

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

**ШВЕД МАРІЯ ЄВГЕНІВНА**



УДК 502.3:504:5:662.6/74

**ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПРОДУКТІВ ОКСИДАЦІЙНОГО  
ОЧИЩЕННЯ КАМ'ЯНОГО ТА БУРОГО ВУГІЛЛЯ**

05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному університеті «Львівська політехніка»  
Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:** доктор технічних наук, професор  
**Пиш'єв Сергій Вікторович,**  
Національний університет «Львівська політехніка»,  
професор кафедри хімічної технології переробки  
нафти та газу

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, старший науковий співробітник  
**Чешко Федір Федорович,**  
Державне підприємство «Український державний науково-  
дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», м. Харків,  
вчений секретар

кандидат технічних наук, старший науковий співробітник  
**Брик Дмитро Васильович,**  
Інститут геології і геохімії горючих копалин  
НАН України, м. Львів,  
завідувач відділу проблем геотехнології горючих копалин

Захист відбудеться «30» березня 2018 р. о 15<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті «Львівська політехніка»  
(79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, VIII н. к., ауд. 339).

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

Автореферат розісланий «22» лютого 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 35.052.07  
д.т.н., професор



Б.О. Дзіняк

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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

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

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

Зазначимо, що у ході процесу оксидційного знесірчення (ОЗ) як побічний продукт утворюється смола розкладу органічної маси вугілля (ОМВ). Особливо велика кількість цієї смоли одержується під час знесірчення бурого вугілля. Проте у попередніх працях методи і напрямки застосування смоли детально не вивчались, а вплив чинників на її властивості не досліджувався взагалі. Виходячи із вищеподаного та враховуючи великі запаси в Україні високосірчистого бурого та низькометаморфізованого вугілля, дослідження процесу ОЗ даних марок вугілля та ефективного застосування отриманих продуктів (наприклад, знесірченого вугілля як сировини для приготування ПВП та смоли розкладу) є актуальними питаннями на сьогодні і потребують детального вивчення.

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

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

### **Мета і завдання дослідження.**

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

*Для досягнення мети необхідно розв'язати такі основні завдання:*

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

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

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

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

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

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

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

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

### **Методи дослідження.**

Процес оксидаційного очищення вугілля здійснювали за умов, близьких до ізотермічних у псевдозрідженому шарі, що утворювався подачею паро-повітряної суміші. Технічний аналіз вугілля, а саме: визначення вологості, зольності, виходу летких речовин, різних форм сірки у вугіллі проводили згідно з нормативними документами. Вміст загальної сірки у вугіллі визначали методом Ешка. Для вивчення складу газів знесірчення застосовувалась проявна адсорбційна хроматографія. Визначення кінематичної та умовної в'язкості, густини, зольності, вмісту сірки, коксивності, масової частки води, температури спалаху у відкритому тиглі, температури застигання смоли розкладу органічної маси вугілля проводили згідно з нормативними документами. Температуру розм'якшення, дуктильність, пенетрацію, адгезію бітумів визначали за стандартизованими методиками.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у тому, що вперше:

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

- встановлено межі значень чинників процесу оксидаційного очищення високосірчастого низькометаморфізованого кам'яного вугілля, які забезпечується мінімальне перетворення органічної частини вугілля та максимальне перетворення піритної сірки в її діоксид, які нададуть змогу отримувати сировину для виробництва пиловугільного палива;

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

**Практичне значення отриманих результатів.**

Встановлено, що використання оксидаційних технологій для знесірчення низькометаморфізованого високосірчастого вугілля дозволить збільшити сировинну базу металургійної промисловості. На основі проведених досліджень розроблено експериментально-статистичну математичну модель і визначено оптимальні умови ОЗ кам'яного вугілля низького ступеня вуглефікації, які дозволять одержати знесірчений продукт з вмістом сірки до 1,5 % мас., зольністю до 10 % мас. та виходом летких до 38 %, що відповідає вимогам до сировини для виробництва пиловугільного палива.

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

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

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

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

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

**Апробація результатів роботи.** Основні положення дисертаційної роботи доповідалися та опубліковані в матеріалах міжнародних та вітчизняних конференцій, зокрема: VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Розвиток наукових досліджень» (м. Полтава, Україна, 2012 р.); 11 Students' Science Conference" (Bedlewo, Poland, 2013); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Україна, 2014 р.); 72 студентській науково-технічній конференції (м. Львів, Україна, 2014 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, Україна, 2015 р.); II Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин» (м. Львів, Україна, 2015 р.); IX Українській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення – 2016» (м. Вінниця, Україна, 2016 р.); VIII науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості» (м. Львів, Україна, 2016 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хімотології» (с. Волосянка, Україна, 2017 р.).

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

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

### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів; наведено дані щодо публікацій за результатами досліджень, структури і обсягу дисертації, а також відзначено особистий внесок автора.

У **першому розділі** розглянуто загальну кількість запасів невідновлюваних джерел енергії та встановлено яку частку у даних запасах займає вугілля. Наведено інформацію щодо напрямків споживання первинних енергетичних ресурсів, зокрема вугілля, у світі та Україні. Описано структуру та особливості вугілля. Оскільки у вугіллі містяться сірковмісні сполуки, наведено кількість покладів високосірчистого вугілля у світі та Україні. Встановлено причини неможливості використання вугілля із високим вмістом сірки в жодній галузі промисловості. Описано методи, які дозволяють частково усунути чи попередити наслідки, що виникають під час використання вугілля з високим вмістом сірки. Коротко охарактеризовано роботи, присвячені оксидаційному очищенню вугілля різних марок, та на підставі аналізу цих робіт сформовано перспективний напрямок досліджень, а саме: одержання та застосування вугілля, очищеного від сірки оксидаційним методом, у якості сировини для виробництва пиловугільного палива. Наведено вимоги, які висуваються до сировини для виробництва пиловугільного палива. Згідно з ТУ У

10.1-30962337-006:2009 “Угли каменные для пылеугольного вдувания в доменную печь” ПВП може випускатись чотирьох марок, до яких висуваються дещо різні вимоги. Так, згідно з даних технічних умов для кам’яного вугілля марки довгополум’яне газове (ДГ) вміст загальної сірки ( $S_t^d$ ), зольність ( $A^d$ ) та вихід летких речовин ( $V^{daf}$ ) повинні бути наступними:

- для марки №1:  $S_t^d \leq 1,0 \%$ ;  $A^d \leq 8,0 \%$ ;  $V^{daf} \leq 38,0 \%$ ;
- для марки №2:  $S_t^d \leq 1,2 \%$ ;  $A^d \leq 10,0\%$ ;  $V^{daf} \leq 38,0 \%$ ;
- для марки №3:  $S_t^d \leq 1,5 \%$ ;  $A^d \leq 10,0 \%$ ;  $V^{daf} \leq 38,0 \%$ ;
- для марки №4:  $S_t^d \leq 1,5 \%$ ;  $A^d \leq 10,0 \%$ ;  $V^{daf} \leq 40,0 \%$ .

Оскільки в процесі оксидаційного очищення вугілля крім основного продукту (знесірченого вугілля) одержується смола розкладу органічної частини вугілля, проаналізовано також найперспективніші напрямки її застосування.

У **другому** розділі наведено характеристики вихідного вугілля: трьох фракцій кам’яного вугілля марки ДГ (фр. 0,1-0,25 мм:  $S_t^d - 3,16 \%$  мас., вміст піритної сірки ( $S_p^d$ ) – 1,60 % мас., зольність ( $A^d$ ) – 8,15 % мас.,  $V^{daf} - 38,08 \%$  мас.; фр. 0,25-0,315 мм:  $S_t^d - 2,98 \%$  мас.,  $S_p^d - 1,53 \%$  мас.,  $A^d - 8,22 \%$  мас.,  $V^{daf} - 38,48 \%$  мас.; фр. 0,315-0,5 мм:  $S_t^d - 2,81 \%$  мас.,  $S_p^d - 1,54 \%$  мас.,  $A^d - 8,00 \%$  мас.,  $V^{daf} - 38,16 \%$  мас.) та фр. 0,1-0,25 мм бурого вугілля ( $S_t^d - 4,12 \%$  мас.,  $S_p^d - 2,02 \%$  мас.,  $A^d - 9,61 \%$  мас.,  $V^{daf} - 38,16 \%$  мас.). Окрім того, наведено характеристики речовин, які використовувались у дослідженнях.

