

КРИВОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

**Чернов Євгеній Валерійович**

група ТЕП – 23м

УДК: 662.6

**ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ  
ТЕРМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ТВЕРДОГО ПАЛИВА**

Спеціальність 144 Теплоенергетика

Кваліфікаційна робота магістра

Керівник:

PhD

Крадожон С.О.

Кривий Ріг

2024

КРИВОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет електротехнічний  
Кафедра теплоенергетики  
Спеціальність 144 Теплоенергетика

ЗАТВЕРДЖУЮ:  
Завідувач кафедри теплоенергетики  
\_\_\_\_\_ Замицький О.В.  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**ЗАВДАННЯ**  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА  
Чернов Євгеній Валерійович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ПІДВИЩЕННЯ  
ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕРМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ТВЕРДОГО ПАЛИВА.

Затверджена наказом по університету від « 05 » 07 2024р. №604с

2. Термін здачі студентом закінченої роботи \_\_\_\_ грудень \_\_\_\_\_

3. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити)

Вступ

Розділ 1. Аналіз виробничого процесу на промислових підприємствах з переробки твердого палива.

Розділ 2. Фізико-хімічні та технологічні основи процесів розкладання органічної маси твердого палива.

Розділ 3. Розробка рекомендацій по вдосконаленню процесу розкладання твердого палива та оцінка теплових ефектів утворення продуктів переробки.

Висновки

4. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

1. Схема піролізу вугілля.

2. Схема термічної переробки твердої вуглецевмісної сировини з отриманням вуглецевих сорбентів.

3. Апарат-піролізер шахтного типу.

4. Схема кінетичних процесів термічного розкладу вугілля.

5. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_ червень \_\_\_\_\_

Керівник \_\_\_\_\_  
(підпис)

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_  
(підпис)

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**  
виконання атестаційної роботи магістра

№№ пп	Назва етапів атестаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Вступ	08 серпня	виконано
2	Аналіз виробничого процесу на промислових підприємствах з переробки твердого палива	09 серпня – 20 вересня	виконано
3	Фізико-хімічні та технологічні основи процесів розкладання органічної маси твердого палива	21 вересня – 20 жовтня	виконано
4	Розробка рекомендацій по вдосконаленню процесу розкладання твердого палива та оцінка теплових ефектів утворення продуктів переробки	21 жовтня – 15 листопада	виконано
5	Висновки	26 листопада	виконано
6	Список використаних джерел	30 листопада	виконано
7	Представлення роботи на антиплагіат	1-6 грудня	виконано

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Керівник \_\_\_\_\_  
(підпис)

**Допущено до перевірки на академічну доброчесність.**

Керівник \_\_\_\_\_  
(підпис)

Завідувач кафедри \_\_\_\_\_  
(підпис)

### Анотація

На сьогоднішній день існують різні схеми комплексної енерготехнологічної переробки твердого палива, різноманітність яких зумовлена видом застосовуваного палива та його технічними характеристиками, а також цільовим використанням кінцевих продуктів споживачами. Технологічний розвиток і перехід до раціонального та екологічно відповідального використання енергетичних ресурсів, включає впровадження та використання технологічних схем переробки твердих палив, заснованих на процесах піролізу, гідропіролізу, гідроочищення, спалювання в киплячому шарі та плазмотермальної переробки.

Для створення ефективних технологічних схем і виробництв з точки зору енергозбереження і раціонального використання ресурсів, а також комплексного використання отриманих продуктів переробки твердого палива, необхідно дослідження структури органічної маси твердих палив, діапазону температур, стадій розкладу сполук, що складають органічну масу твердого палива, та оцінка впливу тих чи інших проміжних речовин на кінцевий якісний і кількісний склад отриманих продуктів. Дослідження фізико-хімічних основ термічного розкладу твердих палив дозволить створити методику розрахунку технологічних схем, які реалізують ці процеси, і підвищити енергоефективність переробки твердих палив.

Ключові слова: енергоефективність, піроліз, тверде паливо.

## ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1	10
Аналіз виробничого процесу на промислових підприємствах з переробки твердого палива	
1.1 Огляд існуючих технологій термічної переробки твердих органічних палив та оцінка енергетичних витрат на виробництво основних продуктів	10
1.2 Характеристики твердих палив як сировини для виробництва енергії та хімічних продуктів	26
Висновки до розділу 1	37
РОЗДІЛ 2	39
Фізико-хімічні та технологічні основи процесів розкладання органічної маси твердого палива	
2.1 Існуючі методи розрахунку термодинамічних функцій сполук органічної маси твердого палива	40
2.2 Виявлення структури вихідних сполук і продуктів розкладання органічної маси твердого палива	43
2.3 Напрямки реакцій розкладання органічної маси твердого палива	46
2.4 Фізико-хімічні та теплові процеси, що відбуваються в апараті-піролізері	49
Висновки до розділу 2	54
РОЗДІЛ 3	55
Розробка рекомендацій по вдосконаленню процесу розкладання твердого палива та оцінка теплових ефектів утворення продуктів переробки	
3.1 Розрахунок термодинамічних параметрів процесу розкладання твердого палива та оцінка теплових ефектів	55

утворення продуктів переробки	
3.2 Вибір методу підвищення ефективності процесу термічної переробки	65
3.3 Дослідження способу та технологічної схеми енерготехнологічної переробки твердого палива	67
Висновки до розділу 3	69
ВИСНОВКИ	70
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	72

## ВСТУП

### **Актуальність теми.**

На сьогоднішній день існують різні схеми комплексної енерготехнологічної переробки твердого палива, різноманітність яких зумовлена видом застосовуваного палива та його технічними характеристиками, а також цільовим використанням кінцевих продуктів споживачами. Технологічний розвиток і перехід до раціонального та екологічно відповідального використання енергетичних ресурсів, включає впровадження та використання технологічних схем переробки твердих палив, заснованих на процесах піролізу, гідропіролізу, гідроочищення, спалювання в киплячому шарі та плазмотермальної переробки.

Для створення ефективних технологічних схем і виробництв з точки зору енергозбереження і раціонального використання ресурсів, а також комплексного використання отриманих продуктів переробки твердого палива, необхідно дослідження структури органічної маси твердих палив, діапазону температур, стадій розкладу сполук, що складають органічну масу твердого палива, та оцінка впливу тих чи інших проміжних речовин на кінцевий якісний і кількісний склад отриманих продуктів. Дослідження фізико-хімічних основ термічного розкладу твердих палив дозволить створити методіку розрахунку технологічних схем, які реалізують ці процеси, і підвищити енергоефективність переробки твердих палив.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота магістра відповідає напряму наукових досліджень кафедри теплоенергетики Криворізького національного університету і виконана за пріоритетним напрямком Міністерства освіти і науки України та відповідає Закону України №74/94-ВР від 01.07.1994 р. (Закон України «Про енергозбереження»).

**Мета і завдання дослідження.** Дослідження наукових основ збереження енергетичних ресурсів для технологічного процесу термічної переробки твердого палива та дослідження технологічної схеми комплексної

переробки твердого органічного палива з метою економії енергетичних ресурсів і покращення якості отримуваних хімічних продуктів.

Для досягнення вказаної мети в роботі вирішувалися наступні завдання:

1. Аналіз існуючих технологій термічної переробки твердих органічних палив та оцінка енергетичних витрат на виробництво основних продуктів.

2. Удосконалення апарата-піролізера, призначеного для термічної переробки твердого палива;

3. Створення методики оцінки ефективності технологічних схем комплексної переробки твердих палив на основі визначення термодинамічних і кінетичних параметрів сполук, що моделюють молекулярну структуру твердих палив.

**Об'єкт дослідження.** Теплотехнічні процеси, що протікають при термічній переробці твердого палива.

**Предмет дослідження.** Параметри теплотехнічних процесів, що протікають при термічній переробці твердого палива.

**Методи дослідження.** В роботі використовувалися методи: аналітичні та методи математичної статистики.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Отримали подальший розвиток закономірності теплотехнічних процесів, що протікають при термічній переробці твердого палива.

**Достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій** підтверджується коректністю вирішуваних теоретичних завдань; використанням реальних вихідних даних, що взяті з діючих вітчизняних підприємств; обґрунтованістю прийнятих допущень, аналізом відповідно до завдань досліджень.

**Наукове значення роботи.** Закономірності теплотехнічних процесів, що протікають при термічній переробці твердого палива.

**Практичне значення отриманих результатів.** Розроблено рекомендації щодо використання отриманих термодинамічних і кінетичних



параметрів процесів розкладу твердих палив при проектуванні апаратів для термічного розкладу твердих палив та технологічних схем на їх основі.

**Структура роботи.** Дипломна робота магістра складається із вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел із 59 найменувань. Загальний обсяг дипломної роботи становить 75 сторінок, 13 рисунків, 6 таблиць.

## РОЗДІЛ 1

### АНАЛІЗ ВИРОБНИЧОГО ПРОЦЕСУ НА ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВАХ З ПЕРЕРОБКИ ТВЕРДИХ ПАЛИВА

#### 1.1 Огляд існуючих технологій термічної переробки твердих органічних палив та оцінка енергетичних витрат на виробництво основних продуктів

Переробка твердих органічних палив здійснюється під впливом температури та хімічних реагентів і умовно поділяється на термічну та термохімічну.

Термічні методи переробки твердих горючих копалин пов'язані з впливом високих температур без доступу повітря або з використанням реагентів, але основним у цьому випадку є саме температурний вплив. До цих методів належать:

- а) коксування (утворюються кокс, газ, кам'яновугільна смола, що містить ароматичні сполуки, феноли, піридин);
- б) напівкоксування (напівкокс, первинна смола, газовий бензин, газ);
- в) окусування (побутове паливо, рудо-паливні брикети);
- г) енергетична переробка (тверде паливо та водень, первинна смола, теплова та електрична енергія);
- д) газифікація (синтез-газ, побутовий газ);
- е) графітація та виробництво технічного вуглецю (вуглеграфітові матеріали, сажа).

Основою технологічних процесів коксування та напівкоксування є піроліз - процес термічного розкладу палива за відсутності окислювача. Останнім часом під «піролізом» також розуміють процеси з використанням додаткових реагентів (гідропіроліз, окислювальний піроліз). Під термічною переробкою часто розуміють також газифікацію вугілля, хоча при цьому використовуються додаткові реагенти, найчастіше окислювачі, а іноді водень або метан [1].

Термохімічні методи переробки твердих горючих копалин передбачають застосування різних реагентів або розчинників при високій температурі, але останній фактор має підлеглу роль. До них належать:

а) відновлювальні процеси: термопластифікація, гідрогенізація, термічне розчинення, екстракція, виробництво адсорбентів (отримуються зв'язуючі для пластмас, плівкоутворюючі; синтетичне рідке паливо; масла; феноли, ароматичні сполуки, горний віск, адсорбенти, вуглепластики);

б) окислювальні процеси: окислення киснем, озоном, галогенами, кислотами (бензол-карбонові кислоти, органічні кислоти жирного ряду, плівкоутворюючі та іонообмінні матеріали);

в) гідроліз лугами твердих горючих копалин низької стадії зрілості (гумінові кислоти, складні добрива) [2].

Далі розглянемо фізико-хімічні основи процесів розкладу різних видів твердого палива.

### **1.1.1 Піроліз**

Піроліз, або пірогенізація — застосовувані в технології методи переробки органічних речовин, головним чином різних видів палива, при їх нагріванні без доступу окислювача (повітря, кисню) до температури 450-1800°C. Щодо твердого палива, замість загального терміну піроліз, більш застосовні спеціальні поняття: «суха перегонка», «напівкоксування», «коксування» тощо [3].

Процес піролізу є однією з найважливіших стадій у таких сучасних методах термічної переробки, як спалювання, газифікація, пряме перетворення теплової енергії в електричну та інші. Проте даних про механізм піролізу вугілля в процесі коксування дуже мало, що створює потребу вивчення таких факторів, як кінетика (часовий фактор), градієнти температур і тиску, а також вивчення піролізу модельних речовин, що входять до складу органічної маси палива [4].

Зміна швидкості нагріву може впливати на глибину фізико-хімічних змін органічної частини палива, а, отже, і на кількість та якість отримуваних

продуктів. Розрізняють два температурні режими нагріву палива для здійснення його піролізу:

- повільний нагрів, при якому задана температура досягається за десятки хвилин;
- швидкий нагрів, при якому паливо нагрівається до заданої температури за частки секунди.

При швидкому нагріві збільшується загальний вихід летючих речовин і значно змінюється склад газоподібних і рідких продуктів розкладу. У газі піролізу різко збільшується частка вуглеводнів неграничного ряду (групи етилену), які є найбільш цінною сировиною для хімічної промисловості, зокрема для виробництва пластикових матеріалів та синтетичних матеріалів. Іншою особливістю швидкого нагріву є виділення на першому етапі впродовж 0,1-1 с переважно малоцінних кисневмісних компонентів летючих речовин ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), що дозволяє розділити в часі і просторі процес нагріву палива до заданої температури та початок процесу утворення і виділення цінної частини летючих речовин [3].

Вплив тиску при піролізі в основному проявляється на протіканні вторинних реакцій, що відбуваються в газопаровій фазі летючих речовин. З підвищенням тиску посилюються реакції полімеризації та конденсації, оскільки вони призводять до зменшення кількості молекул газоподібних речовин, що утворюються в реакційній зоні. Зі збільшенням часу перебування парогазових продуктів у зоні реакції відбувається більш глибоке перетворення смолопродуктів і зменшується їх вихід при одночасному збільшенні виходу напівкоксу та газу піролізу.

Вплив складу середовища, в якому здійснюється процес піролізу, також позначається на виході та якості утворюваних продуктів. Так, піроліз торфу та бурого вугілля в атмосфері водню призводить до збільшення виходу смолопродуктів на 10-20% порівняно з атмосферою азоту. Піроліз у середовищі водяної пари призводить до зменшення виходу коксу та збільшення виходу газу піролізу, що обумовлено хімічним реагуванням

водяної пари з коксом при температурах вище  $700^{\circ}\text{C}$ . Обмежене присутність кисню ( $\alpha=0,1-0,2$ ) в процесі так званого окислювального піролізу змінює фракційний склад смолопродуктів і збільшує вихід газу при зменшенні виходу твердого залишку [3].

Різний вплив швидкостей нагріву, тиску, температури на вихід продуктів піролізу твердого палива, а також поведінка модельних сполук при їх піролізі вивчено більш детально в роботах [5, 6, 7].

Не менш важливе значення мають способи попередньої обробки вугілля при піролізі.

Так, наприклад, в роботі [8] були вивчені ефекти різних добавок на основі Са для видалення сірки з вугілля під час піролізу до  $900^{\circ}\text{C}$  в реакторі з нерухомим шаром. Було встановлено, що  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і  $\text{CaO}$  є дуже ефективними для захоплення газів, що містять сірку. Вихід смоли та вміст сірки в смолі зменшились при додаванні добавок на основі Са. Ефект  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  був кращим у порівнянні з використанням  $\text{CaO}$  через його вищу реакційну здатність, але  $\text{CaCO}_3$  був малоефективним через вищу температуру розкладу ( $900^{\circ}\text{C}$ ), ніж пік температури ( $400-500^{\circ}\text{C}$ ) виходу газів, що містять сірку. Також була виявлена висока ефективність зв'язування сірки з  $\text{CaO}$ , підготовленим методом просочування та надзвукової обробки через більшу дисперсність вугляних часток порівняно з простою механічною сумішшю. Результати рентгенівської дифракції показали, що сірка, зв'язана добавками на основі Са під час піролізу, перетворилась у  $\text{CaS}$ .  $\text{FeS}$ , який було виявлено в продуктах піролізу деревного вугілля без добавок, не спостерігався при розкладі деревного вугілля з добавками, що вказує на реакцію  $\text{CaO}$  та  $\text{FeS}$  в твердому стані. Було відзначено, що при спалюванні деревних вугіллів з добавками кальцію в реакторі з нерухомим шаром виділяється менше  $\text{SO}_2$ , ніж при спалюванні сирого вугілля з тими ж добавками. При цьому ефективність загальної десульфуризації може досягати приблизно 85 %.

Вплив попередньої термічної обробки в гелії на піроліз бурого вугілля, що видобувається в Китаї на родовищі Lou Yang, був вивчений у

роботі [9]. Для дослідження ефектів теплової переробки в інертному газі та поведінки бурого вугілля Loy Yang у процесі подальшого швидкого піролізу використовувався реактор з проволочною сіткою та поетапним нагріванням/охолодженням, що сприяло зменшенню вторинних реакцій летючих речовин. Результати вказують, що присутність незначної кількості вологи в бурому вугіллі має незначний вплив на утворення смоли та виходу твердих речовин (залишку) при піролізі бурого вугілля при швидкості нагріву  $1000 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . У той час як водневі зв'язки між вологістю та кисневмісними групами в бурому вугіллі мають незначний вплив на його розкладання при піролізі, водневі зв'язки в кисневмісних групах викликають реакції, в результаті яких зменшується вихід смоли. Попередній нагрів бурого вугілля при температурі  $>250^\circ\text{C}$  призводить до зменшення смоли та збільшення виходу деревного вугілля. Однак характеристика смол за результатами спектроскопічного аналізу вказує, що суттєве зменшення вивільнення великих ароматичних кільцевих систем спостерігається лише після попереднього нагріву при температурі  $>380^\circ\text{C}$  протягом 30 хв. Присутність катіонів (наприклад,  $\text{Ca}^{2+}$ ) в бурому вугіллі має тенденцію стабілізувати карбоксильні групи, і лише попередній підігрів при температурі  $>350^\circ\text{C}$  призводить до змін у формуванні продуктів піролізу на наступній стадії піролізу при швидкості нагріву  $1000 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ці результати можуть бути пояснені формуванням поперечних зв'язків, що включають периферійні групи при низьких температурах попереднього нагріву та формуванням поперечних зв'язків, що включають ароматичні кільцеві системи при підвищенні температури.

