw / Marian Chaber, Jezry Sredniawa // Aura. – 1988. – № 11. – P. 13-15.

59. Bekir O. New cleaning technologies advance coal. Part 1 - Flotation and separation processes. Coal Mining (formerly “Coal Mining and Procesees”). – 1984, 5, 38-41.

60. Pawlak W. High – sulphur coal upgrading by improved oil agglomeration/ W. Pawlak // Processing and utilization of high – sulphurcoals III: 3 rd Int. Conf. – Nov. 14-16, 1989. – Amsterdam etc., 1990. – P. 242-246.

61. Research on mechanism of enhanced desulfurizing flotation of high sulfur coal with electrolytic reduction / H. Zhua, J. Zhua, Y.-F. Yangb [et al.] // Coal Prep. – 2003. – Vol. 23, № 5-6. – P. 239-250.

62. Zhang H.-X. Enhanced desulfurizing flotation of high sulfur coal by sonoelectrochemical method / H.-X. Zhang, X.-Y. Ma, X.-Sh. Dong [et al.] // Fuel Proc. Tech. – 2012. – Vol. 93, № 1. – P. 13–17.

63. Hołda A. and Młynarczykowska A. (2014) Bioflotation as an Alternative Method for Desulphurization of Fine Coals - Part I. Journal of the Polish Mineral Engineering Society, 7, 263-268

64. Ju L.-K. Microbial desulfurization of coal / Ju L.-K. // Fuel Sci. and Technol. Int. – 1992. – 10, №8. – P. 1251-1290

65. Roffman H. Japanese Research Organization employs bacteria to desulfurise coal / H. Roffman // Coal Int. – 1994. – 242, №51. – P. 154.

66. Cara J. The biodesulphuration of a semiantracite in a pakedbed system / J. Cara, A. Moran, C. Teresa [et al.] // Fuel. – 2003. – V. 82, №15-17. – P. 2065-2068.

67. Aytar P. Desulphurization of some low-rank Turkish lignites with crude laccase produced from *Trametes versicolor* ATCC 200801 / P. Aytar, S. Gedikli, M. Şam [et al] // *Fuel Proc. Tech.* – 2011. – V. 92, № 1 – P. 71-76

68. Biodesulphurized low rank coals appraisal: initial, treated, their bitumens and solid residues / S.P. Marinov, M. Stefanova, L. Gonsalvesh [et al] // *Fuel Proc. Tech.* – 2011. – V. 92, № 12 – P. 2328–2334

69. Fabianska M.J. Microbial alteration of organic matter of humic coal during biological desulphuration / M.J. Fabianska, L. Lewinska-Preis, R. Galimska-Stypa // *Fuel.* – 2003. – V. 82, № 2. – P. 165-179.

70. Martinez O. Biodesulphuration as complement to the physical cleaning of coal / O. Martinez, C. Diez, N. Miles [et al.] // *Fuel.* – 2003. – V. 82, №9. – P. 1085-1090.

71. Виестур Н., Жилевич А., Шмите И. (1987). Биотехнология. Биологические агенты, технология, аппаратура. М: Зинатие, 263

72. Bhattacharyya D. Biological desulfurization of coal by mesophilic and thermophilic microorganisms / D. Bhattacharyya, M. Hsieh, H. Francis, R.I. Kermode, A.M. Khalid and H.M.I. Aleem // *Resources, Conservation and Recycling* – 1990. – V. 3, Issues 2–3. – P. 81-96

73. Kulkarni S. Research and studies on coal desulphurization / S. Kulkarni // *International Journal of Research and Review.* – 2016 – V. 3. – P. 56-58.

74. Ramana V., Pandey R., and Bal A. Reactor systems for microbial desulfurization of coal: An overview. / V. Ramana, R. Pandey, and A. Bal // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* – 1995 – V. 25. – P. 291-312

75. Aytar P., Aksoy D. O., Toptas Y., Cabuk A., Koca S., Koca H. Isolation and characterization of native microorganism from Turkish lignite and usability at fungal desulphurization / P. Aytar, D. O. Aksoy, Y. Toptas, A. Cabuk, S. Koca, H. Koca. // *Fuel.* – 2014 – V.116 – P. 634-641.

76. Mishra S., Panda P., Pradhan N., Satapathy D., Subudhi U., Biswal S., Mishra B. Effect of native bacteria *Sinomonas flava* 1C and *Acidithiobacillus*

ferrooxidans on desulphurization of Meghalaya coal and its combustion properties / S. Mishra, P. Panda, N. Pradhan, D. Satapathy, U. Subudhi, S. Biswal, B Mishra // Fuel. – 2014 – V.117 – P.415-421.

77. Sunggyu L., Fullerton K. Characterization of desulfurization extract from Midwestern U.S. coal / L. Sunggyu, K // Fullerton Fuel Science and Technology International. – 2014 – V.7 – P.1137-1159.

78. Li W.. Ranliao huaxue Xuebao / W. Li, Sh. Guo // J. Fuel Chem. and Technol. – 1994. – Vol. 22, №1. – P. 5-8.

79. Nomvano M., Nomngongo Ph. and Ngila C. (2016). Evaluation of different microwave-assisted dilute acid extracting reagents on simultaneous coal desulphurization and demineralization. Fuel. – 2016 – V.163 – P. 189-195.

80. Oxidative desulfurization of ayirhan lignites by permanganate solution / M.G. Jürü, F.N.T. Tüzün, A.S. Murathan [et al.] // Energy Sources A. – 2008. – Vol. 30, №16. – P. 1508-1515.

81. Garcia A. B. Hydrodesulfurization of a high organic sulphur Spanish Lignite with impregnated nickel sulfate / A. B. Garcia, H. H. Schobert // Coal Prep. – 1991. – Vol. 9, №3-4. – P. 185-197.