Описано методики проведення експериментів та аналізів вихідної сировини й отриманих продуктів; подано алгоритми розрахунків для оброблення одержаних експериментальних даних. Обґрунтовано вибір основних показників оцінки ефективності процесу оксидаційного очищення з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива, а саме:

- ступінь перетворення загальної сірки (СПЗС);
- ступінь вилучення піритної сірки (СВПС);
- ступінь збільшення зольності (СЗЗ);
- ступінь зміни виходу летких речовин (СЗВЛ).

Показник СПЗС характеризує кількість сірки, яка перетворилася у газоподібні сірковмісні продукти і не потрапить у доквілля при подальшому використанні знесірченого вугілля, тобто характеризує екологічну ефективність процесу ОЗ. Даний показник розраховували за формулою (1), %:

СВПС, що характеризує співвідношення швидкостей перетворення піритної сірки і ОМВ, розраховували за формулою (2), %:

$$СПЗС = \frac{S_{t0}^a \cdot 100 - S_t^a \cdot x_c}{S_{t0}^a}, \quad (1), \quad СВПС = \frac{S_{p0}^d - S_p^d}{S_{p0}^d} \cdot 100, \quad (2),$$

де  $S_{t0}^a$  – вміст загальної сірки у вихідному вугіллі на аналітичну пробу, % мас.;  $S_t^a$  – вміст загальної сірки у знесірченому вугіллі на аналітичну пробу, % мас.;  $x_c$  – вихід знесірченого вугілля, % мас.;  $S_{p0}^d$  – вміст піритної сірки у вихідному вугіллі на

суху пробу, % мас.;  $S_p^d$  – вміст піритної сірки у знесірченому вугіллі на суху пробу, % мас.

Показники СЗЗ та СЗВЛ, що характеризують вплив чинників процесу оксидаційного очищення на зольність і вихід летких речовин знесірченого вугілля, розраховували за формулами (3, 4), %.

$$CЗЗ = \frac{A^d - A_0^d}{A_0^d} \cdot 100, \quad (3), \quad CЗВЛ = \frac{V_0^{daf} - V^{daf}}{V_0^{daf}} \cdot 100, \quad (4),$$

де  $A^d$  – зольність знесірченого вугілля на суху пробу, % мас.;  $A_0^d$  – зольність вихідного вугілля на суху пробу, % мас.;  $V_0^{daf}$  – вихід летких речовин вихідного вугілля на суху беззольну пробу, % мас.;  $V^{daf}$  – вихід летких речовин знесірченого вугілля на суху беззольну пробу, % мас.

У **третьому розділі** висвітлено результати досліджень впливу гідродинамічних параметрів, що впливають на характеристики киплячого шару (розмір зерна, лінійна швидкість руху оксиданту(ЛШРО)), та основних чинників (температура, склад та витрата оксиданту, тривалість процесу) на процес оксидаційного очищення високосірчистого низькометаморфізованого кам'яного вугілля з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива. Вибір цього типу вугілля ґрунтується на тому, що з економічної точки зору його найдоцільніше використовувати саме для виробництва сировини для одержання ПВП, оскільки високометаморфізоване кам'яне вугілля, першочергово антрацит, доволі успішно знаходить застосування у енергетиці, а вугілля середнього ступеня метаморфізму (марки Ж і К) – особливо цінна сировина для коксування.

На основі аналізу попередніх робіт, присвячених оксидаційному очищенню вугілля різного ступеня метаморфізму, та спираючись на вимоги до сировини для виробництва пиловугільного палива, спрогнозовано, що ОЗ з метою одержання сировини для ПВП має суттєві відмінності від процесів, які вивчалися раніше: оксидаційне знесірчення потрібно здійснювати таким чином, щоб звести до мінімуму зростання зольності та виходу летких (бажано, взагалі, досягнути зменшення останнього показника), водночас вміст сірки у знесірченому вугіллі не повинен перевищувати 1,5 % мас.

Першочерговим завданням досліджень з вивчення оксидаційного очищення високосірчистого низькометаморфізованого кам'яного вугілля з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива було встановлення оптимальних гідродинамічних параметрів процесу, що здійснюється у киплячому шарі, які залежать від ЛШРО та розміру зерен. Встановлення оптимальних значень вищеподаних параметрів проводили при однакових чинниках, які були вибрані на основі оптимальних умов оксидаційного знесірчення інших марок вугілля (тривалість – 15 хв; температура – 425 °С; кратність витрати оксиданту (КВО) – 4,8 м<sup>3</sup>/(год·кг); вміст водяної пари в оксиданті – 30 % об.).

Встановлено, що збільшення лінійної швидкості руху оксиданту спричиняє до збільшення інтенсивності перетворення органічної маси вугілля, внаслідок чого зменшується вихід знесірченого вугілля (рис. 1), збільшуються зольність та вихід летких. Однак ЛШРО інтенсифікує реакції перетворення піритної сірки, що



супроводжується збільшенням ступеня вилучення піритної сірки (рис. 2). Найінтенсивніші зміни у ході перетворень піриту відбуваються в інтервалі значень ЛШРО до 0,055-0,088 м/с. Подальше збільшення ЛШРО незначно впливає на ступені вилучення і перетворення сірки.

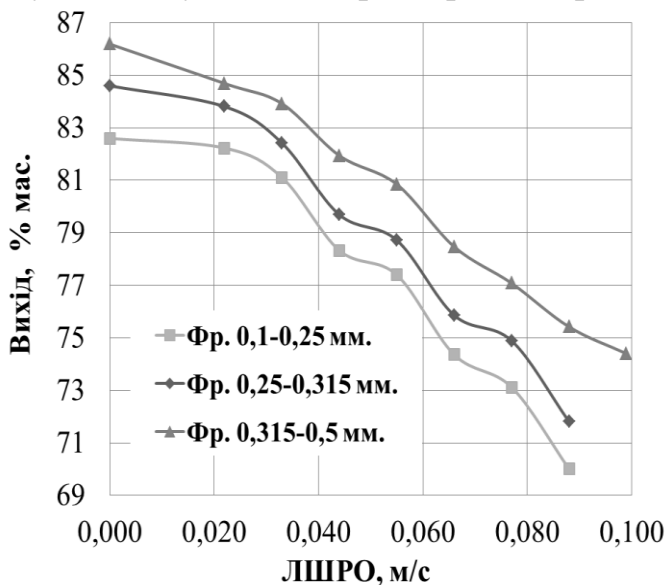


Рис. 1. Залежність виходу знесірченого вугілля від ЛШРО і розміру зерен вугілля

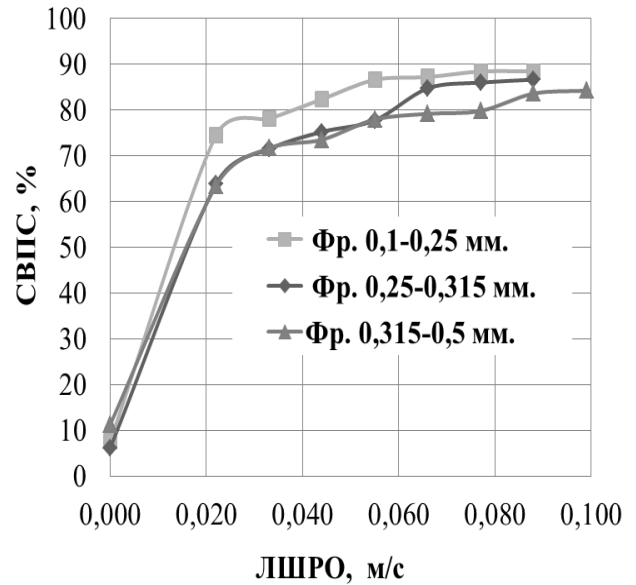


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення піритної сірки від ЛШРО і розміру зерен вугілля