У роботі [10] проведено експериментальне дослідження термоконтактного піролізу кам'яних та бурих вугілля в киплячому шарі в діапазоні температур 1073-1253 К, з тиском у реакторі 0,1-2,0 МПа та розмірами вугільних часток 0,63-2,5 мм в інертному середовищі. Експерименти з дослідження закономірностей піролізу вугілля в киплячому шарі проводились на лабораторній установці (рис. 1.1), де умови киплячого

шару моделювались введенням холодних дискретних навісок вугілля в попередньо нагрітий і псевдозріджений потоком газу-носія шар інертного матеріалу. Виділені в результаті термічної деструкції вугілля летючі речовини потоком газу-носія виводяться вгору, проходять через барботер, конденсатозбірник, фільтр тонкого очищення і далі потрапляють на вхід мас-спектрометра MX-1215, який підключений через аналого-цифровий перетворювач до ПЕОМ, де отримана інформація обробляється за спеціальними методиками. Аналіз газових продуктів на виході з реактора здійснюється мас-спектрометром по компонентам  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ .

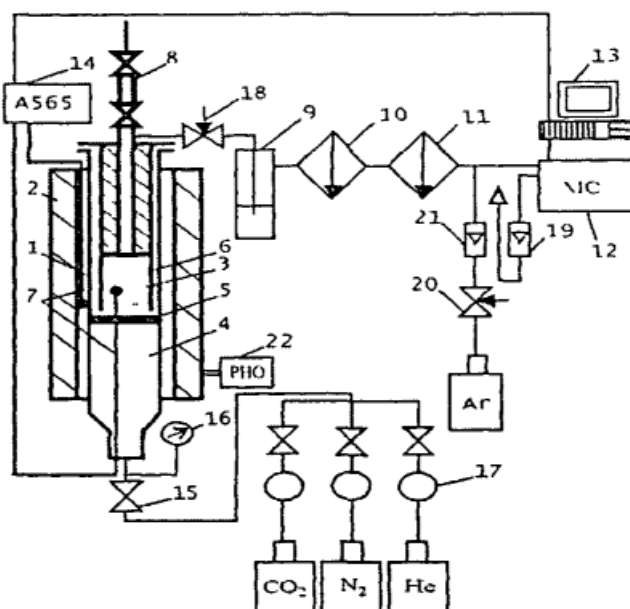


Рис. 1.1. Принципова схема установки

1 - сталевий реактор; 2 - трубчаста піч; 3 - шар інерту; 4 - засипка оксиду магнію; 5 - перфорована решітка; 6 - кварцева вставка; 7 - термопар; 8 - шлюзова камера; 9 - барботер; 10 - конденсатозбірник; 11 - фільтр; 12 - мас-спектрометр; 13 - ПЕОМ; 14 - цифровий мілівольтметр; 15 - запірний вентиль; 16 - манометр; 17 - редуктори; 18 - регулятор витрати газу-носія; 19 - ротаметричний витратомір газу-носія; 20 - регулятор витрати газу-трасера; 21 - витратомір газу-трасера; 22 - регулятор напруги.

В результаті встановлено, що основна частка летючих компонентів вугілля припадає на  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , питома вихід яких зростає з температурою, і відзначено, що підвищення тиску, зміна розміру часток та

швидкості газу-носія в досліджуваному діапазоні режимних параметрів не впливають на кількісний та якісний склад піролізного газу.

Наразі в Україні розроблені схеми та пристрої для комплексного енергетехнологічного використання органічного палива, що ґрунтуються на його піролізі. При цьому паливо використовується одночасно як джерело енергії (електричної та теплової), а також як сировина для отримання цінної продукції для різних галузей промисловості: металургійної, хімічної, будівельних матеріалів та ін. Такою сировиною або субпродуктом можуть бути напівкокс, смоли, горючий газ, що містить у собі вуглеводні ненасиченого ряду (етилен та його гомологи) та інші матеріали. Базою для використання схем, заснованих на швидкому піролізі, можуть бути, перш за все, великі споживачі палива — передусім електростанції [3].

Схема комплексного використання твердого палива на базі ТЕС представлена на рис. 1.2 [3].

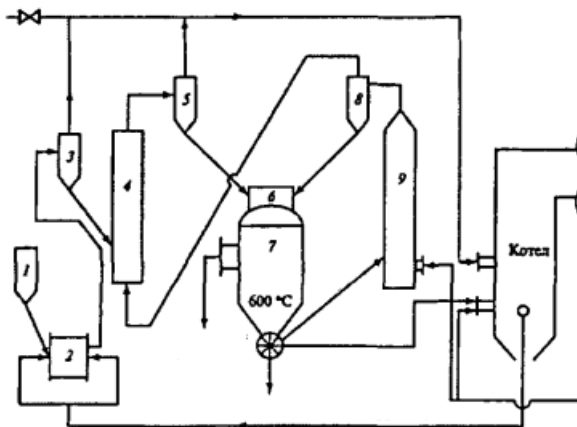


Рис. 1.2. Схема комплексного використання твердого палива на базі ТЕС в режимі його швидкого піролізу

1 - бункер сирого вугілля; 2 - млин; 3 - циклони сухого пилу; 4 - реторта нагріву пилу палива; 5 - циклони гарячого пилу; 6 - камера змішування палива з твердим теплоносієм; 7 - реактор-піролізер; 8 - циклони гарячого коксу; 9 - технологічна топка.

На рис. 1.3-1.5 зображено схеми отримання різних продуктів шляхом термічної переробки вугілля.



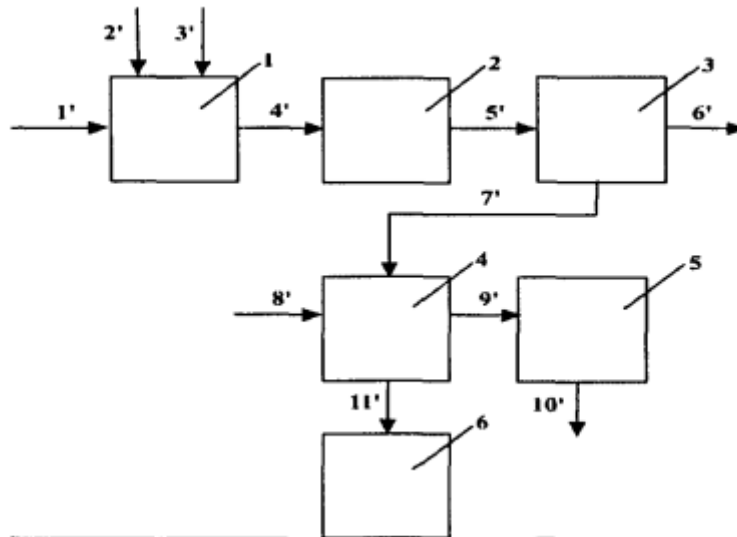


Рис. 1.3. Схема термічної переробки твердої вуглецевмісної сировини з отриманням вуглецевих сорбентів

1 - камера змішування; 2 - циклон; 3 - необігрівуючий камінь; 4 - сепаратор; 5 - циклон; 6 - активатор; 1' - пиловидне паливо; 2' - повітря; 3' - тверде вуглецевмісне сировина; 4' - пилогазова суміш; 5' - потік вуглецевмісного сировини з пиловидною частиною теплоносія; 6' - парогазова суміш; 7' - полідисперсійний напівкокс; 8' - активуючий парогазовий агент; 9' - потік пиловидного активного вугілля; 10' - активоване вугілля; 11' - велика фракція з напівкоксу

Схема отримання вуглецевих сорбентів (рис. 1.3) включає наступні процеси. У камеру змішування 1, виконану у вигляді вогнетривкої труби, подають повітряне дуття 2', пиловидне паливо і тверду вуглецевмісну сировину 3', направлеує на змішування з потоком теплоносія, отриманого згорянням пиловидного палива при коефіцієнті надлишку повітря  $< 1$  і що складається з пилогазової суміші, нагрітої до 800 - 900°C. У циклоні 2 з потоку 4' виділяють вуглецевмісну сировину разом з пиловидною частиною теплоносія 5'. Далі сировина нагрівається в камері 3 пиловидною частиною теплоносія і піддається піролізу з отриманням парогазової суміші 6' і полідисперсного напівкоксу 7'. Розділяють напівкокс за допомогою активуючого парогазового агента на велику фракцію, що подається в активатор 6, і на потік пиловидного активного вугілля, що направляєється на осадження в циклон 5 [11].

Схема отримання активного вугілля з напівкоксу (рис. 1.4) наступна.

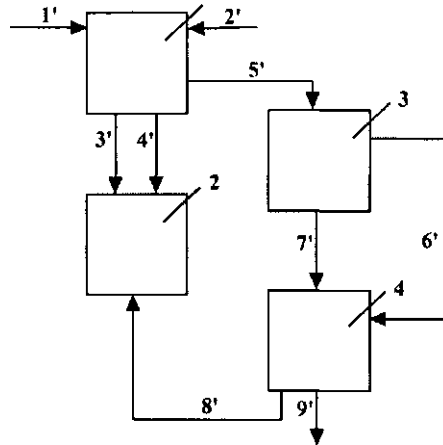


Рис. 1.4. Схема отримання активного вугілля

1 - камера нагріву; 2 - котел-утилізатор; 3 - необігрітий піролізер; 4 - активатор; 1' - вуглецевмісна сировина; 2' - газоподібний теплоносій; 3' - дрібні фракції; 4' - відпрацьовані гази; 5' - осаджені фракції; 6' - парогазова суміш; 7' - напівкокс з залишковим вмістом летючих речовин 6-12 мас. %; 8' - газ активації; 9' - готовий продукт

Сировину 1' подають в потоці несучого газу 2' протитоком до горизонтального потоку газоподібного теплоносія в камеру нагріву 1, нагрівають його до температури піролізу з одночасним відділенням дрібних фракцій 3' з відпрацьованими газами 4', поданими на спалювання в котел-утилізатор 2, осаджені фракції 5' витримують в необігрітій піролізній печі 3 до залишкового вмісту летючих речовин в отриманому напівкоксі 6-12 мас. %, з відведенням парогазової суміші в камеру спалювання активатора 4, отриманий напівкокс б' активують з отриманням готового продукту 9' і газу активації 8', який подають в котел-утилізатор 2 [12].

Схема отримання стабільного напівкоксу представлена нижче (рис. 1.5). Спочатку отримують вихідний матеріал некоксуємого вугілля 2' і сушать вугілля при температурі близько 120-260°C з видаленням вологи 4' і утворенням сухого вугілля 3'. Сухе вугілля 3' піролізує шляхом поступового нагрівання всього обсягу вугілля до температури близько 427-590°C, достатньої для випаровування і видалення летючих речовин низької фракції 5' з вугілля з утворенням напівкоксу б' і достатньої для мобілізації частини летючих речовин високої фракції в напівкоксі і часткового руйнування

мікропор у напівкоксі. При цьому вологість напівкоксу становить приблизно від 20-30 до 5-10 мас. %. Після піролізу напівкокс швидко охолоджують до температури близько  $100^{\circ}\text{C}$ , протягом приблизно 20 хв або менше, достатнього для демобілізації летючих речовин принаймні в частково зруйнованих мікропорах напівкоксу, щоб піролітично пасивувати напівкокс і отримати напівкокс 7', що має вміст летючих компонентів високої фракції близько 14-22 мас. %. Отриманий напівкокс при температурі близько  $175-200^{\circ}\text{C}$  пасивують в присутності окислювача технологічним газом 8', який має вміст кисню близько 3-21 об.%, за рахунок хемосорбції кисню. Одночасно напівкокс повторно гідратують при температурі близько  $38^{\circ}\text{C}$  і охолоджують до вологості близько 5-10 мас. % вологи (потік 10'). Повторно гідратують напівкокс з використанням як безпосереднього, так і опосередкованого контакту з потоком води 9'. Напівкокс остаточно пасивують, окислюючи його в технологічному газі 11, що має близько 3-21 об. % кисню, 4-12 мас. % вологи, при температурі близько  $18-43^{\circ}\text{C}$  з отриманням стабільного напівкоксу 12' [13].

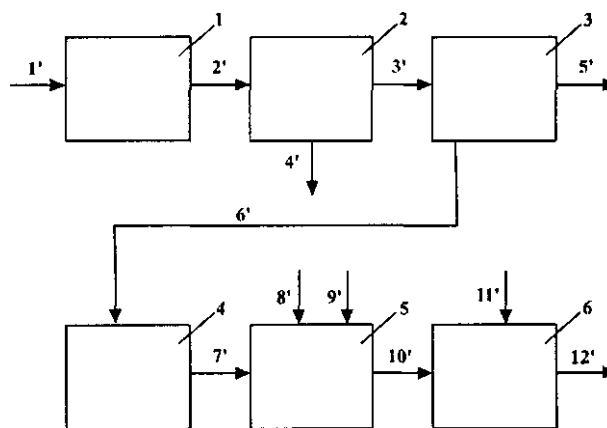


Рис. 1.5. Схема отримання стабільного напівкоксу

1 - бункер для некоксуемого вугілля, 2 - сушарка, 3 - піролізер, 4, 6 - охолоджувач, 5 - апарат для окислення та охолодження напівкоксу, Г - некоксуемне вугілля, 2' - вихідний матеріал некоксуемого вугілля, 3' - сухе вугілля, 4' - волога, 5' - летючі речовини низької фракції, 6' - напівкокс, 7' - напівкокс з частково зруйнованими мікропорами, 8', 11 - технологічний газ, 9' - струмень води, 10' - напівкокс з вмістом вологи 5-10 мас. %, 12' - стабільний напівкокс.

### 1.1.2 Гідропіроліз

Гідропіроліз — це метод термічної переробки твердого палива, який відбувається в середовищі водню або синтез-газу. Цей процес значно збільшує газовиділення, а склад утворених продуктів помітно відрізняється від продуктів звичайного піролізу. Гідропіроліз може проводитися в широкому діапазоні тисків (0,1-10,0 МПа) і температур (600-950°C) з часом реакції близько 1 хвилини, не вимагаючи використання пари або кисню високого тиску. Процес є екзотермічним, а утворений кокс містить мало горючої сірки, що дозволяє використовувати його як котельне паливо.

Склад смол, що утворюються при піролізі та гідропіролізі, відрізняється. При тиску водню 0-10,0 МПа, а також при каталізованому гідропіролізі з використанням каталістів, таких як  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  або  $\text{ZnCl}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$ , селективність утворення продуктів залежить від парціального тиску  $\text{H}_2$ . В діапазоні тиску 0,3-10,0 МПа зростає вихід фракції, що містить бензол, толуол і ксилол. У присутності каталізаторів спостерігається підвищення утворення нижчих продуктів. Кислі каталізатори та незотермічні умови підвищують ступінь конверсії вугілля.

У роботі [16] було проведено аналіз продуктів каталізованого багатоступінчастого гідропіролізу лігніту. Лігніт з додаванням 0,2%  $\text{MoS}_2$  був піролізований у середовищі  $\text{H}_2$  з використанням багатоступінчастого нагрівного методу (БНМ), який включає витримку матеріалу при піковій температурі протягом певного часу. Результати показали, що вихід смоли збільшився до 63,9% при БНМ порівняно з 51,8% у традиційному гідропіролізі, в той час як вихід газу зменшився в два рази. Це свідчить про ефективне використання водню в процесі БНМ. Розвинена поверхня пор згорілого залишку вугілля при БНМ вказує на його високу реактивність у наступних процесах конверсії, таких як газифікація та спалювання. У таблиці 1.1 представлені результати порівняння ефективності використання  $\text{H}_2$  в каталізованому багатоступінчастому нагрівному методі та гідропіролізі китайського хундіанського лігніту.

Смола, що утворюється в умовах гідропіролізу при помірному тиску, містить багато ароматичних сполук, мало парафінів та висококиплячих фенолів. Тиск впливає на склад смоли, подібно до підвищення температури. Кокс, отриманий в процесі гідропіролізу, відрізняється високою міцністю та меншою мікропористістю.

Автори [17] досліджували швидкий гідропіроліз, проведений при температурах у межах 923-1123 К і тиску  $H_2$  до 7 МПа з використанням піролізера періодичної дії з вільним падінням.

Таблиця 1.1. Порівняння ефективності використання  $H_2$  в каталізованому багатоступінчастому нагрівному методі та гідропіролізі китайського хундіанського лігніту.