82. Пат. 4681598 США, НКИ 44/1 SR. Method of removing pyretic sulfur from coal / Th.M. Godbold [et al.]; Vanderbilt University. – № 809922; заявл. 16.12.85; опубли. 21.07.87, НКИ 44/1 SR.

83. Zhang G. J. Study on desulphurization of high sulfur coal in hydrolysis / G. J. Zhang, Y. F. Zhang , K. Ch. Xie // Chemical engineering. – 2006. – №. 4. – P. 55-58

84. Upgradation of high sulfur NE region Indian coals by pyrolysis in presence of hydrogen / A. Ali, N.K. Srivastava, S.K. Srivastava [et al.] // The Open Fuels & Energy Sc. J. – 2009. – № 2. – P. 40-46.

85. Garcia A. B. Catalytic hydrodesulfurization of a high organic sulphur Turkish lignite: amount, form, and mechanism of sulphur removal / A. B. Garcia, H. H. Schobert // Fuel Proc. Technol. – 1990. – Vol. 26, №2. – P. 99-109.

86. Пат. 4888029 США, МКИ4 С 10 L 5/00. Desulfurization of carbonaceous materials / R.H. Shiley [et al.]; The board of Trustees of Southern Illinois University, The Illinois State Geological Survey. – № 203222; заявл. 07.06.88; опубл. 19.12.89, НКИ 44/622.

87. Innovative desulfurization process of coal water slurry under atmospheric condition via sodium metaborate electroreduction in the isolated slot / Y. Shen, X. Yang, T. Sun [et al.] // *Energy&Fuels*. – 2011. – Vol. 25, №11. – P. 5007–5014.

88. Hayvanovych V. Desulfurization of low-rank coal with high sulfur content is the first stage of coal burning at heat electric station / V. Hayvanovych, S. Pysh'yev // *Energy&Fuels*. – 2003. – Vol.17, №5. – P. 1186-1190.

89. Sinha R.K. and Walker Jr P.L. Removal of sulphur from coal by air oxidation at 350–450 °C / R.K. Sinha and Jr P.L Walker // *Fuel*. – 2014 – V.2 – P. 125-129.

90. Joshi J., Shah Y., Ruether J. and Ritz H. Particle size effects on oxidation of pyrite in air/water chemical coal cleaning / J. Joshi, Y. Shah, J. Ruether and H. Ritz // *Fuel Processing Technology*. – 1983 – V.2 – P. 173-190.

91. 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

92. Gunka V. and Pyshyev S. Lignite oxidative desulphurization. Notice 1: process condition selection / V. Gunka and S. Pyshyev // *International Journal of Coal Science & Technology*. –2014 – V. 1 – P. 62-69.

93. Gunka V., and Pyshyev, S. Lignite oxidative desulphurization. Notice 2: effects of process parameters. / S. Pyshyev and V. Gunka // *International Journal of Coal Science and Technology*. –2015 – V. 2 – P. 196-201.

94. Pyshyev S. and Gunka V. Technology of oxidative desulphurization of lignite / S. Pyshyev and V. Gunka // *Petroleum and Coal*. –2015 – V. 6 – P. 696-704.

95. Гунька В.М. Розроблення основ технології оксидційного знесірчування енергетичних бурого та кам'яного вугілля: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Гунька Володимир Мирославович. – Львів, 2012. – 198.

96. Bratychak M., Gajvanovych V. and Brzozowski Z. Hard coal desulphurization and sulphur recovery from it. *Ecological Chemistry and Engineering*. 2004 – V. 11. – P. 59-62.

97. Пиш'єв С. В. Оксидційна десульфуризація високосіркового низькометаморфізованого вугілля: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Пиш'єв Сергій Вікторович. – Львів, 1999. – 149 с.

98. Pysh'yev S., Gayvanovych V., Pattek-Janczyk A. and Stanek J. Oxidative desulphurisation of sulphur rich coal / S. Pysh'yev V. Gayvanovych, A. Pattek-Janczyk and J. Stanek // *Fuel*. – 2004. – V. 9. – P. 1117-1122.

99. Pysh'yev S., Shevchuk K., Chmielarz L., Kuśtrowski P., Pattek-Janczyk A. 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

100. Pyshyev S., Prysiazhnyi Iy., Miroshnichenko D., Bilushchak H. and Pyshyeva R. Desulphurization and usage of medium-metamorphized black coal. 1. Determination of the optimal conditions for oxidative desulphurization // Pyshyev S., Prysiazhnyi Iy., Miroshnichenko D., Bilushchak H. and Pyshyeva R. *Chemistry & Chemical Technology*, 8, 225-234.

101. Pyshyev, S., Prysiazhnyi, Iy., Kochubey, V., and Miroshnichenko, D. (2014). Desulphurization and usage of medium-metamorphized black coal. 2. Desulphurized coal used as an additive for the production of special types of coke. *Chemistry & Chemical Technology*, 8, 467-474.