На підставі отриманих результатів досліджень для характеристики інтенсивності масопереносу газоподібного реагенту (кисню, водяної пари) до зерна сировини (вугілля, пірит) розраховано параметри киплячого шару ( $\epsilon$ , порізність), безрозмірні критерії Шервуда ( $Sh$  – аналог критерія Нуссельта), та коефіцієнт масообміну на одиницю зовнішньої поверхні контакту фаз ( $\beta$ , м/с) за параметрів, які характеризують ключові зміни у ході перетворень піритної сірки та органічної частини вугілля. Встановлено, що загальна швидкість реакцій перетворення сірки перестає лімітуватися процесами зовнішньої дифузії оксиданту (відбуваються переходи із зовнішньодифузійної у кінетичну або внутрішньодифузійну області) за наступних умов: для фр. 0,1-0,25 мм при ЛШРО 0,055 м/с ( $\epsilon = 0,77$ ;  $Sh \cdot 10^3 = 3,42$ ;  $\beta \cdot 10^3 = 2,64$  м/с); для фр. 0,25-0,315 мм при ЛШРО 0,066 м/с ( $\epsilon = 0,63$ ;  $Sh \cdot 10^3 = 8,698$ ;  $\beta \cdot 10^3 = 3,90$  м/с); для фр. 0,315 – 0,5 мм при ЛШРО 0,088 м/с ( $\epsilon = 0,58$ ;  $Sh \cdot 10^3 = 18,43$ ;  $\beta \cdot 10^3 = 5,67$  м/с).

Для встановлення та візуалізації оптимальних гідродинамічних параметрів нанесено області цих параметрів, за яких вдається досягнути певні характеристики знесірченого вугілля, що відповідають вимогам до сировини для виробництва пилувугільного палива (рис.3). Лише при застосуванні найдрібнішої з досліджуваних фракцій (0,1-0,25 мм), за умов, коли швидкість реакцій перетворення сірки лімітується зовнішньою дифузійною оксиданту (ЛШРО =0,030-0,042 м/с;  $\beta = 1,63-2,13 \cdot 10^3$  м/с), вдається отримувати знесірчене вугілля, що повністю відповідає вимогам до сировини для виробництва пилувугільного палива марки № 3, 4. Для інших фракцій досягнути сукупності параметрів, які відповідали би вимогам до ПВП, не вдається.

З рис. 3 видно, що оптимальні значення ЛШРО (з точки зору максимального вилучення сірки) у більшості випадків відрізняються від їх оптимальних значень, які

забезпечують допустиму глибину деструкції і вигорання органічної маси вугілля (для отримання знесірченого вугілля із задовільними показниками зольності та виходом летких). Тому для мінімізації глибини перетворення ОМВ проводили дослідження зі встановлення оптимальних значень інших чинників процесу (температури, тривалості, витрати та складу оксиданту). Ці дослідження впливу чинників на процес ОЗ з метою одержання сировини для ПВП проводилися із фракцією крупністю зерна 0,1-0,25 мм та за ЛШРО, що дорівнює 0,044 м/с (середнє значення між значеннями лінійної швидкості руху оксиданту, які забезпечують перебіг реакцій перетворення піриту в кінетичній області, та значеннями, що дають змогу одержати сировину для виробництва ПВП з зольністю  $\leq 10\%$ ).

**Значення ЛШРО і  $\beta$ , за яких можливе одержання сировини для виробництва ПВП**

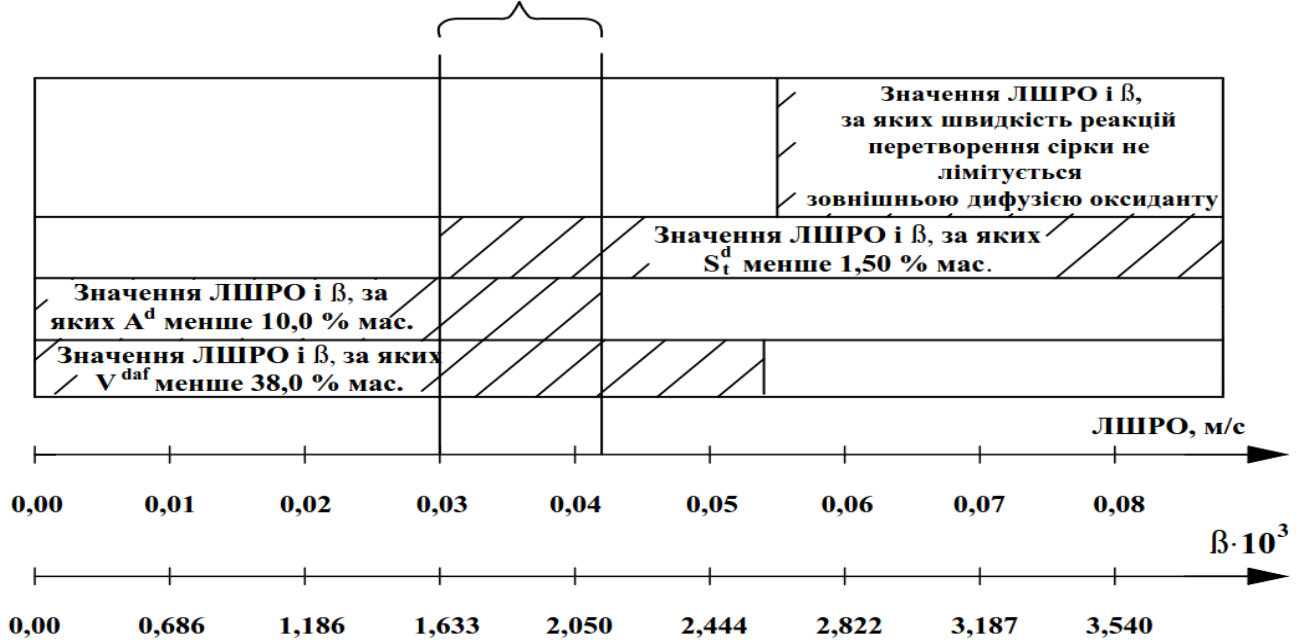


Рис. 3. Діаграма впливу ЛШРО на основні характеристики знесірченого вугілля фр. 0,1-0,25 мм.

Вивчення впливу одного з чинників на процес проводили внаслідок його заміни при фіксованих значеннях інших чинників.

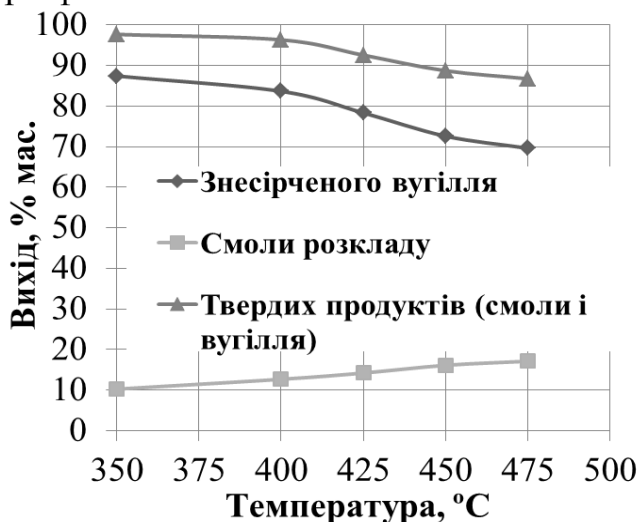


Рис. 4. Залежність виходів продуктів від температури

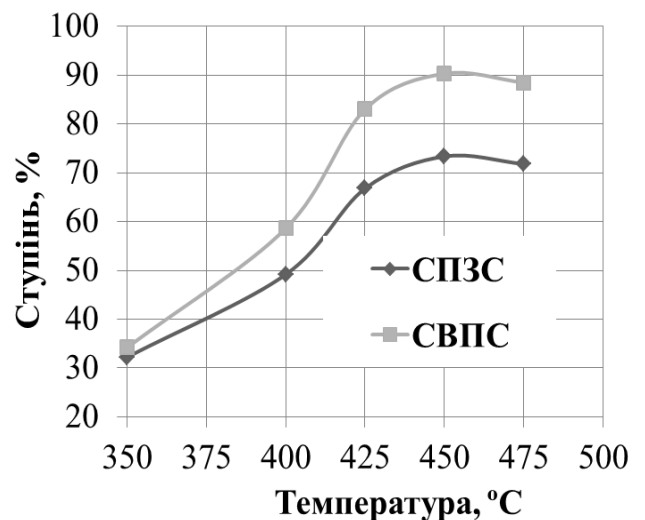


Рис. 5. Залежність ступенів перетворення та вилучення сірки від температури

Підвищення температури інтенсифікує як вигорання, так і термічний розклад органічної маси досліджуваного кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму, що своєю чергою приводить до зменшення виходу знесірченого вугілля, збільшення виходу смоли розкладу, та зменшення їхньої сумарної кількості (рис. 4).