	Вихід, мас.%,	
	Гідропіроліз	Багатоступеневий нагрівальний метод
Дерев'яне вугілля	14,4	9,9
Смола	51,8	63,9
Вода	14,5	14,7
Газ	15,8	7,1
$CH_4$	2,5	1,3
Смола/газ	3,3	9,0
Смола/ $CH_4$	20,7	49,2

Було показано, що велика кількість метану була вироблена внаслідок гідрогенолізу вищих вуглеводнів і гідрогазифікації деревного вугілля. Вплив температури піролізу був суттєвим в обох реакціях, в той час як тиск  $H_2$  здебільшого впливав на останню. Значна кількість реактивного вуглецю утворювалася під час гідропіролізу вугілля. Реактивний вуглець перетворювався на метан при високих температурах і високих тисках  $H_2$ , тоді як гідрогазифікація реактивного вуглецю протікала відносно повільно при низьких температурах і низьких тисках  $H_2$ , що призводило до менш повного перетворення вуглецю. Вихід метану (рис. 1.6) був низьким для піролізу в

інертній атмосфері незалежно від типу вугілля. Гідропіроліз сприяв значному збільшенню виходу метану і складав до 47 % від усіх летючих речовин, тоді як різниця втрати ваги між піролізом і гідропіролізом була незначною. Таким чином, різновиди реактивних вуглеців у згорілому залишку вугілля залежать від типу початкового вугілля.

Автори припускають, що, хоча формування великої кількості реактивного вуглецю може бути потенційно можливим, необхідний достатній час реакції, щоб перетворити весь реактивний вуглець на метан.

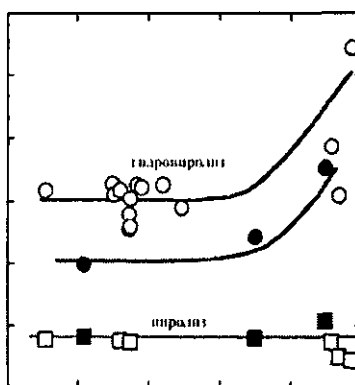


Рис. 1.6. Відношення між виходом метану та летючими речовинами під час піролізу і гідропіролізу вугілля, дані при 1073 К.

Порівняння з літературними даними вказує, що отримані результати, незважаючи на більш короткий час реакції, були вищими, ніж отримані в реакторах, де контакт вугільного зразка з  $H_2$  був недостатнім.

Значне збільшення виходу рідких продуктів спостерігається не тільки при піролізі в атмосфері водню, але й при спільному піролізі вугілля з залишками вакуумної дистиляції нафти та високомолекулярними органічними продуктами, які є донорами водню і здатні взаємодіяти з радикалами, що утворюються під час деструкції органічної маси вугілля (ОМВ). Збільшення виходу рідких продуктів на 20-30% порівняно з експериментальними результатами, отриманими в реторті, та їхнє збагачення парафіновими вуглеводнями спостерігається при термічній деструкції подрібненого твердого палива при атмосферному тиску в присутності водяної пари при 440 °С і контакті протягом 15-20 хвилин [1].

**1.1.3 Гідрогеноліз** - це процес приєднання водню під час термічної переробки з розкриттям вуглецевого циклу.

На відміну від процесу піролізу та гідропіролізу, де відбувається розрив по зв'язках С-Н при підвищених температурах (в тому числі і в присутності каталізаторів), в реакціях гідрогенолізу відбувається розрив зв'язків С-С і С-Гетероатом (сера, кисень, азот). Ці реакції використовуються при видаленні з нафтяних фракцій і рідких фракцій переробки вугілля неуглеводневих компонентів, які перешкоджають безпосередньому використанню фракцій при подальшій переробці (деактивують каталізатор) або при їх застосуванні.

У парафінах і нафтових вуглеводних термодинамічно майже рівноймовірний гідрогеноліз зв'язків С-С парафінової ланцюга на кінцях і в середині молекули [18].

Гідрогеноліз зв'язків С-S, С-О до 800 К, а в більшості випадків і до 1000 К, можливий з дуже високим утворенням сумішей газів і термодинамічно більш ймовірний, ніж гідрогеноліз С-С. У табл. 1.2 наведені дані про конверсії при гідрогенолізі, розраховані за рівнянням, що зв'язує  $K_N$  та  $x$  [18].

Для високих конверсій елементоорганічних сполук потрібно забезпечити великі (бажано  $>100$ ) співвідношення  $H_2$ : сировина. При невеликому вмісті видалюваної сполуки в оброблюваній фракції (наприклад, 1%) співвідношення  $H_2$ : фракція 1:1 дозволить забезпечити високу глибину очищення при  $K_N > 10^3$ .

Так, наприклад, гідрогеноліз тіофену та його похідних (видалення тіофенової сірки) не рекомендується проводити при температурах, що перевищують 500-600 К, оскільки термодинамічні обмеження будуть відчутними: при 800 К і  $\delta_{H_2} = 100$  конверсія не перевищує 98%.

Таблиця 1.2 Рівновага реакції конверсії при гідрогенолізі зв'язків C-S, C-O і C-N

Співвідношення $H_2$ : сировина	Константа рівноваги $K_N$	Рівноважна конверсія сировини, х, %	Співвідношення $H_2$ : сировина	Константа рівноваги $K_N$	Рівноважна конверсія сировини, х, %
1	10	75,97	10	$10^8$	99,9999...
	$10^3$	96,93	100	10	99,90
	$10^4$	99,00		$10^3$	99,9990
	$10^5$	99,90		$10^4$	99,9999...
10	10	98,91	1000	10	99,994
	$10^3$	99,990		$10^3$	99,9999
	$10^4$	99,9980			

У процесах гідроочищення спостерігається переважний гідрогеноліз зв'язків C-S, C-O, C-N порівняно з C-C зв'язками, що неодноразово намагалися пояснити різною міцністю цих зв'язків. Середні значення енергій зв'язків атомів у молекулі залежать від її будови; мінімальні значення зазначених енергій зв'язків наступні (у кДж/моль):

C-C	C-O	C-N	C-S
250	310	230	220

При термічному впливі на молекулу, коли енергія рівномірно розподіляється по всіх зв'язках, найбільш стійким є зв'язок C-O, а інші мають приблизно однакову міцність. Тому нагрівання нафтяних або кам'яновугільних рідких фракцій не призведе до видалення з них кисню, азоту, сірки, але дозволяє можливість перерозподілу гетероатомів між молекулами при розриві C-C зв'язків.

Специфіку каталізаторної дії, що ослабляє селективно лише певні зв'язки, враховує мультиплетна теорія Баландіна. При утворенні перехідного комплексу реагентів з каталізатором з'являються нові зв'язки; при цьому існуючі у «вільній» молекулі зв'язки виявляються ослабленими в різній мірі.



Принципи геометричної та енергетичної відповідності, введені Баландіним, дозволяють виявити структуру перехідного комплексу і розрахувати звичайними термодинамічними методами енергії зв'язків атомів, що входять до нього.

Так, через утворення зв'язків з нікелем у нікельвмісному каталізаторі гідроочищення енергії зв'язків у перехідному комплексі (в кДж/моль) наступні:

C-C	C-N	C-S	C-O
205	110	21	17

Нікелевий каталізатор дозволяє видаляти кисень, сірку, азот, зберігаючи вуглеводневі ланцюги. Тому розрахунок енергій зв'язку в перехідному комплексі за методикою Баландіна дозволяє на основі термодинамічних розрахунків передбачити каталізаторну активність.

Гідрогеноліз зв'язків вуглець - гетероатом з практично повним перетворенням сірко-, азото- та оксигеновмісних органічних сполук у насичені вуглеводні з одночасним утворенням легко видаляємих  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  та водяних парів є невід'ємною частиною процесу гідроочищення, який також включає гідрування неграничних вуглеводних та руйнування металлоорганічних сполук.

Гідроочищення проводять при температурі 250-415 °С, тиску 1-10 МПа, об'ємній швидкості подачі сировини 1-15 ч<sup>-1</sup>, з відношенням водневмісного газу до сировини (50-1000):1. Каталізатори зазвичай алюмокобальтмолібденові (9-15%  $\text{MoO}_3$ , 2-4%  $\text{CoO}$ ) або алюмонікельмолібденові (до 12%  $\text{NiO}$ , до 4%  $\text{CoO}$ ), носій -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , іноді з добавками цеолітів, алюмосилікатів та ін. Вміст водню у водневмісному газі до 90% за об'ємом, витрати водню 0,1-1,0% від маси сировини. Вихід рідких продуктів зазвичай досягає 96-99%, сумарний вихід вуглеводневих газів, бензину,  $\text{HS}$ ,  $\text{NH}_3$  та парів  $\text{H}_2\text{O}$  — 1-4%.

Принципова технологічна схема гідроочищення: змішування сировини з водневмісним газом та попередній підігрів суміші в

теплообміннику; нагрів суміші в трубчатій печі; власне гідроочищення в одно- або багатосекційному реакторі — сталевому циліндричному апараті (оскільки процес екзотермічний, у різні зони реактора вводять холодний водневмісний газ); охолодження отриманого гідрогенізату; відділення його від водневмісного газу, а потім від вуглеводневих газів відповідно в сепараторах високого та низького тиску з подальшою ректифікацією на цільові продукти; очищення газів від  $H_2S$ ,  $NH_3$  та водяних парів [19].

З огляду на складну будову органічної маси вугілля (ОМВ), різну реакційну здатність її фрагментів, кінцеві рідкі продукти містять багато компонентів, переважно моно- і біциклічні ароматичні та гетероциклічні сполуки з домішками парафінових і нафтових вуглеводнів, а також феноли, піридинові основи та інші речовини, які можуть бути виділені.

Рідкі продукти, вихід яких складає 50-80% від маси ОМВ (залежно від складу вугілля), з метою «облагороджування» піддаються гідроочищенню шляхом гідрування на окремій стадії при 10-30 МПа і 360-400 °С на стаціонарному алюмокобальт- або алюмонікельмолібденовому каталізаторі. Легкокиплячі фракції можуть бути використані як компоненти моторного пального, а висококиплячі — як донор водню для приготування вуглемасляної пасти. Співвідношення бензину та дизельного пального становить від 1:3 до 1:5 залежно від цілей і умов процесу.

## **1.2 Характеристики твердих палив як сировини для виробництва енергії та хімічних продуктів**

Тверде органічне паливо є сумішшю горючих речовин, основною складовою частиною яких є вуглець.

Різноманітність твердих палив, що зустрічаються в природі, зумовлює необхідність їх систематизації, при якій вони класифікуються за найбільш загальними і характерними ознаками.

Енергетичні палива належать до класу гумолітів, за винятком горючих сланців, які відносяться до класу сапропелітів. Основою формування горючих копалин класу гумолітів, зазвичай названих гумітами, були

компоненти органічного матеріалу відмерлих вищих (багатоклітинних) рослин, що протягом тривалого часу накопичувалися та трансформувалися під впливом спочатку мікробіологічних, а потім фізичних чинників. Обов'язковою умовою трансформації було своєчасне поховання рослинних залишків під шаром води та наносних відкладень, а згодом — підвищення температури в зоні формування покладів копалин, що прискорило їх вуглефікацію.

Гуміти в процесі вуглефікації проходять три основні стадії в порядку зростання їхньої хімічної зрілості: найменш зрілі належать до торф'яної стадії, після якої йде стадія бурого вугілля, далі (з підвищенням хімічного віку) – стадія кам'яного вугілля, і, нарешті, антрациту [21].

Кількісну оцінку хімічної зрілості гумітів на різних стадіях трансформації можна отримати, аналізуючи їх елементний склад і вихід летких речовин. У табл. 1.3 наведено елементний склад гумітів з урахуванням п'яти основних елементів, з яких складається органічна речовина будь-яких рослинних і тваринних організмів: вуглецю (С), водню (Н), кисню (О), азоту (N) і сірки (S).

Таблиця 1.3 Елементний склад органічної речовини гумітів за стадіями вуглефікації [21]

Гуміт	Склад органічної маси, %			
	С	Н	О	
Торф	60-65	5-6	33-38	0,5-1,5
Буре вугілля	64-78	5-6	15-25	0,5-1,5
Кам'яне вугілля	75-90	5-6	4-15	0,5-1,5
Антрацит	94-97	1-2	2-4	0,5-1,5

Трансформація гумітів на всіх її етапах супроводжується поступовим зростанням вмісту вуглецю та зменшенням вмісту кисню, при практично незмінному вмісті азоту та сірки. Вуглефікація органічної речовини супроводжується підвищенням її питомої теплоти згоряння, що визначає теплотворну здатність палива.

Розглянемо різні види твердого органічного палива в порядку зростання ступеня їхньої зрілості. За даними Міжнародного торф'яного товариства (IPS, 1995), торф'яні ресурси у світі становлять понад 400 млн гектарів, проте лише трохи більше 305 млн гектарів розробляються у країнах, що видобувають торф.

Торф як паливо та для потреб сільського господарства видобувають протягом тривалого часу у 23 країнах світу. Найбільші запаси торфу зосереджені у двох країнах: Росія — 150 млн га; та Канада — 111 млн га. Найбільшими виробниками торф'яної продукції у світі сьогодні є Фінляндія, Канада, Німеччина, Ірландія, країни Балтії та Росія.

Протягом розвитку торф'яної промисловості в різних країнах світу сформувалося та розвивається кілька напрямів використання торфу та торф'яної продукції.

Торф належить до відновлюваних ресурсів. Щорічно у світі утворюється майже 3,0 млрд м<sup>3</sup> торфу, що приблизно у 120 разів більше, ніж використовується. Обсяг видобутку торфу за останні роки скоротився приблизно вдвічі. Щодо інших країн, то видобуток торфу в цілому зріс на 10%.

Спочатку торф використовували виключно для енергетичних цілей, як паливо. Це напрямок зберігся і продовжує розвиватися до сьогодні. Другим і найбільшим напрямком є використання торфу в сільському господарстві, садівництві та тепличному господарстві. Третім напрямком є виробництво продукції переробки торфу та її використання в різних галузях.

Розвідані світові запаси антрациту становлять 28,2 млрд т, з яких у Росії — 6,7 млрд т. Основні вугільні басейни: Пенсильванський (США), Альберта (Канада), Вітбанк (ПАР); в Україні — східна частина Донецького вугільного басейну. У Росії — Кузнецький, Тунгуський, Таймирський басейни, Горлівський басейн, Східний Донбас.

Антрацит використовується в енергетиці, чорній і кольоровій металургії, а також для виробництва адсорбентів, електродів, електрокорунду, мікрофонного порошку.

### 1.2.1 Торф

Торф є сумішшю продуктів перетворення рослинних залишків і мінеральних включень різного походження. За Г.П. Стадниковим, стадія торфу характеризується наявністю хімічно незмінених або дуже мало змінених формених елементів рослин (стебла, листя, коріння, кора) в основному аморфної, іноді пластичної маси, яка є продуктом глибоких змін рослинного матеріалу.

Відмінними ознаками торфу є наявність у ньому рослинних залишків і велика зволоженість. Свіжовидобутий торф містить 85-90% вологи. Таке високе зволоження обумовлене добре розвинутою мережею капілярів у рослинних залишках і тим, що речовини торфу перебувають у стані гелів. Завдяки цьому торф'яна маса має здатність поглинати, подібно до губки, значну кількість води [25].

Рослини-торфоутворювачі містять у своєму складі: протеїн (1-30%), жири, воски, олії (1-30%), целюлозу та інкрустуючі речовини (10-50%), лігнін (10-30%). Елементний склад рослин-торфоутворювачів змінюється менш суттєво і включає: вуглець (50-53%), водень (5,5-6,5%) і азот (0,8-1,9%).

Торф складається з тих самих груп речовин, що й рослини-торфоутворювачі, але до них додається новий клас сполук — гумінові речовини. Процес накопичення гумінових речовин у торфі є найбільш характерним для торфоутворення, а перехід рослин у торф називається гумифікацією.

Початкові компоненти рослин-торфоутворювачів зазнають тим більших змін, чим вищий геологічний і хімічний вік торфу.

Група сполук, які вилучаються органічними розчинниками, отримала назву «бітумів торфу». Вони складаються з восків, парафінів, смол і містять

парафінові, терпенові та ароматичні вуглеводні, а також кисневмісні сполуки, такі як спирти, кислоти та ефіри. Їхній вміст варіюється в межах від 1,2 до 17,7%.

Вуглеводний комплекс торфу містить водорозчинні та легкогідролізовані речовини в кількості від 6,9 до 63%. До них належать різні класи органічних сполук (пентози, уронові кислоти, гексози). Целюлоза торфу належить до важкогідролізованих речовин, і її вміст змінюється від 0,2 до 20%.

Негідролізовані речовини торфу складаються зі складної суміші сполук: лігніну рослин-торфоутворювачів і речовин кутино-суберинової групи. Кількість негідролізованого залишку може досягати 26%.

Гумінові речовини є сумішшю високомолекулярних полімерів із різною молекулярною масою. Макромолекули гумінових речовин включають упорядковані конденсовані ядра та неупорядковану периферійну частину. У структурі ядер та бічних ділянок макромолекул гумінових речовин розташовані групи, здатні до дисоціації, а також кислотні та основні групи, що надають цим сполукам властивості поліелектролітів.

Гумінові сполуки мають аморфну структуру, асоціати макромолекул яких утворюються внаслідок прямої взаємодії функціональних груп, а також через молекули води та багатовалентні іони. На гумінові речовини припадає до 70% органічної частини торфу.

Таким чином, за хімічним складом торф займає проміжне положення між рослинною сировиною та твердими горючими копалинами. Чим нижчий ступінь розкладання торфу, тим більше він за властивостями наближається до рослин-торфоутворювачів [26].

На основі аналізу наявних у літературі даних можна виділити такі групи сполук, що входять до складу органічної маси торфу.