102. Пиш'єв С.В. Дослідження процесу знесірчування вугілля середнього ступення метаморфізму / С.В. Пиш'єв, В.М. Гунька, Х.В. Шевчук, М.М. Братичак, Ю.В. Присяжний // *УглеХимический журнал*. – 2009. – № 5-6. – С. 11-16

103. Присяжний Ю.В. Знесірчування та застосування кам'яного вугілля з середнім ступенем метаморфізму [Текст]: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.07 / Юрій Володимирович Присяжний; Національний університет «Львівська політехніка» – Л., 2012
104. Khrystyna Shevchuk. 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.
105. Шевчук Х. В. Оксидаційне знесірчування високометаморфізованого енергетичного вугілля: дис. канд. техн. наук: 05.17.07 / Шевчук Христина Володимирівна. – Львів, 2009. – 152 с
106. Pysh'yev S., Prysiazhnyi Yu., Gunka V., Astakhova O. and Bratychak M. Effect of coal quality on its desulphurization. 1. Influence of the organic matter / S. Pysh'yev, Yu. Prysiazhnyi, V. Gunka, O. Astakhova and Bratychak M. // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2012. V. 4. – P. 443-450.
107. Pysh'yev S., Prysiazhnyi Yu., Gunka V., Astakhova O. and Bratychak M. Effect of coal quality on its desulphurization. 2. Influence of the inorganic matter / S. Pysh'yev, Yu. Prysiazhnyi, V. Gunka, O. Astakhova and Bratychak M. // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2013 – V. 3. – 327-334.
108. Пиш'ев С.В. Основы технологии оксидационного очищения рідких та твердых палив [Текст]: автореф. дис: докт. техн. наук: 05.17.07 / Пиш'ев Сергій Вікторович; Національний університет «Львівська політехніка» – Л., 2013
109. Розенкоп З. П. Извлечение двуокиси серы из газов / З. П. Розенкоп. – М.: ГХИ, 1952. – 192 с.
110. Яворський В. Т. Технологія сірки і сульфатної кислоти / В. Т. Яворський – Львів: в-цтво «Львівська політехніка», 2010. – 404 с.
111. Венцковська Я. Каталітично-адсорбційне знесірчення газів / Я. Венцковська, М. Братичак, П. Топільницький – Врацлав – Львів: в-цтво «Політехніки Вроцлавської», 2000. – 183 с.

112. Пиш'єв С. Можливість застосування знесірченого вугілля у виробництві спеціальних видів коксу / Сергій Пиш'єв, Юрій Присяжний // Поступ у нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: VI науково-технічна конференція, 25-28 квітня 2011 р.: тези доп. – Львів, 2012. – С. 163.

113. Воденніков С.А. Вплив способу подавання пиловугільного палива на ефективність його використання під час доменного плавлення / С.А. Воденніков, В.Г. Аносов, Д.О. Лаптев // *Металургія : наукові праці ЗДІА.* – 2013. – Вип. 30. – С. 16-20.

114. Логутова Т.Г. Інноваційний економічний ресурс у металургійній галузі України [Текст] / Т.Г Логутова, О.В.Полторацька // *Інноваційна економіка* – 2015, №1 – С. 18-23.

115. Минаев А.А. Перспективы применения пылеугольного топлива в доменных цехах Украины и России / А.А. Минаев, А.Н. Рыженков, С.Л. Ярошевский, З.К. Афанасьева // *Економіка, право та керування в інженерній діяльності.* – 2008 , №3-4 – С. 300-306.

116. С.Л. Ярошевский. Выплавка чугуна с применением пылеугольного топлива. – Москва.: *Металлургия*, 1988. – 176 с.

117. Замена кокса пылеугольным топливом в доменном производстве. Экологическая сторона вопроса. Мунтян А.В., Ярошевский С.Л. Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів/Збірка доповідей VIII Міжнародної наукової конференції аспірантів і студентів. Т.2 - Донецьк: ДонНТУ, 2009, с.66-67

118. Borrego A.G., E. Osorio, M.D. Casal, A.C.F. Vilela Coal char combustion under a CO₂-rich atmosphere: implications for pulverized coal injection in a blast furnace // *Fuel Processing Technology-2008, Volume 89, Issue 11, pages 1017-1024*

119. Shan-Wen Du, Wei Hsin Chen, John A. Lucas Pulverized coal burnout in blast furnace simulated by a drop tube furnace // *Energy-2010, Volume 35, Issue 2, pages 576-581*

120. Савчук Н.А., Курунов И.Ф. Доменное производство на рубеже XXI века // Новости черной металлургии за рубежом. - 2000.- Часть II.- Приложение 5. - М.: АО Черметинформация. - 42 с.
121. Brouwer R. C. Intensive injection of coal dust in Hoogovens furnaces / R. C. Brouwer, H. L. Toxopeus // ATS. Conference on Steel Production. – Paris. 1990. – P. 28.
122. О технологии доменной плавки при использовании пылеугольного топлива / В. Г. Аносов, А. П. Фоменко, Н. В. Крутас, Т. С. Цаплина / Металургія (Наукові праці ЗДІА). Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2009. - Вип. 20. - С. 37-43.
123. Угли каменные для пылеугольного вдувания в доменную печь: ТУ У 10.1-30962337-006:2009. Изменение №1. – 2012.
124. Галдина В.Д. Модифицированные битумы: учебное пособие. – Омск: СибАДИ, 2009. – 228 с.
125. Кіщинський С.В. Фізико-механічні властивості бітумів, модифікованих комплексним модифікатором Полідом / С.В. Кіщинський // Вестн. ХНАДУ. - 2008. - Вып. 40. - С. 28-32
126. Кіщинський С.В. Підвищення ефективності модифікації бітумів композиційною добавкою полідом на основі вторинного поліетилену / С.В. Кіщинський // Науково-виробничий журнал « Автомобільні шляхи» . – №3. – 2013. – С. 27 – 35.
127. Золотарев В.А. Битумы модифицированные полимерами и асфальтобетоны / В.А. Золотарев // Дорожная техника. – №1. –2009. – С. 16 – 23.
128. Тарасов Р. В., Макарова Л. В., Кадомцева А. А. Модификация битумов полимерами. / Электронный научно-практический журнал «Современные научные исследования и инновации». [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://web.snauka.ru/issues/2014/05/34687>
129. Zhu, J., Birgisson, B., Kringos, N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. European Polymer Journal 2014; 54: 18-38.