З підвищенням температури до 425 °С збільшується ступінь вилучення та перетворення сірки (рис. 5).

На рис. 6 наведено діаграму, заштриховані частини якої – це області значень зольності, виходу летких та вмісту сірки у знесірченому вугіллі, які відповідають вимогам до сировини для виробництва ПВП.

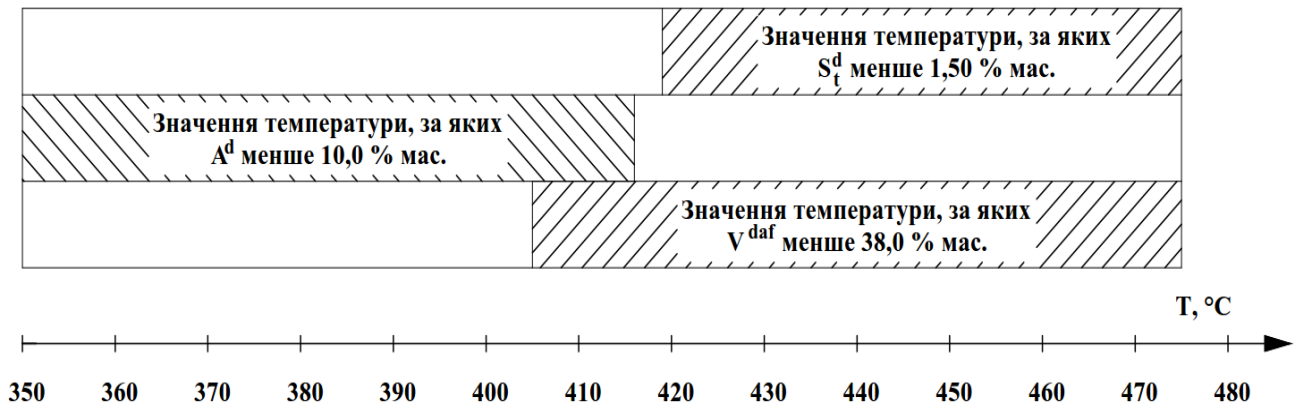


Рис. 6. Діаграма впливу температури на основні характеристики знесірченого вугілля

Умови проведення досліджень: фр. 0,1-0,25 мм; ЛШРО – 0,044 м/с;  
КВО – 4,8 м<sup>3</sup>/(год·кг); тривалість – 15 хв; вміст водяної пари в оксиданті – 30 % об.

Як видно із рис. 6, досягнути необхідних значень всіх основних характеристик вугілля (зольність, вихід летких і вміст сірки) за умов, коли ЛШРО дорівнює 0,044 м/с не вдається за жодних температур (заштриховані області не перетинаються).

Надалі вивчали вплив наступного чинника (тривалості) на процес та визначення його оптимальних значень.

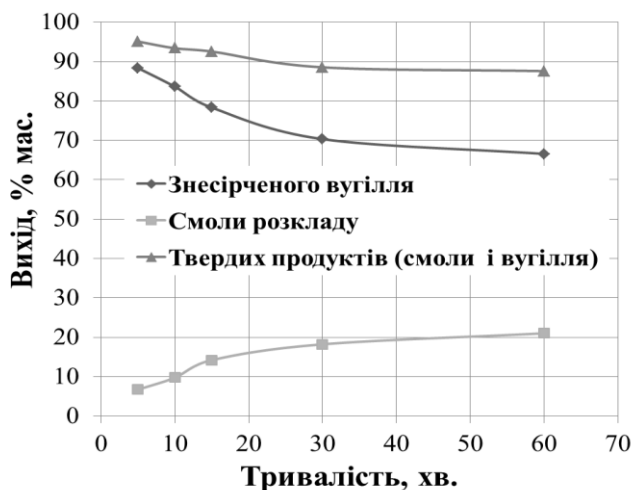


Рис. 7. Залежність виходів продуктів від тривалості процесу

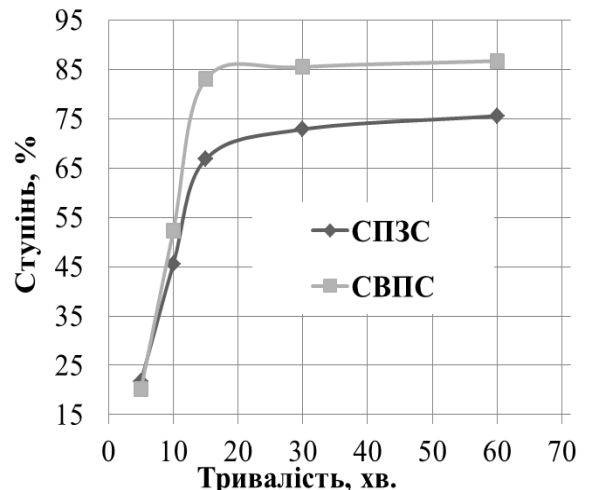


Рис. 8. Залежність ступенів перетворення та вилучення сірки від тривалості процесу

Збільшення тривалості процесу спричиняє до зменшення виходу знесірченого вугілля та твердих продуктів і зростання виходу смоли розкладу (рис. 7). Це пояснюється тим, що упродовж всього досліджуваного періоду відбуваються реакції

вигорання та термічного розкладу органічної частини вугілля. При збільшенні тривалості процесу спостерігаємо зменшення кількості загальної і піритної сірки, водночас збільшуються ступені вилучення і перетворення сірки (інтенсивно до 10-20 хв, див. рис. 8).

На рис. 9 зображено діаграму залежності основних показників якості процесу від його тривалості.

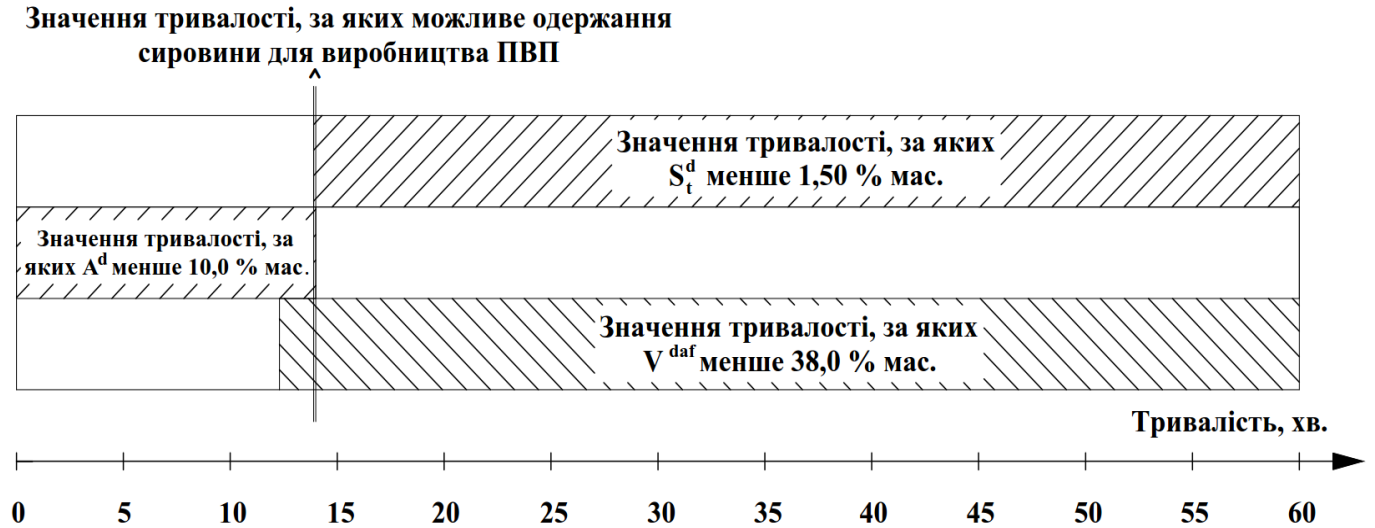


Рис. 9. Діаграма впливу тривалості на основні характеристики знесірченого вугілля

Умови проведення досліджень: фр. 0,1-0,25 мм; ЛШРО – 0,044 м/с; температура – 425 °С; КВО – 4,8 м<sup>3</sup>/(год·кг); вміст водяної пари в оксиданті – 30 % об.