Бітуми торфу — переважно суміш восків і смол. Основну частину восків складають карбонові кислоти, в основному нормальної будови з числом атомів вуглецю  $C_4$ - $C_{28}$ . Переважають кислоти  $C_{15}H_{31}COOH$ ,

$C_{15}H_{35}COOH$ ,  $C_{19}H_{39}COOH$ ,  $C_{21}H_{43}COOH$ ,  $C_{23}H_{47}COOH$ ,  $C_{25}H_{51}COOH$ . У восках також виявлено наявність насичених вуглеводнів і оксикислот —  $C_{29}H_{58}(OH)COOH$ . Серед виділених спиртів слід зазначити спирт з формулою  $C_{27}H_{55}OH$ .

Смоли складаються з ефірів циклічних кислот  $C_{11}H_{21}COOH$  і  $C_{13}H_{25}COOH$  і циклічних спиртів, близьких за складом до  $C_{27}H_{55}OH$ . Окрім ефірів, до складу смол входять терпенові вуглеводні та ненасичені циклічні спирти.

Гумінові кислоти, що входять до складу торфу, за розчинністю у воді та етиловому спирті поділяються на три види: розчинну у воді фульвокислоту, розчинну в спирті гіматомеланову кислоту, не розчинну ні в воді, ні в спирті гумусову кислоту. Основною частиною гумінових кислот торфу є гумусова кислота. Її вміст не буває нижчим за 60% від загальної кількості гумінових кислот.

Елементний склад гумусової кислоти коливається в досить широких межах: 57,5–64,2% вуглецю і 4,3–5,4% водню. Крім вуглецю та водню, в цій кислоті постійно виявляється азот (~4%). Присутність азоту пояснюється наявністю меланоїдинів — продуктів конденсації вуглеводнів з амінокислотами.

Останнім часом накопичено велику кількість експериментального матеріалу щодо методів виділення гумінових кислот з торфу та бурого вугілля, а також щодо визначення складу і властивостей цих кислот. Встановлено, що гумінові кислоти не є індивідуальними хімічними речовинами, а представляють собою сукупність речовин, які мають спільні риси в будові. Наприклад, при ступеневій обробці деревно-сфагнового торфу 0,02 н. розчином NaOH при 20°C і рН 6,8-7,0 утворюється ряд фракцій гумінових кислот, різних за елементним складом і функціональними групами [25].

### 1.2.2 Буре та кам'яне вугілля. Антрацити

На відміну від утворення торфу з решток рослин, яке нині розглядається як біохімічний процес, що ґрунтується на розкладі материнської маси та синтезі гумінових кислот і інших складних органічних сполук, наступний процес метаморфізму та характер утворення викопного вугілля значною мірою визначаються глибиною залягання пластів, температурою та тиском у зоні вуглеутворення.

Залежно від ступеня метаморфізму викопні вугілля поділяються на буре вугілля, кам'яне вугілля, півантрацити та антрацити.

Буре вугілля — результат складної трансформації торфовище, похованого під потужним шаром наносних відкладів, гірських порід, що запобігли контакту органічної речовини з киснем повітря. Підвищення температури (до 200°C, а, можливо, і вище) та тиску (до 300 МПа) при цих умовах призводить до вуглефікації органічних залишків, що супроводжується їх збагаченням вуглецем і втратою кисню. Буре вугілля характеризуються дуже високою вологістю — до 60%.

Зміна органічної речовини горючих корисних копалин на кам'яновугільній стадії протікає під впливом ряду геологічних факторів в зонах підвищеної тектонічної активності. Головним фактором, ймовірно, є температура (припускають, що формування кам'яного вугілля відбувалося при температурах 250-350°C). Встановлено, що деякі гірські породи та мінеральні включення в вугільній масі (наприклад, оксиди заліза, алюмінію та інші) можуть виконувати роль каталізаторів ряду реакцій вуглецевої речовини. В результаті цього відбувається подальше збагачення органічного матеріалу вуглецем з втратою ним кисневих і водневих сполук, що утворюють оксид і діоксид вуглецю, воду, метан. Гумінові кислоти, що містяться в бурому вугіллі, на кам'яновугільній стадії перетворюються на нерозчинні нейтральні гуміни.

Антрацит є кінцевим результатом перетворення вугілля. Цей вид вугілля характеризується дуже високим ступенем вуглефікації (вміст вуглецю в горючій масі досягає 94-96%), високою твердістю та щільністю,



низькою вологістю і чітко вираженою дрібнокристалічною структурою природного графіту. Через підвищену крихкість видобуток антрациту супроводжується утворенням великої кількості дрібних часток (з розміром часток менше 6 мм) — так званого штибу. Антрацитовий штиб (АТТ) є відносно низькосортним енергетичним паливом, спалювання якого вперше в світі в широких масштабах було організовано на електростанціях України ще до війни [21].

Викопне вугілля являє собою складну дисперсну систему, що включає три взаємопов'язані макрокомпоненти: органічну масу, вологу та мінеральні компоненти. Вони характеризують марочний склад і визначають шляхи раціонального використання вугілля. Для характеристики властивостей конкретного вугілля слід враховувати роль кожної з трьох складових його частин.

Елементний склад органічної маси вугілля (ОМВ), структура макромолекул та характер надмолекулярного структурування визначають основні фізико-хімічні та хіміко-технологічні властивості вугілля.

Фізико-хімічні властивості органічної речовини вугілля суттєво залежать від ступеня їх метаморфізму. Визначення придатності вугілля для конкретних технологічних процесів неможливе без урахування фізико-хімічних особливостей будови вугілля. У зв'язку з цим виникає потреба у встановленні зв'язку між структурою і властивостями вугілля.

Наразі накопичено великий експериментальний матеріал щодо дослідження структури та реакційної здатності органічної маси вугілля (ОМВ) фізико-хімічними методами [28]. Однак інтерпретація даних щодо зв'язку між структурою та властивостями ОМВ часто є суперечливою через відсутність єдиної точки зору на її структуру, і носить описовий, якісний характер, що не дозволяє використовувати її для кількісної оцінки властивостей вугілля в термічних процесах їх переробки.

Молекулярна структура ОМВ визначається як за даними прямих спектроскопічних і рентгеноструктурних методів аналізу, так і побічно, за

складом продуктів перетворення. Згідно з цими даними, структура ОМВ неоднорідна і складається переважно з макромолекул нерегулярної будови різного розміру. Тому, коли мова йде про молекулярну структуру органічної маси, мається на увазі середня структура одиниці маси вугілля, яка конструюється за даними елементного, функціонального, фрагментарного і мацерального аналізу. Для відображення структурно-хімічних особливостей ОМВ широко використовуються структурні моделі. Наразі відомо кілька десятків таких моделей [29]. Розглянемо деякі з них.

**Модель Крейлена (1934р.).** Міцелярна модель кам'яного вугілля є трифазною системою. У центрі розташоване гумінове ядро, яке оточене захисними бітумами, пов'язаними з бітумами, що знаходяться на зовнішній поверхні. Захисні бітуми та власне бітуми мають однакову хімічну природу. Вони формують маслоподібне дисперсійне середовище, тоді як гумінове ядро є дисперсною фазою.

Ядра та захисні бітуми пов'язані між собою дуже міцними силами, тому їхнє розділення за допомогою органічних розчинників неможливе. Власне бітуми, адсорбовані на поверхні міцел, виділяються органічними розчинниками відносно легко.

Різноманітність властивостей окремих видів кам'яного вугілля Крейлен пояснює розміром гумусового ядра їхніх міцел, яке збільшується зі зростанням ступеня метаморфізму (рис. 1.7). Він також припускає, що вугілля відрізняється за ступенем покриття їхніх гумінових ядер захисними бітумами.

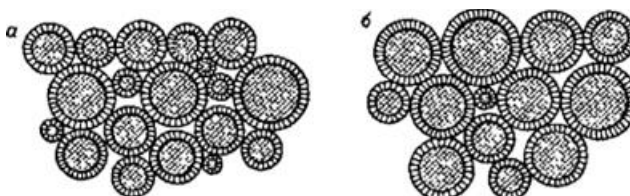


Рис. 1.7. Міцелярно-структурна модель вугілля, запропонована Крейленом:

а — газове вугілля; б — коксове вугілля.

**Модель Біско и Уоррена (1942р.)** Біско і Уоррен створили гіпотезу будови різних матеріалів, що містять вуглець. Ці автори припускають, що частинки таких матеріалів складаються з багатьох паралельно розташованих у пакетах, але взаємно неорієнтованих шарів шестикутних вуглецевих сіток (рис. 1.8).

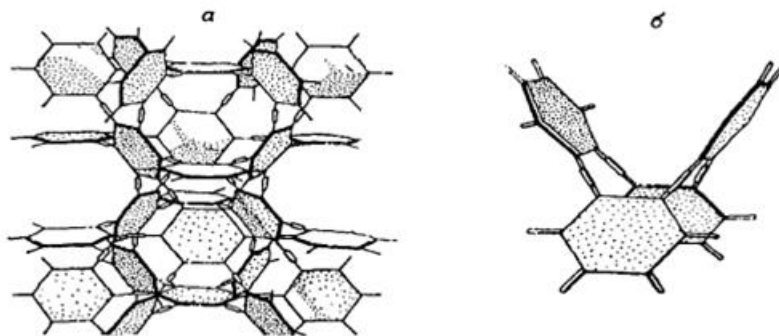


Рис. 1.8. Модель просторового розташування атомів вуглецю:  
а — загальний вигляд; б — ромбоедричний елемент ґратки.

**Модель Райлі (1943р.).** Рейлі представляє структуру кам'яного вугілля у вигляді плоских конденсованих ароматичних систем, які називаються ламелями, в основі яких лежать паралельні графітові площини (рис. 1.9). Невеликі ламелі легко екстрагуються і не пептизуються. Малі ламелі дуже рухливі і діють як мастило для більших. Коксуючі вугілля, за даними Рейлі, відрізняються від некоксуючих як за розмірами ламелей, так і за ступенем їх упорядкованості в пакетах. Найкраще упорядковані ламелі мають щільну структуру і не можуть спікатися (рис. 1.9 б). У процесі метаморфізму і при нагріванні вугілля без доступу повітря відбувається конденсація ламелей і більш тісне упорядкування малих рухливих ламелей, які Рейлі називає «бітумінозними кристалітами», та великих ламелей, побудованих майже виключно з атомів вуглецю, які є «кристалітами».

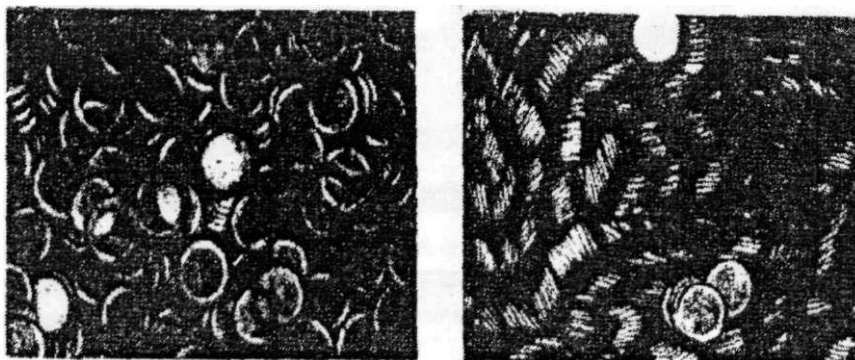


Рис. 1.9. Турбостратна неупорядкована (а) та упорядкована (б) моделі вугілля за Рейлі.

**Модель Ван Кревелена (1953р.).** Модель Ван Кревелена була створена після того, як були враховані численні фізичні, фізико-хімічні та хімічні дані (рис. 1.10). У ній враховуються спектри поглинання, відбивна здатність, механічні властивості, елементний склад, склад продуктів окислення тощо.

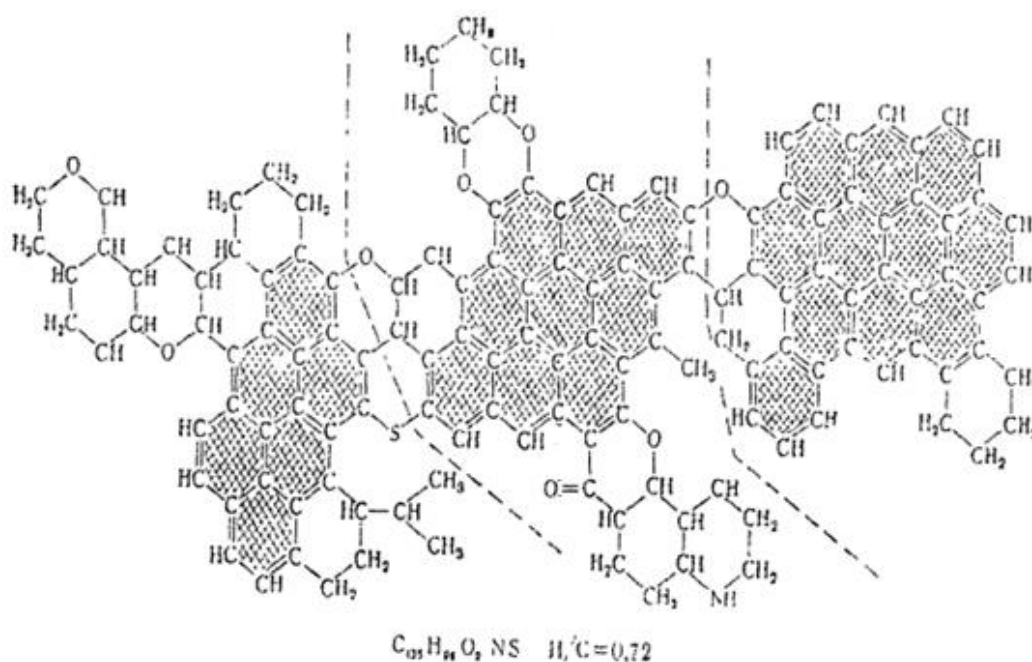


Рис. 1.10. Модель Ван Кревелена (1953р.)

За думкою Ван Кревелена, молекула вугільної речовини не є плоскою, і окремі структурні одиниці не є точними копіями одна одної, як у звичайних високомолекулярних полімерів. Згідно з його твердженням, макромолекула

вугільної речовини побудована з різних елементарних структурних одиниць, які на схемі розділені пунктирними лініями.

При дегідруванні розрив молекули відбувається по пунктирних лініях. Ван Кревелен припускає, що на початковій стадії утворення вугілля вітренові речовини складаються з "відносно малих за розмірами конденсованих ароматичних сіток, зв'язаних між собою кінцевими містковими структурами, які не мають ароматичного характеру". Така структура макромолекули повинна мати три виміри. Зі збільшенням ступеня метаморфізму місткові структури зазнають глибоких перетворень, що призводять до збільшення ступеня конденсації ароматичних систем.

Модель Ван Кревелена не позбавлена недоліків, і, тим не менш, вона вважається найповнішою з усіх запропонованих до цього часу [31]. Згідно з цією моделлю, на початковій стадії утворення вугілля вітренові речовини складаються з відносно малих за розмірами конденсованих ароматичних сіток, пов'язаних між собою кінцевими містковими структурами, які не мають ароматичного характеру.

Необхідно зазначити, що вітренові речовини складають основну частину органічної маси вугілля в кількісному співвідношенні — 74-83%, вміст екзиніту — 0-4%, інертиніту (сума вмісту мікриніту, семіфюзиніту, фюзиніту та склеротиніту) — 8-13% [32].

### **Висновки до розділу 1**

1. Існують численні дослідження, що стосуються переробки твердого палива, зокрема вугілля, торфу та промислових відходів.
2. Методи переробки включають піроліз, гідропіроліз, гідроочистку, спалювання в киплячому шарі та плазмотермальну переробку.
3. Переробка твердого палива дозволяє отримувати піролізний газ, який можна використовувати для виробництва теплової та електричної енергії.

4. Окрім піролізного газу, утворюються побічні продукти, такі як металургійний напівкокс, рідкі палива, активоване вугілля, що мають різноманітне застосування.

5. Існують розроблені установки для переробки твердого палива, зокрема реактори киплячого шару та піролізери, для отримання енергії та активованого вугілля.

6. Залишаються недостатньо розробленими технології гідрогенолізу для переробки торфу, бурого та кам'яного вугілля, антрациту.

7. Пріоритетним напрямком є створення та вдосконалення технологічних схем піролізу та гідропіролізу для комплексної переробки твердого палива.

## РОЗДІЛ 2

### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСІВ РОЗКЛАДАННЯ ОРГАНІЧНОЇ МАСИ ТВЕРДОГО ПАЛИВА

Під час вивчення фізико-хімічних властивостей та реакційної здатності органічної маси вугілля важливе значення мають фундаментальні дослідження модельних сполук, що дозволяють більш детально встановити механізми переробки та розробити науково обґрунтовані методи прогнозування їх проведення [29].

Більша чи менша термічна стабільність органічних сполук залежить від їхньої структури, яка, у свою чергу, зумовлена величиною енергії хімічних зв'язків. Енергія хімічного зв'язку є однією з найважливіших молекулярних констант, що визначає особливості будови та властивості речовини. Від цієї величини залежать термодинаміка, механізм і кінетика всіх хімічних реакцій. Нагрівання призводить до підвищення енергії молекул, що веде до розриву одного або кількох хімічних зв'язків. Мірою міцності хімічного зв'язку є кількість енергії, необхідної для його розриву. Для зв'язків певного типу ця величина залишається сталою у різних сполуках.

Найслабшими зв'язками в органічних сполуках є зв'язки вуглецю з гетероатомами (O та S), і при термічному розкладанні такі зв'язки розриваються першочергово. У процесі цього відщеплюються такі продукти, як  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ . Твердий залишок при цьому збагачується вуглецем, а далі відбувається розрив вуглецевих зв'язків у парафінових, ненасичених і ароматичних вуглеводних [25].