130. Yu. A. Urcheva, A. M. Syroezhko, and V. M. Strakhov. Modification of Polymer–Bitumen Binders by Resin from the Thermochemical Processing of Lignite with Petroleum Sludge. *Coke and Chemistry*, 2015, Vol. 58, № 2, pp. 72–7
131. Serhiy Pyshyev Using Bitumen Emulsions based on oxidated, distillation and modified oxidated Bitumens for Slurry Seal Production / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Serhiy Solodkyy, Iurii Sidun and Oleksiy Vollis // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2015. - Vol 9, №3. – pp. 359-366.
132. Serhiy Pyshyev Production of Indene-coumarone Resins as Bitumen Modifiers / Serhiy Pyshyev, Yuriy Grytsenko, Bilushchak Halyna, Pyshyeva Roksolana, Nazar Danyliv // *Petroleum and Coal*. – 2015. – Vol 57, Issue 4. – pp. 303-314.
133. Пиш'єв С.В. Одержання інден-кумаронових смол для модифікації нафтових дорожніх бітумів / С.В. Пиш'єв, Ю.Б. Гриценко, І.Є. Никулишин, З.Я. Гнатів // *УглеХимический журнал*. – 2014. – № 5. – С. 41-48.
134. Скляр М.Г. Химия твердых горючих ископаемых / М.Г. Скляр, Ю.Б. Тютюнников – К.: Вища школа, 1985. – 246 с.
135. Лебедев А.Н. Подготовка и размол топлива на электростанциях /А.Н. Лебедев – М: Энергия, 1969. – 520 с.
136. Паливо тверде мінеральне. Визначення вмісту загальної сірки. Метод Ешка (ISO 334: 1992): ДСТУ 3528: 1997. – [Чинний від 1992-03-12]. – К.: Держспоживчстандарт України, 1997. – 27 с.
137. Топливо твердое минеральное. Определения форм серы (ISO 157-96: 2001): ГОСТ 30404: 2000. – ГОСТ 30404-94: 1997. – [Чинний від 2002-12-18]. – К.: Госстандарт Украины, 2000. – 19 с.
138. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности (ISO 1171: 1997): ГОСТ 11022-95: 2006 – ГОСТ 11022-90: 2006. – [Чинний від 1997-01-01]. – К.: Госстандарт Украины, 2006. – 8 с.

139. Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги: ГОСТ 11014-2002: 2002 – ГОСТ 11014-81: 1987. – [Чинний від 2003-01-01]. – М.: Госстандарт России, 2002. – 7 с.
140. Топливо твердое. Метод определения выхода летучих веществ (ISO 562: 1998): ГОСТ 6382-2001: 2008 – ГОСТ 6382-91: 2001. – [Чинний від 2003-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2001 – 16 с.
141. Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы: ГОСТ 1437-75: 2006. – ГОСТ 1437-56: 2006. – [Чинний від 1977-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2006 – 7 с.
142. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости (ISO 3104-94): ГОСТ 33-2000: 2008. – ГОСТ 33-82: 1991. – [Чинний від 2002-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2008 – 23 с.
143. Школьников В.М. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Второе издание, переработанное и дополненное. / В.М. Школьников – М.: Химия, 1999. – 596 с.
144. Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности: ГОСТ 1461-75: 2006 – ГОСТ 1461-59: 2006. – [Чинний від 1976-07-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2006 – 5 с.
145. Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона (ИСО 6615-93): ГОСТ 19932-99: 2006 – ГОСТ 19932-74: 1994. – [Чинний від 2001-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2006 – 10 с.
146. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания: ГОСТ 20287-91: 2006 – ГОСТ 25262-82: 2006. – [Чинний від 1992-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2006 – 9 с.
147. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле: ГОСТ 4333-87: 2008 – ГОСТ 4333-48: 2008. – [Чинний від 1988-07-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2008 – 8 с.

148. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности: ГОСТ 3900-85: 2006 – ГОСТ 3900-47: 2006. – [Чинний від 1987-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2006 – 36 с.

149. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды: ГОСТ 2477-65: 2008 – ГОСТ 1044-41: 2008. – [Чинний від 1966-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2008 – 7 с.

150. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару: ГОСТ 11506-73:2008 – ГОСТ 11506-65:2008. – [Чинний від 1974-07-01]. – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2008. – 7 с.

151. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы: ГОСТ 11501-78: 2008 – ГОСТ 11501-73: 2008 – [Чинний від 1980-01-01]. – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2008. – 7 с.

152. Битумы нефтяные. Метод определения растяжимости: ГОСТ 11505-75: 2008 – ГОСТ 11505-65: 2008 – [Чинний від 1977-01-01]. – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2008. – 4 с.

153. Будівельні матеріали. Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Метод визначення показника зчеплення з поверхнею скла та кам'яних матеріалів. ДСТУ Б В.2.7.-81-98. – [Чинний від 12 грудня 1998, №279]. – К. : Держстандарт України, 1998. – 7 с.

154. 123. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии органического и нефтехимического синтеза / Г.В. Одабашян, В.Ф. Швец. – М. :Химия,1992. – 240.

155. Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. 10-е изд., перераб. и доп./ К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – Л.: Химия, 1987. - 572 с.

156. Тодес О.М. Аппараты с кипящим зернистым слоем / О.М. Тодес, О.Б. Цитович. – Л.: Химия,1981. – 296 с.