З рис. 9 видно, що під час визначення впливу тривалості процесу виявлено область значень цього чинника (за ЛШРО = 0,044 м/с та T = 425 °С), в якій основні характеристики знесірченого вугілля відповідають усім вимогам, що висувуються до пилувугільного палива. Натомість ця область є доволі вузькою: 13,9 – 14,0 хв.

Наступним чинником, який вивчався, було співвідношення кількості сировини і оксиданту, для характеристики якого використовували поняття “кратність витрати оксиданту” (КВО) (відношення об’ємної витрати паро-повітряної суміші (м<sup>3</sup>/год) до маси вугілля (кг)).

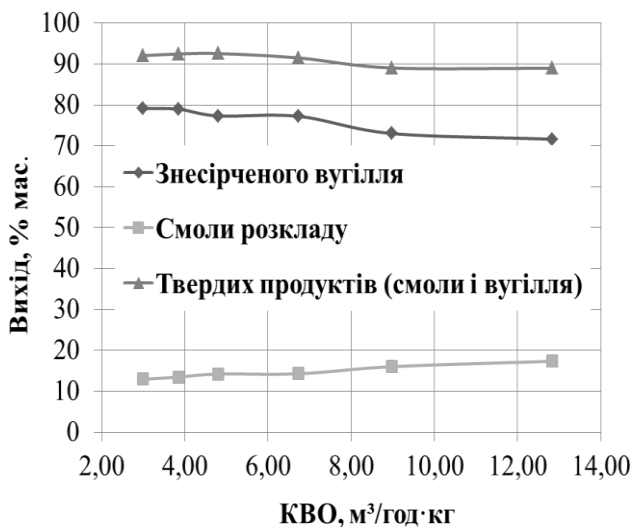


Рис.10. Залежність виходів продуктів від КВО

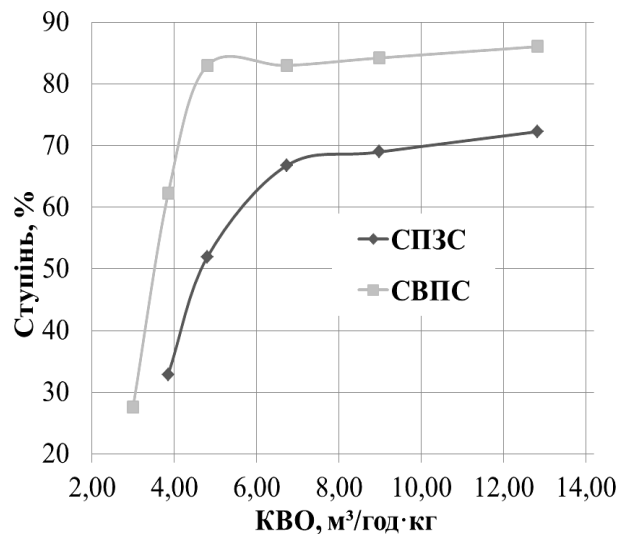


Рис.11. Залежність ступенів перетворення та вилучення сірки від КВО

Дослідженнями встановлено, що найінтенсивніший приріст реакцій перетворення сірки спостерігається до значень КВО 4,8-6,70 м<sup>3</sup>/(год·кг) (рис 11). Також, за КВО, близькому до 4,8 м<sup>3</sup>/(год·кг), досягається практично максимальний вихід твердих продуктів ОЗ (смоли і вугілля) (рис. 10).

На рис. 12 наведено області КВО, за яких задовольняються вимоги до знесірченого вугілля щодо вмісту у ньому сірки, зольності та виходу летких. Аналізуючи дану діаграму, можна стверджувати, що оксидативним знесірченням низькометаморфізованого вугілля марки ДГ при КВО 4,34–4,53 м<sup>3</sup>/(год·кг) можна одержати сировину для виробництва ПВП, яка відповідає вимогам до сировини для виробництва ПВП марок №3, 4.

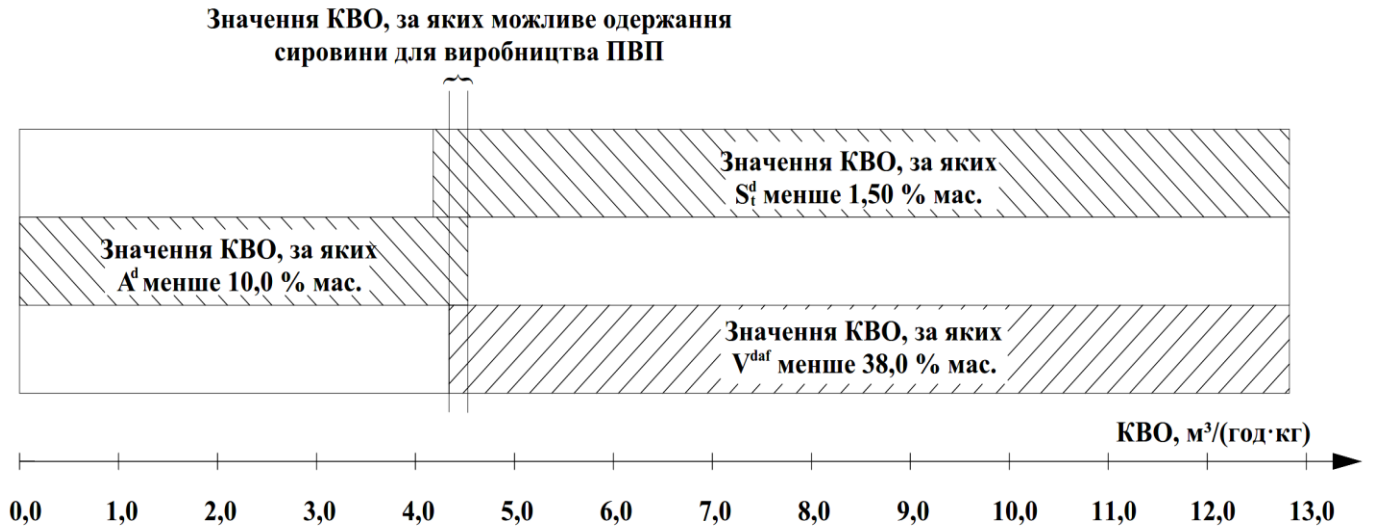


Рис.12. Діаграма впливу КВО на основні характеристики знесірченого вугілля

Умови проведення досліджень: фр. 0,1-0,25 мм; ЛШРО – 0,044 м/с;  
температура – 425 °С; тривалість – 15 хв; вміст водяної пари в оксиданті – 30 % об.

Останнім чинником, вплив якого вивчався на процес, був склад оксиданту.

Внаслідок збільшення вмісту водяної пари в паро-повітряній суміші зростають вихід знесірченого вугілля та сумарна кількість твердих продуктів, а вихід смоли практично не міняється (рис.13). Пояснюється це тим, що водяна пара сповільнює реакції вигорання органічної частини вугілля.