Доповнивши наявні дані про міцність хімічних зв'язків інформацією про найбільш імовірні напрямки реакцій розщеплення сполук різної будови при температурах напівкоксування, можна досить повно охарактеризувати структурні особливості природного вугілля.

Подібні завдання вирішують за допомогою законів хімічної термодинаміки, шляхом визначення ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса):

$$\Delta G_m^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0, \quad (2.1)$$

де  $\Delta H_{298}^0$ - ентальпія речовини за стандартних умов ( $T=298$  К,  $p=1$  атм);  
 $T$  - температура процесу;  $\Delta S_{298}^0$ - ентропія речовини за стандартних умов [25].

## **2.1. Існуючі методи розрахунку термодинамічних функцій сполук органічної маси твердого палива**

### **2.1.1 Методи наближеного розрахунку термодинамічних величин**

Для різних типових термодинамічних розрахунків, як правило, потрібні дані про ентропію та теплоємність, і тому часто виникає необхідність оцінити ці величини за допомогою наближених термодинамічних розрахунків. Іноді необхідно, поряд із значеннями ентропії та теплоємностей, оцінити величину ентальпій реакцій.

Наразі існує цілий ряд монографій і робіт, у яких викладено методи наближених розрахунків термодинамічних властивостей сполук.

#### **2.1.1.1 Методи розрахунку з урахуванням вкладів валентних зв'язків**

Багато органічних речовин здатні легко випаровуватися, тому теплоємність цих речовин у газоподібному стані є особливим інтересом. Оскільки дані про теплоємності газоподібних речовин відносно обмежені, необхідна розробка методів їх наближеного розрахунку. Експериментальні дані показують, що групи атомів у сполуках, що належать до одного гомологічного ряду, мають майже однакові властивості. Так, наприклад, коливання метильної групи майже однакові в молекулі пропану, бутану та октану; у всіх цих випадках вклад метильної групи в теплоємність буде майже однаковим. Цей факт дозволяє припустити, що теплоємність газоподібної молекули можна представити у вигляді суми теплоємностей її компонентів.

#### **Метод Меке.**

Як показав Меке [45], коливальні частоти молекули можна приписати певним валентним зв'язкам атомів, з яких побудована дана молекула. Кожен



валентний зв'язок характеризується певною частотою поздовжніх і поперечних коливань, спрямованих перпендикулярно до зв'язку. Ці два типи частот коливального руху називаються валентними ( $\nu$ ) та деформаційними ( $\delta$ ) частотами. Далі Меке показав, що частоти, пов'язані з певними зв'язками в органічних молекулах, змінюються дуже незначно при переході від однієї молекули до іншої. Бенневіц і Росснер використали такі узагальнені частоти для розрахунку теплоємностей газоподібних молекул, що містять вуглець, водень і кисень, за допомогою емпіричного рівняння.

$$C_{p^0} = 4R + \sum q_i E_{\nu_i} + (3n - 6 - \sum q_i) \frac{\sum q_i E_{\delta_i}}{\sum q_i} \quad (2.2)$$

де  $n$  - число атомів вуглецю,  $q_i$  число валентних зв'язків,  $E_{\nu_i}$  і  $E_{\delta_i}$  - функції Ейнштейна для  $i$ -ого зв'язку, характеристичні валентні та деформаційні частоти  $\nu_i$  і  $\delta_i$ .

Бенневіц і Росснер, Добрац і Сталл, Мейфілд позначають валентне коливання буквою  $\nu$  і воно визначається в хвильових числах ( $\text{см}^{-1}$ ). Для температур, близьких до  $400^\circ\text{K}$ , наведене вище рівняння (2.2) відтворює експериментальні значення теплоємностей Бенневіца і Росснера з точністю 5-15% [46].

### Метод Бенневіца и Росснера.

Згідно з методом Бенневіца і Росснера, молекула органічної сполуки розглядалася як жорсткий ротатор, що призводило до поганої відповідності розрахованих і експериментальних величин при низьких температурах. Ураховуючи зв'язки, навколо яких може відбуватися вільне обертання (наприклад, зв'язки C-C або подібні до них), Добрац зміг досягти кращого співпадіння розрахованих величин з експериментальними. Отримане ним на основі рівняння (2.3) нове рівняння має вигляд [47].

$$C_{p^0} = 4R + \frac{aR}{2} + \sum q_i C_{\nu_i} + (3n - 6 - a - \sum q_i) \frac{\sum q_i C_{\delta_i}}{\sum q_i}, \quad (2.3)$$

де  $a$  - число зв'язків, навколо яких може здійснюватися вільне обертання, а функції  $C_{vl}$  і  $C_{sl}$  - квадратичні вирази, що відповідають валентному і деформаційному внескам у теплоємність. Квадратичні вирази такого типу дещо відхиляються від експериментальної залежності при температурах вище 700 К, серйозна розбіжність спостерігається при температурах вище 800 К. Добрац запропонував поширити свій метод розрахунку на органічні молекули, що містять сірку, азот і галогени, шляхом складання таблиць частот валентних зв'язків цих речовин.

Сталл і Мейфілд розширили межі застосовуваності цього методу до температур вище 700 К, врахувавши коливальні внески різних зв'язків, заснованих на рівнянні Ейнштейна і представлених у вигляді таблиць. Для узгодження з попередніми даними вони повторно провели віднесення деяких частот. Теплоємності, розраховані цими авторами, збігаються з експериментальними даними в межах 4% або краще.

#### **Метод Караша і Шера.**

Караш і Шер припустили, що ентальпія згорання обумовлена обміном електронів між атомами і молекулами, і запропонували емпіричне співвідношення для розрахунку ентальпії згорання органічних речовин. Як вихідне припущення було використано те, що в процесі згорання органічної сполуки в газоподібному кисні відбувається перехід електронів з «групування метану» в «групування двоокису вуглецю» з виділенням кількості тепла, що дорівнює 26,05 ккал/моль. Для розрахунку автори запропонували рівняння типу [48].

$$\Delta H_c \approx 26,05n + w, \quad (2.4)$$

де  $\Delta H_c$  - Визначена ентальпія згорання,  $n$  — кількість електронів, які беруть участь у процесі заміщення, і  $w$  — емпірична константа, що враховує відхилення електронного розподілу від розподілу електронів в початковій «моделі». Для простих ароматичних сполук та насичених вуглеводнів  $w = 0$ , однак для олефінів  $w = 13$  ккал. У 1929 році Караш опублікував зведення даних по теплотах згорання для понад 1500 органічних сполук усіх типів.

Порівняння експериментальних значень з розрахованими за рівнянням (2.4) показало в більшості випадків узгодженість в межах 1-2%.

### **Метод Цана, Аллена і Скіннера.**

У 1934 році Цан відзначив недостатність припущення про просту адитивність енергії зв'язків і запропонував схему розрахунку енергії утворення молекул з атомів, в якій, поряд з енергіями зв'язків, використовуються енергії парних взаємодій зв'язків. Ця модель була надалі покладена в основу схеми розрахунку, запропонованої Алленом, в якій враховується взаємодія кожної пари зв'язків (1,4-С-С), розташованих один відносно одного в скошеній конфігурації. Скіннер уточнив метод оцінки величини стеричного відштовхування за допомогою так званого «механізму розмикання кута» і застосував схему Аллена для розрахунку енергії атомізації багатьох типів алканів, а також заміщених алканів. Схема розрахунку Аллена була відповідним чином поширена Пілчером, Пеллом і Колеманом на прості ефіри. Мак-Каллох і Гуд використовували співвідношення Аллена для розрахунку енергії атомізації алкантіолов та інших типів сірковмісних сполук. Схема Лейдлера, з урахуванням як енергій зв'язку атомів, так і енергій груп атомів у молекулі, була застосована для розрахунку енергії атомізації алкантіолов, тиаалканів, дитиаалканів, а також для спиртів, простих ефірів і пероксидів алкілгруп. [49].

## **2.2 Виявлення структури вихідних сполук і продуктів розкладання органічної маси твердого палива**

Виявлення структури вихідних сполук і продуктів розкладу органічної маси твердого палива є важливим кроком у дослідженні процесів переробки та горіння органічних матеріалів. Це дозволяє визначити хімічні зміни, які відбуваються під час вуглефікації, газифікації або сторання, а також допомагає у створенні ефективних методів використання і обробки твердого палива.

Основні методи виявлення структури вихідних сполук та продуктів розкладу включають:

## 1. Спектроскопічні методи:

- Інфрачервона спектроскопія (IR): дозволяє визначити наявність функціональних груп у молекулах, таких як карбоксильні, фенольні, метоксильні групи.

- Ядерний магнітний резонанс (ЯМР): використовується для вивчення структури органічних сполук, таких як гумінові кислоти та інші органічні компоненти.

- Мас-спектрометрія: дає змогу виявити молекулярні іонні групи та ідентифікувати продукти термічного розкладу.

## 2. Хроматографія:

- Газова хроматографія (ГХ): дозволяє розділити газоподібні продукти розкладу та визначити їх склад.

- Рідинна хроматографія (РХ): застосовується для аналізу рідких продуктів, таких як розчинні органічні кислоти та інші компоненти.

3. Термогравіметричний аналіз (ТГА): дозволяє визначити масові зміни матеріалу при нагріванні та оцінити стадії розкладу органічних сполук. Цей метод допомагає вивчити температуру розкладу і втрату летких компонентів.

4. Рентгенівська дифракція (XRD): використовується для вивчення кристалічної структури мінеральної частини палива, що може допомогти в аналізі залишкових продуктів розкладу.

5. Молекулярно-структурний аналіз: дозволяє оцінити зв'язки між атомами в органічних сполуках і досліджувати зміни у структурі органічної маси під час її термічного розкладу. Це допомагає з'ясувати зміни в гідрофільності, кисневмісних групах та інші характеристики, які визначають реакційну здатність палива.

Ці методи дозволяють не лише ідентифікувати вихідні органічні сполуки в твердому паливі, але й зрозуміти, як вони змінюються під час термічної обробки, що є критично важливим для оптимізації процесів спалювання та переробки палива.

### 2.2.1. Відмінні ознаки торфу, бурих і кам'яних вугілля, антрацитів

У розділі 1 було розглянуто хімічний склад твердих палива — торфу, бурого і кам'яного вугілля, антрацитів.

При порівнянні хімічного складу твердого палива різного ступеня вуглефікації можна виокремити такі особливості:

- у бурому вугіллі, на відміну від торфу, немає вуглеводів, зокрема целюлози.
- у складі бурого вугілля є значна кількість карбонових кислот.
- кам'яне вугілля, на відміну від бурого, не містить таких кислот.

Під впливом тиску мінеральної покрівлі торф при вуглефікації зазнає дегідратації, що посилюється за рахунок ущільнення колоїдів внаслідок їх старіння. У зв'язку з процесами декарбоксілювання при подальшому переході від бурого вугілля до кам'яного зменшується гідрофільність органічної речовини — типове буре вугілля більш гігроскопічне, ніж кам'яне (вміст води в кам'яному вугіллі не перевищує 9%, тоді як у бурому вугіллі вона часто міститься в кількості 20-25%). Вміст води в вугіллі знаходиться в прямій залежності від їх хімічної зрілості, тобто від ступеня вуглефікації — з підвищенням цього показника вміст води зменшується (табл. 2.1) [25].

Гумінові кислоти бурого вугілля принципово не відрізняються від гумінових кислот торфу і, за розчинністю у воді та етиловому спирті, також можуть бути виділені фульвокислоти, гиматомеланові та гумусові кислоти, що характеризуються наявністю ряду функціональних груп.

Таблиця 2.1. Вміст води в горючих копалинах

Горючий матеріал	Вміст води, %	
	в сирому матеріалі	в повітряно-сухому матеріалі
Торф	85-90	35-40
Буре вугілля	30-50	10-20
Кам'яне вугілля	4-15	2-10
Антрацит	5	1-2

Виявлено, що на стадії бурого вугілля з вмістом вуглецю 65-80% більше 80% наявного кисню знаходиться в формі, що визначається аналітичними методами (у вигляді функціональних груп). Невелику частку серед цих груп складають метоксильні групи, які вже не виявляються в бурому вугіллі з вмістом вуглецю понад 75%.

Основними формами активного кисню є карбоксильні групи та фенольні гідроксили, вміст яких сильно змінюється з підвищенням ступеня вуглефікації. Кількість фенольних гідроксилів зростає (з 35,6% до 52,2%), а кількість карбоксильних груп різко зменшується (з 30,4% до 3,7%).

На стадії кам'яного вугілля (більше 80% C) активний кисень визначається в основному в двох формах — фенольній та карбонільній, при цьому в вугіллі, що містить більше 90% C, переважає карбонільний кисень. Таким чином, процес вуглефікації пов'язаний не тільки з кількісною зміною кисню в вугіллі (зменшенням), але й з якісними змінами кисеньвмісних груп. При низькому вмісті кисню в вугіллі (2,5%) вдається визначити наявність лише однієї функціональної групи — карбонільної, яка складає 16% від загальної кількості кисню [25].

## **2.3 Напрямки реакцій розкладання органічної маси твердого палива**

### **2.3.1 Піроліз**

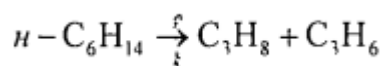
При поступовому нагріванні твердих палив без доступу повітря з них насамперед виділяються пари води; при 250°C можна виявити виділення газів ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ); близько 300°C починають виділятися конденсуючі рідкі продукти і утворюється помітна кількість води (відбувається розклад). Більша частина рідких продуктів з'являється в інтервалі 300-400°C, а цей процес завершується до 550°C. Спосіб розкладу твердих палив при впливі підвищених температур без доступу повітря отримав назву «сухої перегонки», при якій отримують газ, летючі продукти — смолу, воду (фізично зв'язану вологу палива та пирогенетичну) і нелетючий твердий залишок (табл. 2.2) [25, 59].

Залежно від температури сухої перегонки розрізняють процеси коксування (температура 900°C і вище) та напівкоксування (не вище 550°C). За допомогою законів хімічної термодинаміки можна не лише охарактеризувати структурні особливості природних палив, але й визначити найбільш ймовірні напрямки реакцій розкладу сполук різної будови при температурах напівкоксування.

Так, чим менший ізобарно-ізотермічний потенціал  $\Delta G_m^0$ , тим вища стабільність вуглеводню в даному напрямку. Зміна величини  $\Delta G_m^0$ , пов'язана з сталою рівноваги наступним рівнянням:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K; \quad \ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

Наприклад, для реакції розкладу н-гексана



значення  $K$  при 477°C - 0,06, при 600°C - 1,58, таким чином, розкладання н-гексану на пропан і пропілен може відбуватися при температурі 600°C [25].

В результаті термодинамічних розрахунків для розкладу різних органічних структур при температурі ~500°C були встановлені наступні закономірності.

1. Парафінові вуглеводні розщеплюються на менші за молекулярною масою парафіни та олефіни; місце розриву зазвичай припадає на С-С-зв'язок посередині молекули.
2. Ненасичені вуглеводні більш стабільні, ніж парафіни.
3. Нафтеніві структури характеризуються: а) розривом кільця з утворенням олефінів і б) дегідруванням кільця.
4. Для ароматичних вуглеводнів загальним напрямком перетворень при високих температурах є конденсація, укрупнення молекул.

Таблиця 2.2 Етапи термічних перетворень твердого палива.

Температурний діапазон, °С	Процеси	Продукти
до 120°С	Виліпляються фізично зв'язана волога, адсорбовані вугіллям	Діоксид вуглецю, метан, компоненти повітря.
120-250 °С	Вилілення деякої кількості воли, що утворюється при термічному розкладі ОМВ	Діоксид вуглецю.
250 - 350 °С	Інтенсивне вилінення воли та летючих компонентів.	Пари воли, діоксид вуглецю, сірководень, органічні сполуки сірки.
350 - 550°С	Розклад основної органічної маси вугілля: утворення короткоживучих вільних радикалів і їх рекомбінація; виділення рідких речовин за звичайних умов.	Висококонденсовані тверлі продукти, що відрізняються підвищеним вмістом вуглецю та низьким вмістом волню; пілки та газополібні (летючі) продукти, збагачені воднем; смоли; напівкокс.
550 - 900°С	Процеси подальшого ущільнення речовини напівкоксу, формування та розвиток мікрокристалічних графітополібних структур, що супроводжуються виліпленням газополібних продуктів; приблизно до 900 °С завершується утворення високонавуглецевого твердого залишку.	Волень, аміак, метан, оксиди вуглецю, азоту, кокс.
900- 3000 °С	Звільнення коксу від гетероатомів, зростання упорядкованості його структури, укрупнення (особливо при температурах вище 1800 °С) мікрокристалітів графіту.	графіт

### 2.3.2 Гідропіроліз. Гідрогеноліз.

Термічне розкладання органічної речовини твердого палива завжди супроводжується утворенням продуктів конденсації. Ці процеси можуть бути значно уповільнені, якщо нагрівання проводити в атмосфері водню — гідропіроліз (деструктивна гідрогенізація).