157. Расчеты аппаратов кипящего слоя: [справочник] / А.П. Баскаков, Б.П. Лукачевский, И.П. Мухленов [и др.]; под ред. И.П. Мухленова, Б.С. Сажина, В.Ф. Фролова. – Л.: Химия, 1986. – 352 с.
158. Ваграфтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е изд., доп. и перераб. [Текст] / Н.Б. Ваграфтик– М.: Наука, 1972. – 721 с.
159. Терновская А. Н. Обжиг серного колчедана в кипящем слое / А. Н. Терновская, Я. Г. Коренберг – М.: Химия, 1971. – 198 с.
160. Справочник химика. Т. 5. – Л.: Химия, 1968. – 973 с.
161. Кузнецов А. А. Расчеты основных процессов и аппаратов неперерабатывающей промышленности / А. А. Кузнецов, С. М. Кагерманов, Н. В. Судаков. – Л.: Химия, 1974.
162. Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Часть вторая. / Е. В. Смидович. – М.: Химия, 1968. – 375 с.
163. Саутін С. Н. Теоретические основы планирования экспериментальных исследований в химии и химической технологии / С. Н. Саутін, А. Е. Пунин – Л.: ЛТИ, 1979. – 66 с.
164. Пінчук С. Й. Організація експерименту при моделюванні та оптимізації технічних систем / С. Й. Пінчук. – Дніпропетровськ: Дніпро-VAL, 2009. – 289 с.
165. Дрейпер М. Прикладной регрессионный анализ / М. Дрейпер, Г. Смит. – М.: Финансы и статистика, 1986. – 365 с.
166. Єріна А. М. Статистичне моделювання та прогнозування / А. М. Єріна. – К.: КНЕУ, 2001. – 170 с.
167. Пиш'ев Сергій. Вплив водяної пари на процес оксидаційного знесірчування вугілля / Сергій Пиш'ев, 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.

168. 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.

169. Цегелик Г.Г. Основи економетрії / Г.Г. Цегелик. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – 134 с.

170. Пиш'єв С.В. Одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з високосірчистого низько- та середньометаморфізованого кам'яного вугілля / С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний, М.Є. Швед // УглеХимический журнал. – 2015. – № 6. – С. 10-16.

171. Пиш'єв С. В. Встановлення областей перебігу реакцій перетворення сірки під час оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого вугілля / С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний, М.Є. Швед // Технологічний аудит і резерви виробництва – 2016 - №3 – С. 48-53.

172. Швед М.Є. Вплив температури на процес одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з високосірчистого низькометаморфізовано вугілля / М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний // УглеХимический журнал – 2017. – №2. – С. 16-21.

173. Mariia Shved. Effect of oxidant relative flow rate on obtaining raw material for pulverized coal production from high-sulfuric low grade coal / Shved Mariia, Pyshyev Serhiy, Prysiazhnyi Yuriy // Chemistry & Chemical Technology – 2017. – Vol. 11. – № 2. – pp. 236-241.

174. Пиш'єв С.В., “Оксидаційне знесірчення кам'яного вугілля з метою отримання сировини для виробництва пиловугільного палива ./ Пиш'єв С.В., Гунька В.М., Присяжний Ю.В., Швед М.Є //Розвиток наукових досліджень – 2012 : зб. наук. праць по матеріалах VIII Міжнар. наук.-практ. конф 19-21 листопада 2012р., Полтава

175. Присяжний Ю. Матеріальний баланс оксидаційного знесірчування кам'яного вугілля марки “ДГ” / Юрій Присяжний, Марія Швед // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: зб. тез доп.

VII Міжнар. наук.-техн. конф., 19-24 травня 2014 р., Львів / Нац. ун-т “Львів. політехніка” – Л. : Вид-во Львів. політехніки, 2014. – С. 98.

176. Швед М. Одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з низькометаморфізованого вугілля / М. Швед, С. Пиш'єв, Ю. Присяжний, В. Гунька // Хімія та сучасні технології: зб. тез. доп. VII Міжнар. наук.-техн. конф., 27-29 квітня 2015 р., Дніпропетровськ, 2015 – С. 132 - 133.

177. Швед М. Кінетичні закономірності процесу одержання сировини для виробництва пиловугільного палива із низькометаморфізованого кам'яного вугілля / М. Швед, С. Пиш'єв, Ю. Присяжний // Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин: мат. II Міжнар. наук. конф., 5-7 листопада 2015 р., Львів, 2015 – С. 94.

178. Marija Shved “The study of oxidative desulphurization of diferent metamorphism degrees coal”, “11th Students' Science conference”, 03-06 October 2013-Bedlewo.

179. Serhiy Pyshyev. Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen / Serhiy Pyshyev, Volodymyr Gunka, Yuriy Grytsenko, Maria Shved, Victoria Kochubei // International Journal of Pavement Research & Technology – 2017, Vol. 10 Issue 4. – pp. 289-296.

180. Пиш'єв С.В. Перетворення органічної частини бурого вугілля в процесі його оксидаційного знесірчування. Повідомлення 2. Дериватографічні дослідження / Пиш'єв С.В., Гунька В.М., Кочубей В.В., Присяжний Ю.В., Швед М.Є.// УглеХимический журнал. – Харків. – 2013. – № 1-2. – С. 29-33.

181. Швед М. Смола процесу оксидаційного знесірчення вугілля – пластифікатор бітумів, модифікованих полімерами / М. Швед, С. Пиш'єв, Ю. Присяжний, Ю. Гриценко // Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС 2016), зб. тез. доп. IX Укр. наук. конф. 29-30 березня 2016 р., Вінниця, 2016 – С. 207.

182. Швед М. Використання смоли оксидаційного очищення бурого вугілля в якості компоненту нафтових палив // М. Швед, С. Пиш'єв, Ю.

Присяжний, М. Тимчук, Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : зб. тез доп. VIII Міжнар. наук.-техн. конф., 16-21 травня 2016 р., Львів / Нац. ун-т “Львів. політехніка” – Л. : Вид-во Львів. політехніки, 2016. – С. 14.