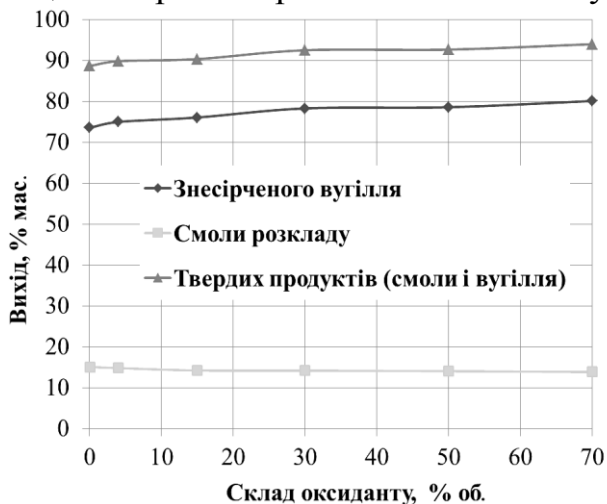


Рис.13. Залежність виходів продуктів від складу оксиданту

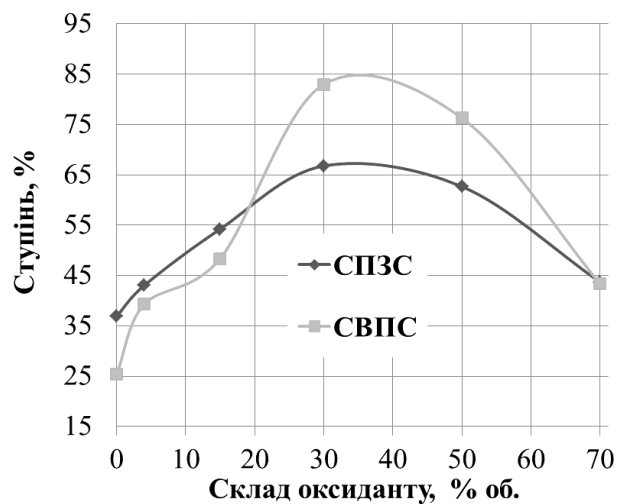


Рис.14. Залежність ступенів перетворення та вилучення сірки від складу оксиданту

При зростанні вмісту водяної пари в оксиданті кількість піритної і загальної сірки у вугіллі проходить через мінімум, що відповідає наявності максимумів у залежностях ступенів вилучення та перетворення сірки, які припадають на вміст водяної пари в оксиданті близько 30 % об. (рис. 14). Пояснюється це тим, що додавання перших порцій водяної пари не тільки гальмує процеси вигорання ОМВ, але й інтенсифікує процес окиснення піриту. Зменшення ступеня вилучення сірки після досягнення максимуму пояснюється нестачею кисню у реагенті (зменшення його концентрації в реакційному об'ємі).

На рис. 15. нанесено області вмісту водяної пари у паро-повітряній суміші, за яких досягаються необхідні характеристики знесірченого вугілля, що відповідають вимогам до сировини для ПВП, за інших фіксованих чинників.

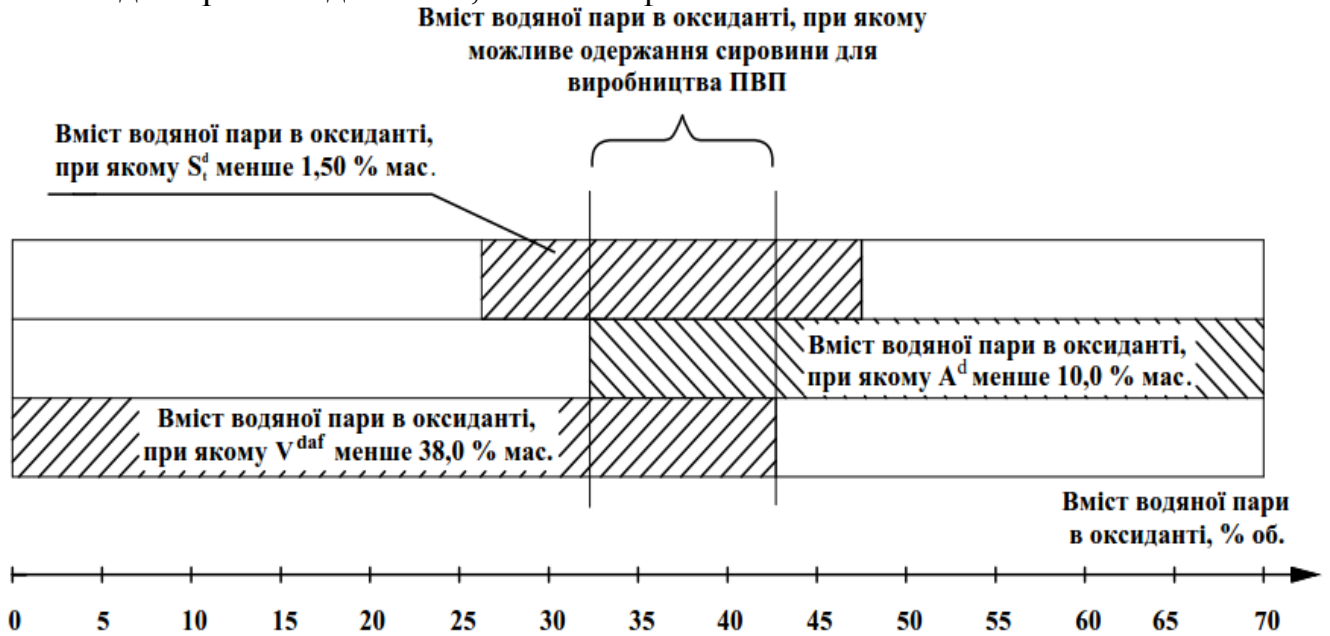


Рис. 15. Діаграма впливу вмісту водяної пари в оксиданті на основні характеристики знесірченого вугілля

Умови проведення досліджень: фр. 0,1-0,25 мм; ЛШРО – 0,044 м/с;  
температура – 425 °С; тривалість – 15 хв; КВО – 4,8 м<sup>3</sup>/(год·кг).

З рис. 15, видно що в доволі широкому діапазоні значень вмісту водяної пари в оксиданті (32,3–42,7 % об.) можна одержати сировину для виробництва ПВП, яка відповідає повністю вимогам до марок №3,4.

На основі описаних вище експериментальних результатах розроблено адекватну експериментально-статистичну модель (ЕСМ) за допомогою якої встановлено оптимальні умови проведення процесу окисаційного знесірчення кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму з метою одержання сировини для виробництва пилувугільного палива: температура – 430 °С, тривалість – 15 хв, КВО – 5,10 м<sup>3</sup>/(год·кг), вміст водяної пари в оксиданті – 47 % об.

Одержане за опимальних умов знесірчене тверде паливо характеризується наступними показниками: вміст загальної сірки – 1,38 % мас., зольність – 9,24 % мас., вихід летких – 37,88 % мас., вологість 1,16 % мас. Таким чином отримано продукт, який повністю відповідає вимогам до сировини для виробництва пилувугільного палива відповідно до ТУ У 10.1-30962337-006:2009 для марок №3, 4.

За цих умов значення основних характеристик процесу становили (СПЗС – 67,47 %; СВПС – 80,84 %; СЗЗ – 13,37 %; СЗВЛ 0,52 %).

Враховуючи, що смола розкладу, яка отримується в ході процесу оксидаційного очищення бурого вугілля, може у декілька разів перевищувати вартість самого знесірченого вугілля, **четвертий розділ** дисертаційної роботи присвячений встановленню закономірностей проходження процесу ОЗ бурого вугілля з метою одержання максимальної кількості смоли розкладу та задовільного ступеня вилучення сірки. Водночас прагнули досягнути якомога меншої густини і в'язкості смоли, оскільки планувалося її застосовувати у якості котельних палив.

У ході вивчення впливу чинників на процес встановлено, що оксидаційне знесірчення бурого вугілля варто здійснювати в наступних умовах: вміст водяної пари в оксиданті – 70 % мас.; КВО – близько 2,4 м<sup>3</sup>/(год·кг); температура – 425 °С та тривалість – 15 хв. Його проведення за вищеподаних умов дає змогу отримати достатньо значні кількості основних продуктів (смоли розкладу органічної маси вугілля – 26,58 % мас. і знесірченого вугілля – 63,15 % мас). Водночас ступінь перетворення загальної сірки сягав 55,52 %, що дасть змогу, використовуючи знесірчене вугілля на ТЕС, зменшити викиди діоксиду сірки, більше ніж удвічі.

Наступним етапом роботи було встановлення раціональних шляхів застосування смоли розкладу органічної маси бурого вугілля, отриманої в оптимальних умовах.