У 1910-1913 роках Бергіус провів обробку вугілля та нафтових залишків воднем при тиску 200-300 кгс/см<sup>2</sup> та температурі 400-500°С. Процес перетворення твердих палив у суміш рідких вуглеводних — штучне рідке паливо — отримав широке промислове впровадження після підбору активних каталізаторів. (Вперше процес деструктивної гідрогенізації вугілля в



промислового масштабі був впроваджений у Німеччині, яка не мала власної нафти, як спосіб отримання штучного рідкого палива.) Залежно від умов деструктивної гідрогенізації органічну масу вугілля можна повністю перетворити на рідкі продукти, позбавлені кисневих, сірковмісних та азотовмісних сполук, тобто на вуглеводні. Основні результати вивчення хімії цього процесу на індивідуальних сполуках належать вченим Н.М. Каравасву, І.Б. Рапопорту, В.І. Каржеву, А.В. Лозовому, М.К. Дьяковій та ін. [25].

1. Парафіни розпадаються з утворенням насичених вуглеводних з меншою молекулярною масою.
2. Олефіни гідруються до парафінів.
3. Нафтени піддаються процесам ізомеризації та розпаду кільця.
4. Ароматичні вуглеводні також перетворюються на більш прості, але для різних сполук шляхи цих перетворень неоднакові. Так, фенілалкани розкладаються на бензол і парафін.

На основі проведеного аналізу видів розкладу твердих палив і визначення температурних інтервалів було відзначено наступне. Розклад органічної маси палива починається з розриву зв'язків вуглецю з гетероатомами (киснем і сіркою). Передбачається, що протікають реакції взаємодії з  $H_2$ , що утворився за вільно-радикальним механізмом.

## **2.4 Фізико-хімічні та теплові процеси, що відбуваються в апараті-піролізері**

Фізико-хімічні та теплові процеси, що розглядаються в цьому розділі, протікають в апаратах переробки твердого палива – апаратах піролізерах шахтного типу з киплячим шаром (рис. 2.1). Більш детальне вивчення процесів поглинання та виділення тепла в процесі переробки твердого палива дозволяє не тільки якісніше виконати тепловий розрахунок безпосередньо апарата переробки твердого палива, але й виявити особливості утворення кінцевих продуктів та можливість їх подальшої участі в технологічному процесі, а також знизити енергозатрати на його проведення (наприклад, використання продуктів усередині схеми).

Один із прогресивних технологічних методів, що набуває широкого поширення при переробці твердого палива в апаратах-піролізерах, це метод, заснований на використанні киплячого шару.

Принцип киплячого, або псевдозрідженого, шару дозволяє значно спростити та інтенсифікувати такі процеси, як випалення цинкових концентратів та колчедану, виробництво багатьох важких, легких, рідкісних та розсіяних металів, газифікацію та спалювання дрібнозернистого палива, сушку різних матеріалів та багато інших технологічних процесів.

Апарат піролізер шахтного типу з киплячим шаром призначений для термічної переробки органічних матеріалів, таких як деревина, вугілля, біомаса, пластик та інші відходи. Принцип його роботи базується на процесі піролізу — розкладанні органічних сполук при високій температурі в умовах обмеженого доступу кисню.

Основні етапи роботи: завантаження сировини, розігрів та формування киплячого шару, піроліз, збирання продуктів піролізу, вторинна обробка газів.

Переваги шахтного піролізера з киплячим шаром:

- Висока ефективність: завдяки киплячому шару забезпечується рівномірний нагрів і оптимальні умови для піролізу.
- Гнучкість у використанні сировини: Підходить для різних типів органічних матеріалів.
- Екологічність: Зменшення обсягу відходів і можливість утилізації відновлюваних ресурсів.
- Можливість енергетичної утилізації: Продукти піролізу можуть використовуватися як паливо або сировина для хімічної промисловості.

Цей апарат є ефективним рішенням для переробки відходів з отриманням корисних продуктів, таких як синтез-газ, піролізне масло та вугілля.

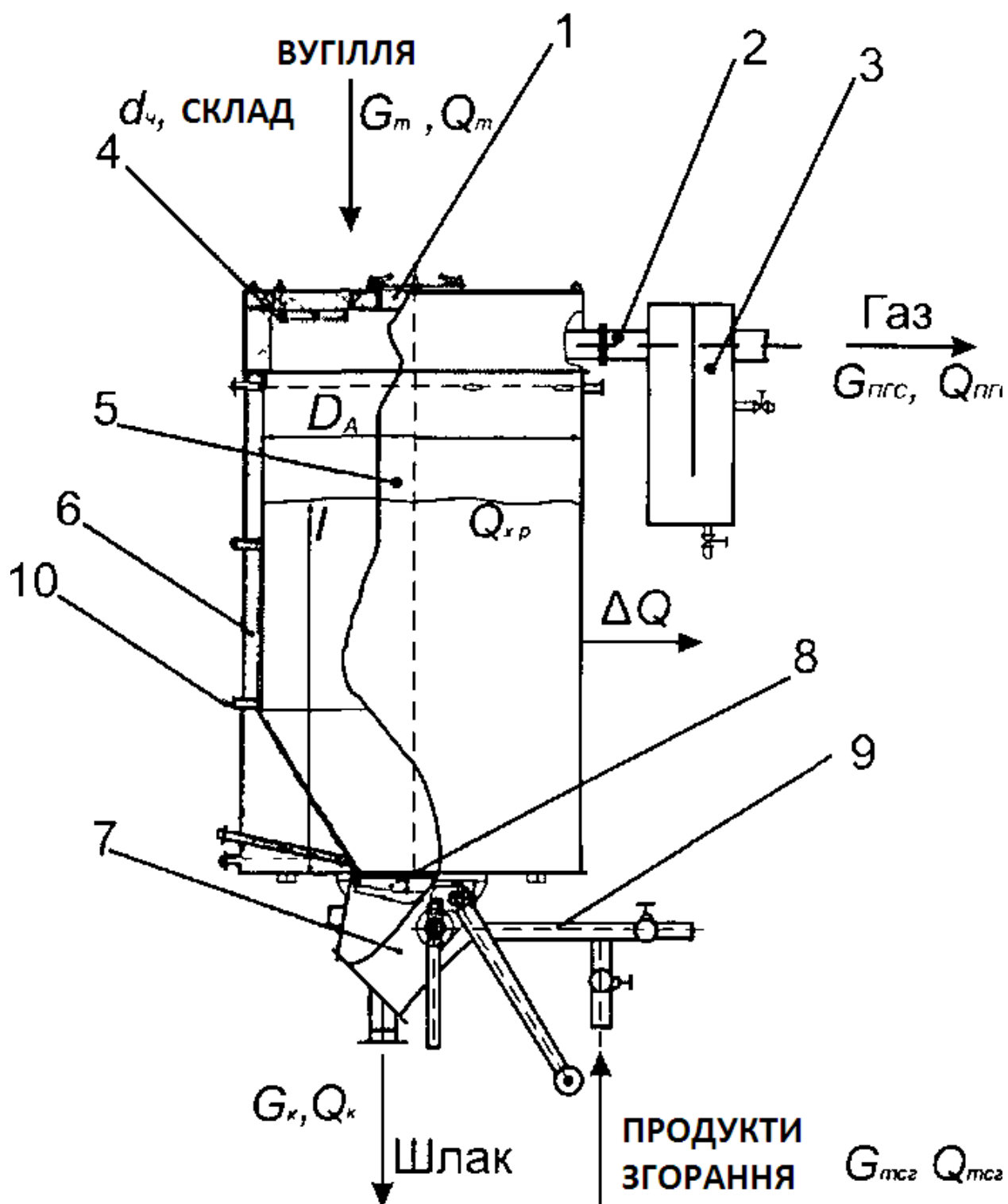


Рис. 2.4. Апарат-піролізер шахтного типу [58]:

1 - завантажувальний пристрій, 2 - клапан, 3 - збірник, 4 - обшивка, 5 - корпус апарату, 6 - рубашка охолодження, 7 - вивантаження шлаку, 8 - решітка, 9 - подача оживляючого агента, 10 - обичайка.

### 2.4.1. Перемішування твердої фази в апараті-піролізері

Інтенсивність перемішування твердої фази в киплячому шарі має практичне значення для процесів безперервної цільової обробки — сушки, обпалу тощо. Через тисячу разів більшу об'ємну теплоємність зерен порівняно з газом процес перемішування визначає механізм переносу теплоти та вирівнювання температур у реакторі. Можна вважати, що коефіцієнти перемішування  $D_{\text{см}}$  і температуропровідність  $\alpha$  в апаратах киплячого шару, псевдозрідженого газами, практично тотожні [62].

$$\alpha \approx D_{\text{см}} \quad (2.5)$$

При наявності деякої додаткової витратної швидкості течії твердої фази через реактор  $v_p$  (неперервна подача та вивантаження твердого палива) вираз для потоку  $J$  набуває вигляду:

$$\vec{j} = \vec{v}_p c - D \text{grad } c \quad (2.6)$$

У спрощеній одномірній постановці задачі при подачі (при  $x=0$ ) і вивантаженні (при  $x=L$ ) на протилежних кінцях реактора рівняння балансу  $dc/dt = -dj/dx$  набуває вигляду (2.7))

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v_p \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.7)$$

с граничними умовами:

$$\text{при } x = 0 - v_p c_0 = v_p c(0) - D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_0$$

$$\text{при } x = L - D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_L = 0$$

Тут  $v_p c_0$  - маса поданого палива (вуглиних часток) на одиницю площі в перерізі, перпендикулярному до осі  $x$ .

При імпульсній, ступінчастій або періодичній подачі вимірюють криву вихідної концентрації  $c(L,t)$  і порівнюють її з аналітичним або чисельним рішенням рівняння (2.7). Так, у разі ступінчастої подачі при  $t=0$  и

$c(x, 0)=0$ , а при  $t>0$   $c_0=\text{const}$ , характерним масштабом часу є середній (витратний) час перебування в реакторі  $t = L/v_p$  і розв'язок у безрозмірних координатах  $c(x,t)/c_0 = f(x/L,t/t,Pe_p)$  залежить лише від одного параметра — витратного критерію Пекле  $Pe_p = v_p L/D$  [58].

Для найбільш точного визначення коефіцієнта змішування  $D$  потрібно підбирати витратну швидкість  $v_p$  так, щоб виконувалося співвідношення  $0,5 < Pe_p < 2$  (великі витратні швидкості або низький коефіцієнт дифузії) спостерігається режим «повного витіснення», і вихідна крива повторює ступінчасту вхідну криву зі зсувом на час  $t$  перебування частинок у реакторі.

У протилежному граничному випадку, коли  $Pe_p \rightarrow 0$  спостерігається режим практично «ідеального змішування», і вихідна концентрація співпадає із середньою концентрацією в реакторі:

$$c(L,t) = \bar{c}(t) = c_0 [1 - \exp(-t/\bar{t})] \quad (2.8)$$

Порядок коефіцієнта перемішування можна оцінити за рівнянням

(2.9).

$$D \approx 0,1 v_u L \approx \frac{1}{60} \sqrt{L^3 g^*} \quad (2.9)$$

На самому початку псевдозрідження при  $u = u_{кр}$  перемішування практично відсутнє і  $D = 0$ . При дуже великих швидкостях потоку та розширенні шару взаємодія сусідніх частинок через потік ослаблюється, порушуються можливості виникнення циркуляційних рухів, і значення  $v_u$  та  $D_{см}$  починають знижуватися. На основі даних вимірювань різних авторів була запропонована [58] проста оцінна кореляція (2.10).

$$D \approx \frac{1}{60} \sqrt{g^* \cdot L^3} \cdot \left( \frac{u}{u_{кр}} - 1 \right)^n, \quad (2.10)$$

Наявність направленої потоку псевдозрідженого агента — газу або рідини — зумовлює значно меншу, підпорядковану роль перемішування в ньому, ніж у твердому фазі. Так, при  $u = 10$  см/с і  $H = 10$  см, навіть якщо коефіцієнт дифузії в потоці в 100 разів вищий за молекулярний і дорівнює  $D_{пот} = 1 \text{ см}^2/\text{с}$ , то критерій Пекле для потоку  $Pe_{пот} = uH/D_{пот} > 1$ , і маса

проходячого газу практично не встигає перемішатися за час перебування в киплячому шарі.

### **Висновок до розділу 2**

1. Для розрахунку термодинамічних функцій модельних сполук обрано адитивний метод, що адекватно описує структуру та термодинамічні властивості органічних сполук у складі органічної маси твердих палив.

2. Визначено перелік сполук, що моделюють органічну масу твердих палив і беруть участь у процесах їх розкладу.

3. Наявність водню у реакціях розкладу твердих палив пояснюється його утворенням за вільно-радикальним механізмом унаслідок паралельно-послідовних реакцій.

4. Розклад органічної маси починається з розриву зв'язків між вуглецем і гетероатомами (киснем і сіркою), що відбувається за участю  $H_2$ , утвореного в результаті вільно-радикальних реакцій.

### РОЗДІЛ 3

## РОЗРОБКА РЕКОМЕНДАЦІЙ ПО ВДОСКОНАЛЕННЮ ПРОЦЕСУ РОЗКЛАДАННЯ ТВЕРДОГО ПАЛИВА ТА ОЦІНКА ТЕПЛОВИХ ЕФЕКТІВ УТВОРЕННЯ ПРОДУКТІВ ПЕРЕРОБКИ

### 3.1 Розрахунок термодинамічних параметрів процесу розкладання твердого палива та оцінка теплових ефектів утворення продуктів переробки

Для широкого впровадження процесів термічної переробки твердих палив у технологічних схемах виробництва теплової та електричної енергії необхідне вивчення термодинамічних характеристик хімічних реакцій, що відбуваються під час цього, залежно від необхідного кількісного та якісного складу продуктів розкладання твердого палива.

Спеціальний термодинамічний аналіз реакцій переробки (піролізу, гідропіролізу, гідрогенолізу) дозволяє розрахувати теплоту складного процесу і виявити умови, сприятливі для утворення продуктів розкладання з різною молекулярною масою [2].

Термодинамічний аналіз дає змогу заздалегідь визначити принципову неможливість перебігу того чи іншого процесу, що дозволяє уникнути проведення експериментів, приречених на невдачу. Водночас термодинамічний аналіз, визначаючи «рушійну силу» процесу, лише вказує його напрямок. Кількісна оцінка повинна проводитися методами хімічної термодинаміки із застосуванням її законів до хімічних і фізико-хімічних явищ. При цьому теплові баланси процесів, включаючи теплові ефекти фізичних змін і хімічних процесів, складаються на основі першого закону, а розрахунки фазової та хімічної рівноваги здійснюються на основі другого і третього законів термодинаміки.

У літературних джерелах найчастіше зустрічаються наближені методи розрахунку таких параметрів, як теплоємність, ентальпія та ентропія. Так, у [46] різними авторами пропонується використовувати методи наближених розрахунків термодинамічних властивостей сполук, наприклад, методи

розрахунку з урахуванням внесків валентних зв'язків (Мекке, Скіннер тощо), методи розрахунку з урахуванням групових внесків (Андерсон, Бейер, Уотсон), засновані на внесках окремих груп атомів або зв'язків у молекулі.

Ці методи були враховані та доповнені авторами [29] у наступній адитивній методиці. Окрема сполука розглядається як сукупність умовних фрагментів, кожному з яких відповідають значення емпіричних коефіцієнтів для розрахунку теплоємності, зміни ентальпії за стандартних умов  $\Delta H_{298}$ , а також ентропії сполуки за стандартних умов  $S_{298}$ .

Органічну масу вугілля можна розділити на такі групи сполук:

- вуглеводні;
- кисневмісні сполуки;
- азотовмісні сполуки;
- сполуки, що містять сірку;
- високо конденсовані сполуки, які є основою вугілля.

Особливості режимних параметрів процесів розкладання вугілля наведено в табл. 3.1.

Відповідно до наведених вище даних для розрахунку термодинамічних функцій сполук обираємо діапазон температур 300–550°C. Такий вибір діапазону зумовлений тим, що:

- термічне реагування палива починається, залежно від його виду, при 100–400°C і завершується при 1100–1200°C. Чим менш вуглефіковане паливо, тим за нижчих температур починається його реагування і утворюються леткі речовини.
- основна маса летких речовин утворюється при деструкції хімічно молодих палив в інтервалі 300–450°C, а старих – в інтервалі 370–500°C.
- з 300°C починається розклад основної органічної маси вугілля, при температурі близько 550°C завершується глибоке розкладання органічної маси вугілля з виділенням рідких речовин в звичайних умовах – кам'яновугільної смоли.



Таблиця 3.1 Особливості режимних параметрів процесів розкладання вугілля

Процес	Температура T, °C	Тиск, p, МПа	Реагенти
Піроліз	450-1800	0,1	-
Гідропіроліз	600-950	0,1-10	Волець або синтез-газ/каталізатори. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> або ZnCl <sub>2</sub> -2H <sub>2</sub> O
Гідрогеноліз	250-415	1-10	Водневмісний газ, каталізатори алюмокобальтомолібленовий (9-15% MoO <sub>3</sub> , 2-4% CoO) або алюмонікельмолібленовий (до 12% NiO, до 4% CoO)

Саме в цьому діапазоні відбувається розщеплення молекул палива з утворенням короткоживучих вільних радикалів, які зазнають рекомбінації і при цьому переходять у стабільні системи. При цьому процеси рекомбінації розвиваються в двох конкуруючих напрямках: утворення високо конденсованих твердих продуктів, що відрізняються підвищеним вмістом вуглецю та низьким вмістом водню, і утворення рідких і газоподібних (летких) продуктів, збагачених воднем [52].

### 3.1.1 Розрахунок термодинамічних параметрів процесу розкладу (піроліз, гідропіроліз, гідрогеноліз) твердого палива за участю сполук, що утворюють органічну масу палива.