183. Швед М. Шляхи застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, що одержується в результаті його оксидаційного знесірчення / Швед М.Є., Присяжний Ю.В., Гриценко Ю.Б., Пиш'єв С.В // VI Міжнародна науково-технічна конференція “Проблеми хімотології”. 19-23 червня 2017 р.: монографія - Київ: Центр учбової літератури – 2017 р. – С. 190-194.

184. Патент 116280 Україна, МПК (2017.01) C10C 3/00. Спосіб одержання пластифікатора для дорожніх бітумів / Швед М.Є., Пиш'єв С.В., Присяжний Ю.В., Гриценко Ю.Б.; заявник і власник патенту НУ «Львівська політехніка».– № u201612706; заяв. 13.12.2016; опубл. 10.05.2017, Бюл. №9.

185. Дубовкин Н. Ф. Справочник по углеродным топливам и их продуктам сгорания / Н. Ф. Дубовкин. – М.: Госэнергоиздат, 1962. – 228 с.

186. Стаття 243 податкового кодексу України. Ставки податку за викиди в атмосферне повітря забруднюючих речовин стаціонарними джерелами забруднення: [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://sfs.gov.ua/nk/rozdil-viii--ekologichniy-poda/>

ДОДАТКИ

Додаток А

Програма оптимізації процесу ОЗ низькометаморфізованого вугілля

```

Program PVP;
uses crt;
var
x1,x2,x3,x4,x,y,y1,y11,y12,y13,y2,y21,y22,y23,y31,y32,y33,y3,y1max,h1,h2,h3,h4,
xx1,xx2,xx3,xx4,yy1,yy2,yy3:real;
p:integer;
begin
clrscr;

p:=0;
write(' h1= ');
read(h1);

write(' h2= ');
read(h2);

write(' h3= ');
read(h3);

write(' h4= ');
read(h4);

{rite(' x5= ');
read(x5);}

x1:=400;
while x1<430 do
begin
x1:=x1+h1;
x2:=5;
while x2<50 do
begin
x2:=x2+h2;
x3:=30;
while x3<50 do
begin
x3:=x3+h3;
x4:=3;
while x4<5 do
begin
x4:=x4+h4;
y21:=0.001298*x1*x1-0.007936*x2*x2+0.004725*x3*x3-0.203869*x4*x4;
y22:=-0.020244*x1*x2-0.013733*x1*x3-
0.002929*x1*x4+0.296141*x2*x3+0.132179*x2*x4+0.156875*x3*x4;
y23:=-0.202102*x1+0.090766*x2+0.106417*x4+0.114128;
y2:=y21+y22+y23;

```

```

y11:=-0.042721*x2*x2-0.013453*x3*x3-1.04597*x4*x4;
y12:=0.171645*x2*x3+0.559559*x2*x4+0.711020*x3*x4;
y13:=-2.61128+0.369708*x1-4.23107*x2-4.79155*x3-11.1441*x4;
y1:=y11+y12+y13;

```

```

y31:=0.111027+0.002395*x1*x1-0.014426*x2*x2+0.006024*x3*x3-0.307674*x4*x4;
y32:=-0.029509*x1*x2-0.021324*x1*x3-0.006784*x1*x4+0.163834*x2*x4+0.216834*x3*x4;
y33:=0.462636*x2*x3-0.432638*x1+0.090191*x2+0.113302*x4;
y3:=y31+y32+y33;

```

```

if p=0 then
  begin
    if(y2>=0.25)and(y2<=4) then begin
      {if(y1>=95)and(y3<=22.6) then
        begin}
      if{(y1>=70)and}(y3<=22.6) then
        begin
          y1max:=y1; p:=1;
          xx1:=x1;
          xx2:=x2;
          xx3:=x3;
          xx4:=x4;

          yy1:=y1;
          yy2:=y2;
          yy3:=y3;

          writeln(' y max ');
        end; end;
    end;

```

```

if p=1 then
  begin
    if(y2>0.25)and(y2<=4) then begin
      if{(y1>=95)and}(y3<=22.6) then
        begin
          if y1max<y1 then
            begin
              write(' q_');
              y1max:=y1;
              xx1:=x1;
              xx2:=x2;
              xx3:=x3;
              xx4:=x4;

              yy1:=y1;
              yy2:=y2;
              yy3:=y3;

            end; end;

```

```
end;
end;
    end;
end;
end;

writeln;
writeln(' X1 = ',xx1:5:5);
writeln(' X2 = ',xx2:5:5);
writeln(' X3 = ',xx3:5:5);
writeln(' X4 = ',xx4:5:5);
{writeln(' X5 = ',xx5:5:5);}
writeln(' Y2 = ',yy2:5:5);
writeln(' Y3 = ',yy3:5:5);

writeln(' Y1max = ',y1max:5:5);

write (' End');

readkey;

end.
```

Додаток Б

Патент



Додаток В

Технічні Умови

Національний університет «Львівська політехніка»

ДКПІ 05.10.10

УКНД 73.040

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»



2014 р.

**Компонент сировини для виробництва пилловугільного палива,
що одержується з низькометаморфізованого
високосірчистого кам'яного вугілля**

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

ТУ У 05.1-02071010-165:2014

(Уведено вперше)

Дата надання чинності: 2015. 10.02
Чинні на дослідну партію об'ємом
1000 тонн

Підпис і дата	
Інв.№ дубл.	
Зам. інв.№	
Підпис і дата	10.02.15
165	

ПОГОДЖЕНО

Директор Державного підприємства
«Український державний науково-
дослідний вуглехімічний інститут
(УХІН)»
лист № 02/161 від 05.02.2015 р.

РОЗРОБЛЕНО

Професор кафедри ХТНГ
НУ «Львівська політехніка», д. т. н.
[Signature] С.В. Пиш'єв
«22» 12 2014 р.