У табл. 1 наведено дослідження з можливості використання смоли органічної маси бурого вугілля як пластифікатора бітуму, модифікованого полімерами (БМП).

Таблиця 1

## Дослідження буровугільної смоли як пластифікаторів БМП

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

З експериментальних даних (табл. 1), видно що додавання смоли деструкції бурого вугілля до БМП практично не зменшує температуру розм'якшення, не погіршує адгезію та дає змогу збільшити penetрацію до необхідної межі. Таким чином, використання смоли в якості пластифікатора бітуму, модифікованого інденкумароною смолою, у кількості 9 % мас. дає змогу одержати БМП, який за основними характеристиками відповідає вимогам нормативних документів.

Проведеними дослідженнями встановлено, що смола розкладу органічної маси бурого вугілля відповідає вимогам стандарту до паливного мазуту марки “100” (ДСТУ - 4058-2001). Враховуючи незначні відмінності між характеристиками смоли та вимогами до судового високов'язкого палива ДСТУ – 4058-2001), можна стверджувати, що вона також може застосовуватися лише як компонент цього виду палив.

У п'ятому розділі описано технологічні аспекти оксидаційного очищення високосірчистого кам'яного та бурого вугілля; розраховано і підтверджено позитивний економічний ефект від промислової реалізації даного процесу. Також в оптимальних умовах, що визначених під час експериментальних досліджень і їх обробки, здійснено процес оксидаційного очищення низькометаморфізованого кам'яного та бурого вугілля і складено матеріальні баланси процесів (табл. 2).

Таблиця 2

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

Стаття	% мас. на сировину	
	Кам'яне марки ДГ	Буре
Взято:		
1. Вугілля	100,00	100,00
в т. ч. сірка	3,16	4,12
2. Паро-повітряна суміш	135,53	57,02
в т. ч. кисень	20,23	5,39
водяна пара	48,15	33,75
Всього:	235,53	157,02
Одержано:		
1. Знесірчене вугілля	77,54	63,15
в т. ч. сірка	1,07	1,79
2. Смола розкладу	14,12	26,58
в т. ч. сірка	0,26	0,54
3. Гази знесірчення	89,61	26,14
в т. ч. SO <sub>2</sub>	2,92	0,00
H <sub>2</sub> S	0,06	1,83
4. Водяний конденсат і втрати	53,90	37,66
Всього:	235,53	157,02

Розрахунки теплових балансів реакторного блоку оксидаційного очищення бурого та низькометаморфізованого кам'яного вугілля показали наступне:

- в результаті процесу ОЗ знесірчення вугілля низького ступеня метаморфізму виділяється така кількість тепла, якої цілком достатньо для нагріву вугілля до температури реакції й приготування паро-повітряної суміші. Надлишок тепла, який одержується в ході процесу (27,17 МДж/100 кг вугілля), може використовуватися для одержання перегрітої водяної пари, електроенергії тощо;
- для процесу оксидаційного знесірчення бурого вугілля кількість виділеного тепла, що отримується в процесі є недостатньою, тому потрібно підводити додаткову кількість тепла, що становить (21,05 МДж/100 кг вугілля). Дану кількість



енергії можна отримати внаслідок спалювання частини знесірченого вугілля та/або котельного палива (смоли розкладу).

Знайдені закономірності й оптимальні умови дали змогу запропонувати способи технічної реалізації процесу окисаційного очищення бурого та низькометаморфізованого кам'яного вугілля та лягли в основу удосконалення принципової технологічної схеми (рис. 16), розробленої у попередніх роботах, що здійснювалися на кафедрі хімічної технології тафти та газу Національного університету «Львівська політехніка». Пропонується до існуючої схеми додати у блок компаундування БМП (для можливості застосування смоли розкладу бурого вугілля). У випадку знесірчення кам'яного вугілля марки ДГ з метою одержання сировини для виробництва ПВП потрібно передбачити охолодження знесірченого вугілля та млин для подрібнення вугілля до максимального розміру частинок 0,1 мм.

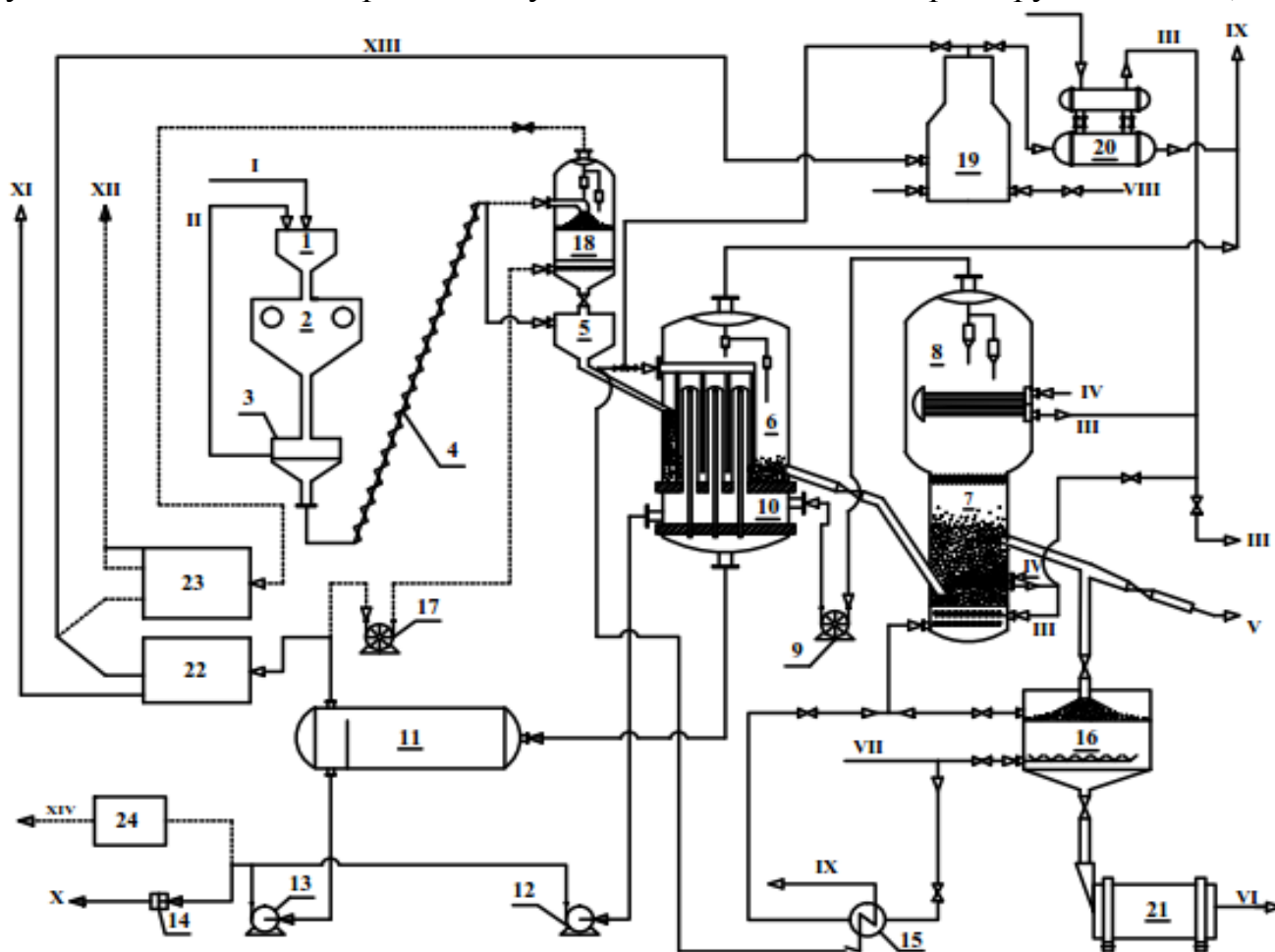


Рис. 16. Принципова технологічна схема установки ОЗ вугілля

(штрихові лінії (- -) відносяться до випадку використання бурого вугілля):

I – вихідна сировина (буре або кам'яне вугілля); II – неподрібнене вугілля (> 0,5-0,75 мм); III – водяна пара; IV – вода; V – знесірчене неохоложене вугілля; VI – пилувугільне паливо; VII – повітря; VIII – газ; IX – охоложені димові газ; X – смола розкладу; XI – зріджений SO<sub>2</sub>; XII – сірка; XIII – очищені гази знесірчування на допалювання, XIV – товарний БМП.