Зміни термодинамічних функцій стану системи — вільної енергії, термодинамічного потенціалу, а також ентропії — можуть служити критеріями напрямку та рівноваги процесів [44, 45].

Тепловий ефект реакції дорівнює алгебраїчній сумі теплот утворення реагентів з простих речовин, тобто сумі теплот утворення продуктів реакції за вирахуванням суми теплот утворення вихідних речовин:

$$\Delta H_{\tau p}^0 = \sum \Delta H_{\text{прод}}^0 - \sum \Delta H_{\text{исх}}^0 \quad (3.1)$$

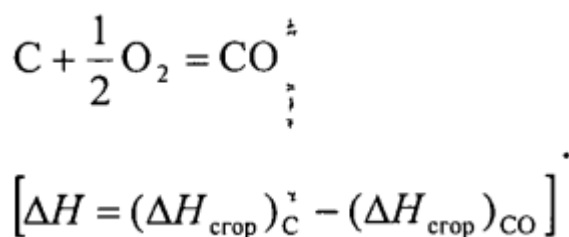
Тепловий ефект реакції також може бути визначений за алгебраїчною сумою теплот згоряння реагентів (до однакових продуктів):

$$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод}} \quad (3.2)$$

У всіх випадках враховуються стехіометричні коефіцієнти і передбачається, що всі теплові ефекти відносяться до однакових агрегатних станів простих речовин.

На основі цих висновків із закону Гесса вирішуються наступні завдання:

1. Розрахунок теплових ефектів реакцій, недоступних для безпосереднього вимірювання, наприклад, синтезу вуглеводнів з простих речовин або ж реакцій.



2. Обчислення теплових ефектів таких реакцій, здійснення яких у калориметрі пов'язане з різними труднощами. Для багатьох процесів, через їх повільний хід, не можуть бути отримані достатньо надійні результати, оскільки теплота буде в тій чи іншій мірі розсіюватися (перехід речовини з однієї модифікації в іншу).

Особливо важливе обчислення теплот реакцій органічних сполук, пряме вимірювання яких здебільшого або ускладнене, або зовсім неможливе.

Вільна енергія (термодинамічний потенціал) розраховується за рівнянням Гіббса (3.1). Тепловий ефект тісно пов'язаний з хімічною рівновагою. Існує наступна залежність константи рівноваги від температури:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (3.3)$$

Величина - Q = ΔH Представляє собою приріст ентальпії, рівний кількості тепла, що виділяється при реакції. Від'ємний знак при величині Q ставиться тому, що тепловий ефект вважається позитивним, якщо тепло виділяється під час реакції.

Рівняння (3.3) встановлено Вант-Гоффом і дає дуже важливу залежність між тепловим ефектом реакції та зміщенням рівноваги при зміні температури.

Характер зміщення рівноваги відповідає принципу Ле Шательє (1884 р.), який полягає в наступному: система, виведена з рівноваги під дією якогось впливу, прагне перейти в новий стан рівноваги таким чином, щоб цей вплив послаблювався.

З рівняння (3.3) випливає, що якщо реакція є екзотермічною, тобто супроводжується виділенням тепла, то константа рівноваги збільшується зі зниженням температури.

При цьому, відповідно до принципу Ле-Шательє, напрямок реакції визначається знаком теплового ефекту: при підвищенні температури реакція зміщується в бік поглинання тепла, гальмуючи підвищення температури [44].

### **3.1.2 Розрахунок кінетичних параметрів процесу та оцінка виходу цільових продуктів**

Розкладання твердого палива без доступу повітря є складним комплексом фізико-хімічних процесів перестройки органічної маси та хімічних реакцій за участю різних компонентів її структури, які знаходяться в твердому, рідкому та газоподібному станах.

Термічні перетворення вугілля в залежності від температурних інтервалів прийнято поділяти на 4 стадії:

- до початку помітної втрати маси в предпластичному стані;
- у період інтенсивної деструкції з досягненням максимальної текучості пластичної маси;
- від початку затвердіння до завершення формування структури напівкоксу;
- перетворення напівкоксу в кокс з досягненням його «готовності».

Для кожної стадії можуть бути виділені квазікомпоненти [47, 48, 49], перетворення яких у паралельно-послідовних реакціях описуються рівняннями 1-го порядку:

$$dC / dt = -kC, \quad (3.4)$$

де  $C$  - поточна (у момент часу  $t$ , с) концентрація компонента;  $k$  - константа швидкості реакції,  $\text{с}^{-1}$ .

Виділення індивідуальних сполук із вугілля під час термічної дії також відбувається згідно з рівняннями 1-го порядку.

Процес коксування здійснюється в неізотермічних умовах при постійних значеннях швидкості підвищення температури  $T$  (К) на різних етапах нагрівання вугілля, що призводить до необхідності врахування залежності констант швидкості від температури за рівнянням Арреніуса:

$$k = k_0 \exp(-E / RT), \quad (3.5)$$

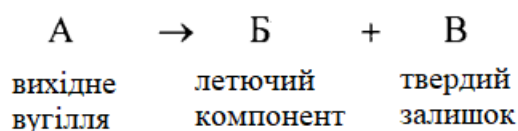
де  $k_0$  - передекспоненційний множник,  $\text{с}^{-1}$ ;  $E$  - енергія активації,  $\text{кДж/моль}$ ;  $T$  - абсолютна температура, К;  $R$  - газова стала,  $\text{кДж/(моль}\cdot\text{К)}$ .

При переході до координати температури рівняння типу (3.5) для довільного порядку реакції  $n$  записується у вигляді:

$$-dC / dT = (k_0 / \beta) \exp(-E / RT) C^n,$$

де  $\beta = dT / dt$ ,  $\text{К/с}$ .

Значення кінетичних параметрів  $n$ ,  $k_0$ ,  $E$  для сумарного процесу термічної деструкції вугілля зазвичай визначають шляхом обробки експериментальних даних, отриманих методом термогравіметричного аналізу (ТГА), за втратою маси зразків як функцією температури при постійній швидкості нагрівання  $\beta$ . Методи розрахунку кінетичних параметрів базуються на спрощеній схемі деструкції:



Аналіз літературних даних [51–54] показав, що кінетичні параметри деструкції, визначені за даними ТГА, залежать від типу вугілля і можуть суттєво відрізнятися для вугілля однакових марок і стадій метаморфізму. Це можна пояснити значним впливом на процес термічних перетворень

петрографічного (мацерального) складу вугілля [55]. Внесок мацералів у показники термічної деструкції петрографічно неоднорідного вугілля можна визначити методом регресійного аналізу [56].

Так, у [57] отримано регресійні рівняння, що пов'язують вихід (у відсотках до шихти) смоли, бензолу, коксового газу з показниками спікливості шихти (товщиною пластичного шару  $y$ ) і виходом летких речовин  $V_{daf}$ . У роботі [58] розглянуто математичний опис термічної деструкції петрографічно неоднорідного вугілля, зокрема трьох основних груп мацералів кам'яного вугілля – липтиніту, вітриніту та інертиніту. Для цих груп визначено числові значення кінетичних параметрів (порядки сумарних реакцій, енергії активації, передекспоненційні множники).

### 3.1.3 Методи визначення кінетичних параметрів та оцінки виходу цільових продуктів

Модель розрахунку виходу летких компонентів вугілля  $V_m^{daf}$ , яка базується на залежності від ступеня відбиття  $R_0$  Центрального та Західного Донбасу, можна представити як суперпозицію внесків трьох основних груп мацералів – липтиніту  $L$ , вітриніту  $V_t$  та інертиніту  $I$ :

$$V^{daf} = V_L^{daf} x_{vL} + V_{Vt}^{daf} x_{vVt} + V_I^{daf} x_{vI}, \quad (3.6)$$

де  $V_m^{daf}$  і  $x_{v,m}$  відповідно, вихід летких речовин із мацералів групи  $m$  ( $m=L, V_t, I$ ) та їх об'ємні частки у складі вугілля згідно з петрографічним аналізом.

Модель матеріального балансу процесу коксування базується на даних лабораторних і промислових досліджень матеріального балансу коксування на Маріупольському коксохімічному заводі [32].

Згідно з моделлю, вихід коксу  $q_k$ , смоли  $q_{см}$ , бензолу  $q_b$ , азоту  $q_a$ , сірководню  $q_{сер}$  і пірогенетичної води  $q_{пир}$  характеризується такими розрахунковими формулами:

$$q_k = \frac{100 - V_{uu}^d}{100 - V_k^d} \cdot 100 - 0,004(V_{uu}^d)^2 + 0,27V_{uu}^d - 1,14, \quad (3.7)$$

$$q_l = 4,54\sqrt{V_{uu}^d} - 7,9, \quad (3.8)$$

$$q_{cv} = 7,69 - 0,52V_{uu}^d + 0,0135(V_{uu}^d)^2, \quad (3.9)$$

$$q_b = 3,58 - 0,22V_{uu}^d + 0,00505(V_{uu}^d)^2, \quad (3.10)$$

$$q_a = 0,144N_{uu}^d, \quad (3.11)$$

$$q_{сер} = 0,213S_{uu}^d, \quad (3.12)$$

$$q_{нур} = 22,4 - 1,83V_{uu}^d + 0,039(V_{uu}^d)^2, \quad (3.13)$$

Авторами [33] були отримані такі формули для розрахунку теоретичного виходу продуктів коксування:

$$q_k = 100 \frac{1}{6} 0,857V_{uu}^d, \quad (3.14)$$

$$q_l = 0,559V_{uu}^d - 0,166S_{uu}^d, \quad (3.15)$$

$$q_{cv} = 0,135V_{uu}^d - 0,04S_{uu}^d, \quad (3.16)$$

$$q_b = 0,0443V_{uu}^d - 0,0132S_{uu}^d, \quad (3.17)$$

$$q_a = 0,0125V_{uu}^d - 0,0037S_{uu}^d, \quad (3.18)$$

$$q_{нур} = 0,106V_{uu}^d - 0,0315S_{uu}^d, \quad (3.19)$$

$$q_{сер} = 0,255S_{uu}^d. \quad (3.20)$$

Емпіричні формули (3.7–3.13), які забезпечують хорошу збіжність матеріальних балансів коксування різних вугільних шихт, рекомендовані авторами [33] для прогнозування виходу продуктів коксування. Однак розрахунковий вихід пірогенетичної води виявився дещо заниженим, а коксового газу – завищеним.

Для прогнозування виходу коксу перевагу пропонується віддати формулі (3.14), яка базується на теоретичному аналізі матеріального балансу коксування і дає результати, добре узгоджені з виробничими даними.

Для розрахунку теоретичного виходу хімічних продуктів коксування можуть бути використані формули (3.15–3.19), отримані шляхом поділу загального виходу парогазової фази  $0,857V_m^d$  (за вирахуванням виходу сірководню) на окремі складові відповідно до співвідношень, спостережуваних у відповідних виробничих умовах [33].

### **3.1.4 Вибір оптимального методу розрахунку кінетичних параметрів та оцінки виходу продуктів**

На склад і властивості продуктів термічної переробки суттєво впливають розмір частинок вугілля, вологість, швидкість нагрівання, тиск і температура.

Розроблена авторами [35] фізико-хімічна модель термічного перетворення твердого палива та розрахункова схема кінетичних процесів термічного перетворення не конкретизує хімічну природу сухого залишку, первинних і вторинних смол, які утворюються.

На її основі була запропонована нова схема, представлена на рис. 3.1, і виконано розрахунок констант швидкості реакцій розкладу основних компонентів органічної маси вугілля (ОМВ).

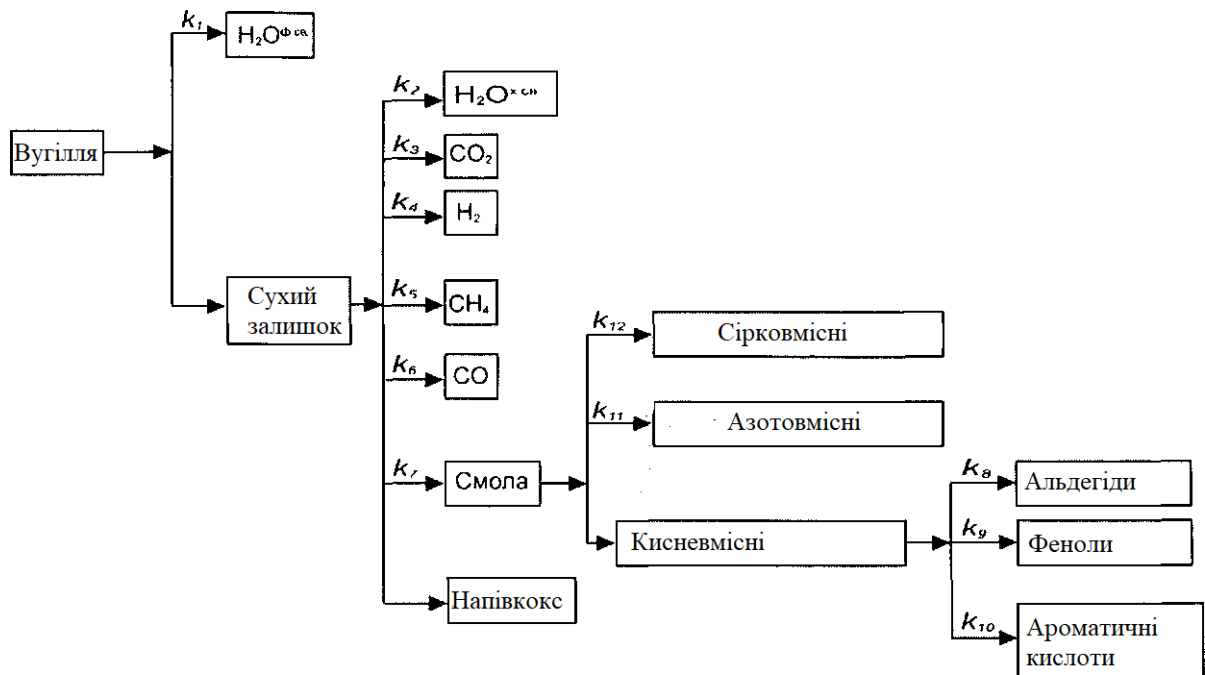


Рис. 3.1. Розрахункова схема кінетичних процесів термічного розкладу вугілля

Для аналізу ефективності енерготехнологічної переробки як приклад було розглянуто буре вугілля Донецького басейну. Склад вугілля представлений такими компонентами: волога  $W^p$  - 33%, зола  $A^p$  - 9,98,  $C^p$  - 41,2,  $H^p$  - 2,89,  $O^p$  - 12,1,  $S^p$  - 0,29,  $N^p$  - 0,6 [35]. Розмір вугільної частинки варіюється в діапазоні 0,05–0,3 мм.

Згідно зі схемою, наведеною на рис. 3.1, розрахунок процесу піролізу вугілля проводився поетапно [39] у такій послідовності:

1. Визначення параметрів вугільної частинки: істинної густини палива, об'єму, маси, площі поверхні вугільної частинки.
2. Визначення умов реагування водяної пари з поверхнею вугільної частинки.
3. Визначення умов реагування сполук, що виділилися з органічної маси вугілля при нагріванні до температури початку розкладання ОМВ.
4. Визначення кількісних характеристик продуктів реакції: маса вихідної речовини (індивідуальної сполуки), що реагує з воднем, маса



продукту реакції, кількість молекул продуктів  $i$ -ї реакції, кількість зіткнень  $i$ -ї реакції, константа швидкості  $i$ -ї реакції, час  $i$ -ї реакції.

На основі даної схеми вихідних речовин і шляхів утворення продуктів їх розкладу представлені результати виходу продуктів розкладу вугілля за сполуками, а на рис. 3.2 — за кінцевими продуктами.

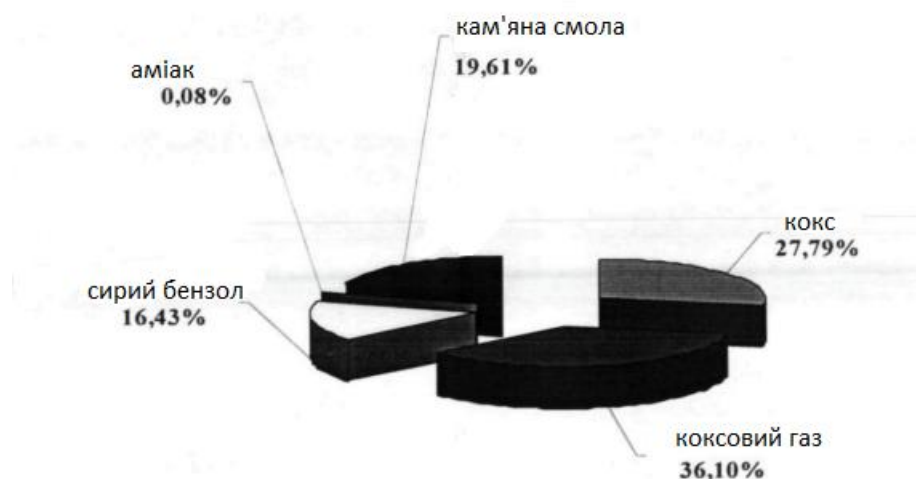


Рис. 3.2. Вихід продуктів гідропіролізу бурого вугілля

Як видно, в ряду метаморфізму кількість речовин, що утворюють кокс, збільшується, а з'єднання смоли зменшується, так як вугілля набуває більш упорядковану графітоподібну структуру.