Асистент кафедри ХТНГ, к. т. н.
[Signature] В.М. Гунька
«22» 12 2014 р.

Асистент кафедри ХТНГ, к. т. н.
[Signature] Ю.В. Присяжний
«22» 12 2014 р.

Аспірант кафедри ХТНГ
[Signature] М.Є. Швед
«22» 12 2014 р.

Додаток Г

Акт впровадження в навчальний процес

ЗАТВЕРДЖУЮ



Проректор з науково-педагогічної роботи
 Національного університету

«Львівська політехніка»

доц. Давидчак О.Р.

« 14 » 09 2017 р.

АКТ

впровадження в навчальний процес результатів дисертаційної роботи
 Швед Марії Євгенівни «Одержання та застосування продуктів
 оксидаційного очищення кам'яного та бурого вугілля»

Комісія у складі: голови науково-технічної ради Інституту хімії та хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюка В.М., завідувача кафедрою хімічної технології переробки нафти і газу д.х.н., проф. Братичака М.М., асистента кафедри хімічної переробки нафти і газу к.т.н. Гуньки В.М. склала акт проте, що результати дисертаційної роботи Швед М.Є на тему: «Одержання та застосування продуктів оксидаційного очищення кам'яного та бурого вугілля», що подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів, а саме – розроблення умов для одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з низькометаморфізованого вугілля використовуються і впровадженні в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки нафти і газу для студентів спеціальності 161 «хімічні технології та інженерія» (спеціалізація «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів») в теоретичних заняттях з дисципліни «Сучасні технології переробки горючих копалин» (відповідно до робочої програми: тема №16 «Нетрадиційні й малотоннажні нові методи переробки вугілля: виробництво енерговідновлювачів та вуглеграфітових матеріалів, нанотехнології, методи зменшення шкідливих викидів у довкілля»). Загальний обсяг вищевказаної дисципліни – 96 год., у т.ч. лекційні заняття – 48 год.

Використання результатів дисертаційної роботи Швед М.Є. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова науково-методичної ради ІХХТ

Члени комісії

Атаманюк В.М.

Братичак М.М.

Гунька В.М.

Додаток Д

Акт випробування бітумної композиції

“Затверджую”

Нагаєвник
Миколи Бродівської
 ФЕД
М. С. Рудий

АКТ

випробування бітумної композиції

На нашому підприємстві згідно методик, які були надані авторським колективом кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету “Львівська політехніка” (проф. Пиш'єв С.В., аспірант Швед М.Є.), було одержано бітумну композицію, що складається з бітуму марки БНД 60/90, модифікатора (інден-кумаронової смоли) та пластифікатора (смоли розкладу органічної маси бурого вугілля). Склад і умови приготування подано в табл. 1; характеристик отриманої бітумної композиції – в табл. 2.

Таблиця 1

Склад і умови одержання бітумної композиції

Температура змішування, °С	Тривалість змішування, хв.	Кількість бітуму, % мас.	Кількість ІКС, % мас.	Кількість смоли розкладу, % мас.
110	60	84	7	9

Таблиця 2

Характеристики модифікованого бітуму

Назва показника	Норми згідно ДСТУ Б В.2.7-135:2007 для марки БМП 60/90-52	Норми згідно ТУ У 19.2-02071010-166:2015	Фактичне значення
1 Однорідність	однорідний	однорідний	однорідний
2 Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С, 0,1 мм	61-90	61-90	63
3 Температура розм'якше-ності за кільцем і кулею, °С	≥ 52	≥ 52	54
4 Розтяжність (дуктильність), см за температури 25 °С	≥ 25	≥ 25	27
5 Адгезія низькотемпературна, %	-	≥ 75	100

Одержаний зразок модифікованого бітуму відповідає вимогам ТУ У 19.2-02071010-166:2015 а також ДСТУ Б В.2.7-135:2007, тому може використовуватись у дорожньому будівництві.

Підпис виконавця

*Монча**Мончаківський М. С.*

Додаток Е
Сертифікат

CERTIFICATE No. 0005 

_____ is for
Маріє Убег, who won the
Scientific-Technical Union of Chemmotologists Awards' 2017
in nomination
„The Best Young Scientist“

Head of the Scientific-Technical
Union of Chemmotologist,
Head of the Awards board  **Sergii Boichenko**

The Prime Partner of the Awards
“Fuel-Alternative Technologies” Ltd,
Director  **Andrii Pushak**

Ukraine 2017

Додаток Є

**Список опублікованих наукових праць за темою дисертації та
апробація результатів дисертації**

Список опублікованих наукових праць за темою дисертації:

1. Пиш'єв С.В. Перетворення органічної частини бурого вугілля в процесі його оксидаційного знесірчування. Повідомлення 2. Дериватографічні дослідження / С.В. Пиш'єв., В.М. Гунька, В.В. Кочубей., Ю.В. Присяжний., М.Є. Швед // УглеХимический журнал. – 2013. – № 1-2. – С. 29-33. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень по знесірченні бурого вугілля).*
2. Пиш'єв С.В. Одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з високосірчистого низько- та середньометаморфізованого кам'яного вугілля / С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний, М.Є. Швед // УглеХимический журнал. – 2015. – № 6. – С. 10-16. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних дослідження та їх обробці).*
3. Пиш'єв С. В. Встановлення областей перебігу реакцій перетворення сірки під час оксидаційного знесірчення низькометаморфізованого вугілля / С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний, М.Є. Швед // Технологічний аудит і резерви виробництва – 2016 – №3 – С. 48-53. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробці та узагальненні).*
4. Швед М.Є. Вплив температури на процес одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з високосірчистого низькометаморфізовано вугілля / М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний // УглеХимический журнал – 2017. – №2. – С. 16-21. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні та підготовленні матеріалів до друку).*