1 – бункер вихідної сировини; 2 – млин; 3 – сита; 4 – шнек; 5 – бункер; 6 – верхня секція утилізатора тепла; 7 – реакційна зона реактора знесірчення; 8 – сепараційна зона реактора знесірчення; 9, 17 – газодувки; 10 – нижня секція утилізатора тепла; 11 – сепаратор; 12, 13 – насоси; 14 – фільтр; 15, 16 – теплообмінники; 18 – адсорбер; 19 – піч допалювання; 20 – котел-утилізатор; 21 – кульковий млин; 22 – блок переробки газів знесірчування кам'яного вугілля; 23 – блок переробки газів знесірчування бурого вугілля; 24 – блок приготування БМП.

## ВИСНОВКИ

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

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

- створено основи технології одержання смоли розкладу органічної частини у ході процесу оксидаційного знесірчення бурого вугілля, яка може застосовуватися як якісне котельне паливо з вмістом сірки до 1,5 % мас. та/або як пластифікатор бітумів, модифікованих полімерами. Водночас отримується знесірчене буре вугілля, що дозволить зменшити на 55,52 % забруднення доквілля  $\text{SO}_2$  у випадку спалювання цього вугілля на ТЕС.

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

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

4. Розроблено адекватну експериментально-статистичну модель процесу оксидаційного знесірчення вугілля низького ступеня метаморфізму з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива та за допомогою неї знайдено оптимальні умови здійснення процесу ОЗ, які дозволяють одержати знесірчене паливо, що повністю відповідає вимогам до сировини для виробництва ПВП марок № 3,4 (вміст сірки  $\leq 1,5$  % мас., зольністю  $\leq 10$  % мас., та виходом летких  $\leq 38$  % мас.).

5. Досліджено вплив чинників на вихід і характеристики смоли, що отримується при оксидаційному знесірченні бурого вугілля, та встановлено оптимальні умови проведення процесу ОЗ бурого вугілля (вміст водяної пари в оксиданті – 70 % мас.; КВО – близько 2,4 м<sup>3</sup>/(год·кг); температура – 425° С та тривалість – 15 хв) з метою одержання котельних палив та/чи пластифікатора бутумів, модифікованих полімерами, і знесірченого вугілля.

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

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

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

### ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

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

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

4. Швед М.Є. Вплив температури на процес одержання сировини для виробництва пиловугільного палива з високосірчистого низькометаморфізовано вугілля / М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний // УглеХимический журнал – 2017. – №2. – С. 16-21. *(Особистий внесок здобувача полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробці і та підготовленні матеріалів до друку).*

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

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

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

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

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

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

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

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

13. Швед М.Є. Кінетичні закономірності процесу одержання сировини для виробництва пиловугільного палива із низькометаморфізованого кам'яного вугілля / М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний // Актуальні проблеми хімії та технології органічних речовин: матеріали II міжнародної наукової конференції, 5-7 листопада 2015 р. – Львів, 2015. – С. 94. *(Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні).*

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

15. Швед М.Є. Використання смоли оксидаційного очищення бурого вугілля в якості компоненту нафтових палив / М.Є. Швед, С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний, М.В. Тимчук // Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості: збірник тез доповідей VIII міжнародної науково-технічної

конференції, 16-21 травня 2016 р. – Л.: Видавництво Львівської політехніки. – Львів, 2016. – С. 141. *(Участь автора полягає у проведенні експериментальних досліджень, їх обробленні і узагальненні).*

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

#### АНОТАЦІЯ

**Швед М. Є. Одержання та застосування продуктів оксидативного очищення кам'яного та бурого вугілля. – На правах рукопису.**

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

Дисертаційна робота присвячена розробленню наукових основ технологій оксидативного знесірчення (очищення) низькометаморфізованого високосірчастого кам'яного вугілля з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива та бурого вугілля для отримання смоли розкладу його органічної маси, яка може застосовуватись у якості компонентів котельних палив та/або дорожніх бітумів. Встановлено вплив чинників на дані процеси і знайдено їхні оптимальні значення.

Для можливості реалізації процесу оксидативного очищення у промисловості запропоновано універсальну технологічну схему процесу, яка дає змогу очищати (знесірчувати) як кам'яне, так і буре вугілля.

Ключові слова: вугілля, оксидативне знесірчення, піритна сірка, пиловугільне паливо, органічна маса вугілля, смола розкладу, котельне паливо, пластифікатор.

#### АННОТАЦИЯ

**Швед М. Е. Получение и применение продуктов оксидационной очистки каменного и бурого углей. – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и горюче-смазочных материалов. – Национальный университет «Львовская политехника», Министерство образования и науки Украины, Львов, 2018.

Диссертация посвящена разработке научных основ технологий оксидационного обессеривания (очистки) низькометаморфизированных высокосернистых каменных углей с целью получения сырья для производства пылеугольного топлива и бурых углей для получения смолы деструкции его органической массы, которая может применяться в качестве компонентов котельных топлив и/или дорожных битумов. Установлено влияние факторов на данные процессы и найдены их оптимальные значения.

Для возможности реализации процесса оксидационной очистки в промышленности предложена универсальная технологическая схема процесса, которая позволяет очищать (обессеривать) как каменный, так и бурый угли.

Ключевые слова: уголь, оксидационное обессеривание, пиритная сера, пылеугольное топливо, органическая масса угля, смола деструкции, котельное топливо, пластификатор.

### SUMMARY

**Shved M. Y. Production and application of the products of black and brown coal oxidative purification. – On the rights of the manuscript.**

The dissertation for PhD degree (technical sciences) by the specialty 05.17.07 – chemical technology of fuel and fuel-lubricating materials. – Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2018.

The dissertation is devoted to the development of scientific bases of oxidative desulfurization (purification) technology for low-metamorphosed high-sulfur black coal to obtain raw materials for the production of pulverized coal (PC) as well as for brown coal with the aim of obtaining its organic matter decomposition resin, which may be used as components of fuel oils and/or road bitumen. The influence of processes factors was determined and their optimal values were found.

It has been proved that under conditions when the sulfur conversion rate is limited by the oxidant external diffusion (the linear velocity of the oxidant is 10.030-0.042 m/s, the mass transfer coefficient is  $1.63-2.13 \cdot 10^{-3}$  m/s), the desulfurized coal fully meeting the requirements for PC may be obtained from the fraction 0.1-0.25 mm.

On the basis of experimental results an adequate experimental-statistical model has been developed, with the help of which the optimal conditions for the oxidative desulfurization process of low-metamorphosed coal were established in order to obtain raw materials for the production of pulverized coal: temperature – 430 °C, duration - 15 minutes, oxidant consumption ratio – 5.10 m<sup>3</sup>/(h·kg), the content of water vapor in the oxidant – 47 %v/v. The solid desulfurized fuel obtained under optimal conditions is characterized by the following values: total sulfur content – 1.38 wt.%, ash content – 9.24 wt.%, volatile matter yield – 37.88 wt.%, humidity – 1.16 wt.%. Thus, the obtained product fully meets the requirements for the raw materials to produce PC in accordance with TU U 10.1-30962337-006: 2009.

The researches on brown coal oxidative desulfurization have established that the resin of the organic matter decomposition obtained as a result of coal oxidative purification can be used as fuel oil and/or a plasticizer of polymer-modified bitumen. The use of this plasticizer will improve the plastic properties of modified bitumen without decreasing its adhesion and softening temperature. The obtained desulfurized brown coal, in the case of its future burning at the thermoelectric power station, would allow to reduce the environmental pollution by SO<sub>2</sub> by 55.52%.

In order to implement the oxidative purification process in the industry, an universal technological scheme is proposed, which enables to purify (desulfurize) both black and brown coal.

Key words: coal, oxidative desulfurization, pyrite sulfur, pulverized coal fuel, coal organic matter, decomposition resin, fuel oil, plasticizer.