### 3.2 Вибір методу підвищення ефективності процесу термічної переробки

Енерготехнологічна переробка твердих палив – це термічна та термохімічна обробка, що дозволяє отримувати штучні рідкі моторні палива з властивостями бензину та дизельного палива, енергетичне газоподібне паливо, а також тверде паливо з високою теплотою згорання. Основною сировиною для енерготехнологічної обробки твердих палив є високомокрі бурі вугілля з виходом летких  $V^{\text{daf}}=35-70\%$ , а також дешеве кам'яне вугілля з  $V^{\text{daf}}=40-45\%$ .

На сьогодні існують різноманітні схеми комплексної енерготехнологічної переробки твердого палива, розмаїття яких зумовлене видом використовуваного палива та його технічними характеристиками, а також цільовим використанням кінцевих продуктів споживачами.

Ці схеми базуються на таких процесах, як піроліз, гідропіроліз, гідроочищення, спалювання у киплячому шарі, а також плазмотермічна переробка. У результаті переробки різних твердих палив утворюється піролізний газ, який згодом може використовуватися для отримання теплової та електричної енергії у схемах із ПГУ.

Крім того, у процесі розкладу твердого палива, окрім піролізного газу, можливо отримання інших побічних продуктів – металургійного напівкоксу, рідких палив, активованого вугілля, застосування яких є досить різноманітним, зокрема для підвищення ефективності виробництва енергії з твердого палива.

Моделювання процесу розкладу твердого палива складається з таких етапів:

1. Вибір процесу для конкретного виду палива залежно від потреби у цільових продуктах.
2. Вибір структурної моделі органічної маси твердого палива залежно від фізичних властивостей і хімічного складу.
3. Вибір сполук органічної маси твердих палив із використанням довідкових даних щодо молекулярної структури твердих палив.
4. Вибір методу розрахунку термодинамічних властивостей сполук органічної маси твердих палив.
5. Вибір температурного інтервалу та різних реагентів із врахуванням особливостей проведення процесів переробки твердих палив.
6. Вибір механізму протікання можливих реакцій розкладу органічної маси твердих палив.
7. Вибір реакцій, протікання яких можливе з погляду термодинаміки.

8. Вибір методу розрахунку кінетичних параметрів процесу розкладу твердих палив та оцінки виходу цільових продуктів.

### **3.3 Дослідження способу та технологічної схеми енерготехнологічної переробки твердого палива**

Проведення аналізу технологічної схеми дозволяє врахувати витрати електроенергії та тепла на процес переробки твердого палива, починаючи з етапу підготовки і закінчуючи отриманням енергетичного газу для спалювання в газотурбінній установці (ГТУ). На основі даних теплового розрахунку визначається ексергія потоків, що надходять до системи та відводяться від неї [44].

Оцінка теплової ефективності роботи технологічної схеми переробки твердого палива проводиться на основі складених теплових балансів для окремих ділянок та системи в цілому. Такий підхід дозволяє комплексно розглядати блок переробки твердого палива, знаходити резерви для підвищення його ефективності, а також дає можливість порівнювати різні типи блоків переробки твердого палива.

Теплова ефективність може бути оцінена за допомогою теплового коефіцієнта корисної дії (ККД), який розраховується на основі статей теплового балансу.

Витрати теплоносіїв, необхідні для здійснення технологічного процесу, визначаються на основі теплового розрахунку [44].

Недоліками відомих способів переробки є обмеження за вмістом сірки та азоту у паливі, оскільки не передбачено очищення від сірчистих сполук, а також незначний вихід побічних продуктів, які можуть бути використані як у самій технологічній схемі в якості реагентів, так і в інших виробництвах.

Дослідження фізико-хімічних процесів розкладу органічної маси вугілля (ОМВ) дозволило розробити технологічну схему комплексної термічної переробки твердого палива з послідовним відводом продуктів розділення.

Для досягнення більш ефективного використання компонентів органічної маси твердого палива технологічна схема включає:

**Подрібнення палива до пилоподібного стану** із одночасним сушінням.

**Піроліз у псевдозрідженому шарі** за допомогою твердого теплоносія, який утворюється під час часткового спалювання вугільного пилу в технологічній топці, з отриманням парогазової суміші та напівкоксу.

**Поетапне розділення парогазової суміші:**

- на першій стадії – виділення продуктів, які не піддаються подальшому розкладу;
- на другій стадії – отримання продуктів, придатних для виробництва кам'яновугільної олії;
- на третій стадії – виділення легкої фракції смоли, яка використовується як товарний продукт для виробництва фенолальдегідних смол, поліамідів, поліарилатів тощо.

**Очищення отриманого газу** від сірководню, аміаку та сирого бензолу (основний компонент – бензол), що використовується як сировина для хімічної промисловості, у лакофарбовому виробництві як розчинник, а також як компонент моторного палива для підвищення октанового числа тощо.

**Виробництво активованого вугілля** з частини напівкоксу для застосування як сорбент.

**Парокиснева газифікація частини напівкоксу.**

**Спалювання суміші коксового та генераторного газу** в камері згоряння газотурбінної установки з утилізацією теплоти продуктів згоряння у котлі-утилізаторі для отримання пари, яка використовується у процесі газифікації напівкоксу.

Ця технологічна схема дозволяє переробляти кам'яне та буре вугілля, а також торф.

### Висновки до розділу 3

1. За допомогою адитивної методики виконано розрахунок основних термодинамічних функцій сполук, що формують органічну масу твердого палива (теплоємність, ентальпія, ентропія, вільна енергія).

2. Аналіз технологічної схеми переробки твердого палива здійснюється поетапно з отриманням даних для розрахунку схем та підвищення їх ефективності, що включають моделі молекулярної структури, моделі процесів розкладу з термодинамічними параметрами, кінетичну модель розкладу, можливість відведення проміжних продуктів і режим нагрівання.

3. Розроблена технологічна схема включає відведення проміжних продуктів і ступеневе охолодження в конденсаторах.

4. Основні критерії ефективності технологічної схеми: економія вихідних ресурсів (твердого палива, води), можливість використання продуктів переробки, уловлювання хімічних продуктів, контроль якості сульфату амонію та поглинального масла, підвищення ККД обладнання блоку очищення коксового газу.

5. У типовій схемі теплова ефективність ділянки очищення газу становить близько 5%, а в розробленій схемі ефективність підвищується завдяки поліпшенню теплової ефективності, використанню продуктів переробки та економічній ефективності.

## ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень отримано нове вирішення **актуального наукового завдання**, встановлення найбільш ефективних методів підвищення ефективності переробки твердого палива, на основі яких можна зробити наступні висновки:

1. Процеси піролізу, гідропіролізу та гідрогенолізу мають низьку енергетичну ефективність і великі витрати на ресурси (паливо, вода для охолодження парогазової суміші), що обмежує їх застосування.

2. Для оцінки ефективності процесів розкладу необхідний глибокий аналіз складу вихідного палива та моделювання процесів розкладу органічної маси твердого палива.

3. Оцінка ефективності роботи апарата-піролізера потребує теплового балансу з урахуванням складу палива та способу переробки, що було враховано при вдосконаленні методу теплового розрахунку піролізера.

4. Виявлені фізико-хімічні закономірності та термодинамічні функції вихідних сполук органічної маси твердого палива дозволили розробити загальний алгоритм розрахунку процесу переробки для будь-якого твердого палива.

5. Модель процесу розкладу дозволяє підбирати оптимальні параметри процесу (температуру та час відведення сполук), що зменшують утворення небажаних продуктів розкладу, таких як вуглекислий газ та аміак.

6. Розклад торфу ускладнений високим вмістом вологи, що потребує використання лужних розчинів для облагороджування палива перед спалюванням.

7. Для підвищення ефективності розкладу вугілля пропонується відводити тетраметиларени при 400°C і після охолодження до 300°C здійснювати їх розкладання за допомогою тепла, що виділяється при нагріванні решти органічної маси до 550°C, з виділенням метану.

8. Необхідне багатоетапне охолодження продуктів розкладу з відведенням конкретних продуктів для подальшого використання в технологічних схемах комплексної енерготехнологічної переробки твердого палива.

9. Продукти кам'яновугільної смоли, такі як нафталін і його похідні (метил- та диметилнафталін), можуть використовуватися як поглиначі при очищенні коксового газу від бензолу.

10. Дослідження фізико-хімічних процесів розкладу органічної маси вугілля дозволило розробити методику розрахунку технологічної схеми переробки твердого палива і створити схему комплексної термічної переробки з послідовним відведенням продуктів розділення, що підвищує ефективність процесу.

### Список використаних джерел

1. Назарова І. О. Підвищення енергоекологічної ефективності біопаливних котелень. Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки, 31(70)(4), 148–153. 2020.
2. Бондаренко І. М., Петрова Л. Ю. Дослідження процесу піролізу деревини. Наукові праці Українського університету, 2(12), 45–49. 2019.
3. Ключ С. В., Жовмир Н. Н., Маслюкова З. В. Оптимізація параметрів часткової газифікації біомаси. Відновлювана енергетика, 3, 85–92. 2015.
4. Мещанін В. І., Мірошниченко Д. В. Вплив вологи вугільної шихти на підготовку до коксування. Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, 123 с. 2023.
5. Григоров А. Б., Сінкевич І. В. Використання вторинної сировини у виробництві палива. Видавництво “Крок”, 127 с. 2023.
6. Бондарь В. А. Енергозберігаючі технології коксування. Вісник Харківського національного технічного університету, 52, 89–96. 2021.
7. Демченко О. І., Кравець І. М. Піроліз вуглецевмісних матеріалів. Журнал енергетичних технологій, 7(2), 34–39. 2020.
8. Михайленко Т. О., Воробйов В. Г. Вплив газифікації на якість вугільних матеріалів. Український журнал хімії, 3(4), 78–85. 2022.
9. Коваленко Л. М., Овчаренко В. С. Аналіз процесів напівкоксування вугілля. Технічні науки, 25(1), 47–54. 2019.
10. Сидоренко В. І., Литвиненко О. С. Інновації у термічній переробці вугілля. Енергетика України, 9(3), 123–128. 2021.
11. Шульга І. В., Мірошниченко Д. В. *Устаткування підприємств з переробки твердих горючих копалин*. Харків-Тернопіль: Крок. 2022.
12. Національний університет водного господарства та природокористування. Газифікація бурого вугілля для отримання енергетичного газу. *Вісник НУВГП*, 117–120. 2020.
13. Кафедра технології переробки нафти, газу і твердого палива. Напівкоксування і газифікація вугілля: технологічні аспекти. *Навчальний матеріал кафедри*. 2023.
14. Білогубов О. М. Дослідження енергетичних процесів газифікації вугілля. *Енергетика України*, 89(4), 45–50. 2021.
15. Буркало В. С. Технологія піролізу деревини для отримання синтез-газу. *Лісівництво і деревообробка*, 27, 83–90. 2019.
16. Воронін П. А. Хімічні процеси в коксуванні бурого вугілля. *Хімія і технологія*, 15(3), 56–63. 2018.
17. Дубровський І. М. Перспективи використання підземної газифікації вугілля. *Вуглепереробка*, 7(3), 12–20. 2020.



18. Кучеренко В. С., Мартиненко Л. В. Порівняльний аналіз газифікації бурого та кам'яного вугілля. *Паливна енергетика*, 3(2), 27–34. 2021.
19. Олійник П. П. Аналіз продуктивності установок напівкоксування вугілля. *Наукові записки Інституту енергетики*, 6, 76–83. 2020.
20. Бенеш В.І., Термічна переробка твердих палив: теорія та практика. Київ: Наукова думка, 2016.
21. Горський С.М., Технологія термічної обробки твердих палив. Харків: ХТЕІ, 2015.
22. Кульчицький М.П., Технології енергетичного використання твердих палив. Львів: ЛДУБЖТ, 2018.
23. Бойчук О.І., Термічні процеси в енергетиці. Київ: Техніка, 2017.
24. Яковенко С.А., Переробка біомаси та твердих палив. Дніпро: ДНУ, 2019.
25. Kovacicova M., Pavlova Z. *Thermal treatment of solid fuels: Environmental impact and efficiency*. *Energy and Environment Journal*, 29(3), 345-356. 2020.
26. Jung J., Lee S. *Pyrolysis and gasification of coal: thermochemical aspects*. *Fuel Processing Technology*, 101(4), 58-72. 2019.
27. Jha M.K., Yadav A.K. *Thermal treatment technologies for waste-to-energy conversion*. *Journal of Environmental Management*, 204(3), 217-229. 2018.
28. Patel K., Kumar V. *Advances in pyrolysis of solid fuels*. *Fuel*, 278(1), 118239. 2021.
29. Gallego E., de la Torre A. *Thermal conversion technologies for biomass and solid fuels*. *Renewable Energy Reviews*, 26(5), 473-489. 2019.
30. Kovacs P., Varga M. *Optimization of thermal treatment of solid fuels in industrial applications*. *Energy Systems and Policy*, 43(2), 105-120. 2020.
31. Wang X., Ma H. *Thermal treatment of coal and biomass blends for improved energy recovery*. *Energy and Fuels*, 34(7), 8590-8604. 2020.
32. Choi H., Kim J. *Waste management and energy recovery from solid fuels: Thermal conversion processes*. *Waste Management*, 96(2), 111-122. 2019.
33. Tang X., Li Y. *Innovations in thermal processes for sustainable solid fuel management*. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 40(6), 5724-5732. 2021.
34. Kakaras E., Moutsou S. *Combustion and gasification of solid fuels: Technologies and applications*. *Clean Energy*, 6(4), 543-558. 2018.
35. Borrmann J., Dreyer C. *Thermal treatment of municipal solid waste for energy recovery*. *Waste-to-Energy Systems: Analysis and Application*, 17(8), 312-324. 2019.
36. Lee T., Chang H. *Kinetic modeling of coal pyrolysis in industrial processes*. *Energy Conversion and Management*, 196, 26-37. 2020.

37. Kuznetsov M., Sokolov S. *Thermal power engineering: Solid fuel technologies and their optimization*. Power Engineering Journal, 36(6), 44-58. 2021.
38. Al-Salem S., Lettieri P. *Thermal treatment of waste and solid fuels for sustainable energy production*. Waste Management & Research, 38(12), 1286-1301. 2020.
39. Olsson D., Jacobson B. *Thermal processes for the recovery of energy from biomass*. Biomass Conversion and Biorefinery, 9(5), 783-792. 2019.
40. Smith A., Johnson M. *Review on gasification technologies for thermochemical conversion of biomass and coal*. Fuel Processing Technology, 174(3), 147-158. 2018.
41. Bickel P., Berger A. *Waste-to-energy technologies: Thermal treatment of solid fuels*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 128(4), 1090-1105. 2021.
42. Green F., Hughes G. *Energy recovery from solid fuels: Environmental and economic perspectives*. Journal of Cleaner Production, 235, 324-335. 2020.
43. Krzyżaniak M., Cholewa M. *Experimental investigations of coal pyrolysis kinetics*. Thermal Science, 25(2), 587-602. 2021.
44. Li C., Zhang X. *Optimization and modeling of thermal treatment of biomass and solid fuels*. Environmental Science & Technology, 53(2), 350-360. 2019.
45. López M., García J. *Thermal and catalytic upgrading of solid fuels for cleaner energy*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 39(1), 548-560. 2021.
46. Schneider M., Zeldovich A. *Solid fuel combustion and gasification technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, 68, 47-59. 2018.
47. Wang L., Zhang Y. *Thermal treatment of solid fuels: Environmental and process efficiencies*. Energy Efficiency, 13(5), 1299-1310. 2020.
48. Vassilev S., Vassileva C. *Characterization of solid fuels for efficient thermal treatment*. Energy Sources, 40(7), 751-762. 2018.
49. Goldstein J., Farthing J. *State-of-the-art technologies for thermal conversion of solid fuels*. Journal of Thermal Science and Engineering Applications, 13(4), 040901. 2021.
50. Сидоренко В.І., Лисенко В.Г. *Основи термічної обробки твердих палив*. Київ: Наукова думка. 2017.
51. Стовбан О.О., Левченко М.В. *Енергетичні системи на твердому паливі: процеси термічної переробки*. Харків: ХНЕУ. 2018.
52. Заяць В.П., Чумак О.М. *Технічні аспекти термічної переробки твердих органічних відходів*. Донецьк: ДонНТУ. 2016.
53. Павленко Л.Г., Шевченко В.О. *Інноваційні технології термічної переробки біомаси та твердих палив*. Одеса: ОНАЗ. 2019.
54. Григор'єв О.В., Бондаренко А.В. *Технології переробки твердих палив у енергетичних установках*. Львів: ЛНУ. 2020.

55. Ребров І.В., Поляков О.Ю. *Газифікація твердих палив: теоретичні основи та промислові технології*. Київ: НТУУ "КПІ". 2020.
56. Ковальчук М.О., Бережний В.Г. *Технології утилізації твердих палив і відходів для енергетики*. Харків: НТУ "ХПІ". 2021.
57. Білінська І.А., Гуменюк О.О. *Переробка твердих палив для теплоенергетичних установок*. Житомир: ЖДУ ім. І. Франка. 2018.
58. Савченко С.В., Куценко А.В. *Сучасні технології спалювання та газифікації твердих палив*. Черкаси: ЧНТУ. 2019.
59. Демченко П.П., Тимошенко О.М. *Технології енергетичного використання твердих палив в Україні*. Київ: Інститут технічної теплофізики НАН України. 2017.