5. Mariia Shved. Effect of oxidant relative flow rate on obtaining raw material for pulverized coal production from high-sulfuric low grade coal / Shved Mariia, Pyshyev Serhiy, Prysiazhnyi Yuriy // Chemistry & Chemical Technology – 2017. – Vol. 11. – № 2. – pp. 236-241. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень по знесірченні низьметаморфізованого кам'яного вугілля та їх обробці та узагальненні).*

6. Serhiy Pyshyev. Oil and gas processing products to obtain polymers modified bitumen / Serhiy Pyshyev, Volodymyr Gunka, Yuriy Grytsenko, Maria Shved, Victoria Kochubei // International Journal of Pavement Research & Technology – 2017, Vol. 10 Issue 4. – pp. 289-296. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень пов'язаних з одержанням пластифікатора для БМП).*

7. Швед М.Є. Патент 116280 Україна, МПК (2017.01) C10C 3/00. Спосіб одержання пластифікатора для дорожніх бітумів / Швед М.Є., Пиш'єв С.В., Присяжний Ю.В., Гриценко Ю.Б.; заявник і власник патенту НУ «Львівська політехніка». – № u201612706; заяв. 13.12.2016; опубл. 10.05.2017, Бюл. №9. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних, їх обробці та підготовленні матеріалів до публікації).*

8. Пиш'єв С.В., “Оксидаційне знесірчення кам'яного вугілля з метою отримання сировини для виробництва пиловугільного палива ./ Пиш'єв С.В., Гунька В.М., Присяжний Ю.В., Швед М.Є //Розвиток наукових досліджень – 2012: зб. наук. праць по матеріалах VIII Міжнар. наук.-практ. конф 19-21 листопада 2012 р. – С. 63-65. *(Особистий внесок здобувача полягає в проведенні технічного аналізу вихідної сировини і знесірченого вугілля).*

9. Shved Marija. The study of oxidative desulphurization of diferent metamorphism degrees coal // Shved M. //11th Students' Science conference”, 03-06 October 2013-Bedlewo: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej – 2013, pp. 419-424. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні).*

10. Присяжний Ю. Матеріальний баланс оксидаційного знесірчування кам'яного вугілля марки “ДГ” / Юрій Присяжний, Марія Швед // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості : зб. тез доп. VII Міжнар. наук.-техн. конф., 19-24 травня 2014 р., Львів / Нац. ун-т “Львів. політехніка” – Л.: Вид-во Львів. політехніки, 2014. – С. 98. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні хроматографічного аналізу газів знесірчення).*

11. Швед М. Застосування побічних продуктів оксидаційного знесірчення вугілля / М. Швед, С. Пиш'єв // 72-а студентська науково-технічна конференція, жовтень 2014 : збірник тез, Нац. ун-т “Львів. політехніка” – Л.: Вид-во Львів. політехніки, 2014 – С. 275-276. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні).*

12. Швед М. Одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з низькометаморфізованого вугілля / М. Швед, С. Пиш'єв, Ю. Присяжний, В. Гунька // Хімія та сучасні технології: зб. тез. доп. VII Міжнар. наук.-техн. конф., 27-29 квітня 2015 р., Дніпропетровськ, 2015 – С. 132 - 133. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень пов'язаних із оксидаційним очищенням низькометаморфізованого кам'яного вугілля)*

13. Швед М. Кінетичні закономірності процесу одержання сировини для виробництва пиловугільного палива із низькометаморфізованого кам'яного вугілля / М. Швед, С. Пиш'єв, Ю. Присяжний // Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин: мат. II Міжнар. наук. конф., 5-7 листопада 2015 р., Львів, 2015 –С. 94. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні).*

14. Швед М. Смола процесу оксидаційного знесірчення вугілля – пластифікатор бітумів, модифікованих полімерами / М. Швед, С. Пиш'єв, Ю. Присяжний, Ю. Гриценко // Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС 2016), зб.

тез. доп. IX Укр. наук. конф. 29-30 березня 2016 р., Вінниця, 2016 – С. 207. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень пов'язаних із оксидаційним знесірченням бурого вугілля).*

15. Швед М. Використання смоли оксидаційного очищення бурого вугілля в якості компоненту нафтових палив // М. Швед, С. Пиш'єв, Ю. Присяжний, М. Тимчук // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: зб. тез доп. VIII Міжнар. наук.-техн. конф., 16-21 травня 2016 р., Львів / Нац. ун-т “Львів. політехніка” – Л.: Вид-во Львів. політехніки, 2016. – С. 141. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні).*

16. Швед М. Шляхи застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, що одержується в результаті його оксидаційного знесірчення // Швед М.Є., Присяжний Ю.В., Гриценко Ю.Б., Пиш'єв С.В // VI Міжнародна науково-технічна конференція “Проблеми хімотології”. 19-23 червня 2017 р.: монографія - Київ: Центр учбової літератури – 2017 р. – С. 190-194. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні).*

Апробація результатів дисертації: VIII Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень» (м. Полтава, Україна, 2012 р., заочна форма участі); 11th Students' Science conference” (Bedlewo, Poland, 2013 р., очна форма участі); VII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості» (Львів, Україна, 2014р., очна форма участі); 72 студентська науково-технічна конференції (м. Львів, Україна, 2014 р., очна форма участі); VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, Україна, 2015р., заочна форма участі); II Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (м. Львів, Україна, 2015 р., очна форма участі); IX Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення –

2016» (м. Вінниця, Україна, 2016 р., заочна форма участі); VIII науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості» (Львів, Україна, 2016 р., очна форма участі); VI Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми хімотології» (с. Волосянка, Україна, 2017р., очна форма участі).