

Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича

С.Д. Борук, А.С., Макаров, О.І. Єгурнов

**Створення та властивості альтернативних палив на
основі некондиційних і вторинних енергоресурсів
(відходи енергогенеруючих, хімічних, харчових
підприємств)**

МОНОГРАФІЯ

Чернівці
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича
2021

УДК [502.72:621.794.4]:502.171

Друкується за ухвалою Вченої ради
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича
(протокол №11 від 30 листопада 2020 р.)

Рецензенти:

д.т.н., проф. Франчук В.П., заслужений діяч науки і техніки, професор кафедри інжинірингу та дизайну в машинобудуванні Національного технічного університету «Дніпровська політехніка»;

д.х.н., проф. Рулев М.М., завідувач відділу фізико-хімії дисперсних та ультрадисперсних систем Інституту колоїдної хімії шмені Ф.Д. Овчаренко НАН України;

д.т.н., старнший науковий співробітник Раділов О.В., ВАТ «Науково-виробниче виробництво «Феррогідродинаміка»»

Борук С.Д., Макаров А.С., Єгурнов О.І. Створення та властивості альтернативних палив на основі некондиційних та вторинних енергоресурсів (відходи енергогенеруючих, хімічних, харчових підприємств), монографія /. – Чернівці: Чернівецьк. ун-т, 2021. – 283 с.

УДК [502.72:621.794.4]:502.171

© Чернівецький національний
університет, 2021

ЗМІСТ

	сторінка
ВСТУП	8
ABSTRACT	26
Розділ 1. Аналіз ресурсного забезпечення енергетики України. Вплив енергетики на довкілля. Напрями розширення сировинної бази та підвищення рівня екологічної безпеки функціонування паливодобувних та енергогенеруючих підприємств	32
1.1. Структура паливно-енергетичного комплексу України. Фактори негативного впливу видобутку та спалювання енергоносіїв	32
1.1.1. Вугілля в енергетичному комплексі України. Родовища, характеристики, антропогенні аспекти видобування і переробки	33
1.1.2. Добування, переробка, транспортування та використання нафти і газу. Вплив на довкілля	43
1.1.3. Перспективи розвитку в Україні альтернативної енергетики	46
1.2. Теплова енергетика. Вплив спалювання палива на довкілля	54
1.3. Напрями розширення паливної бази та підвищення рівня екологічної безпеки функціонування підприємств ПЕК	58
1.3.1. Використання вугілля з високим вмістом сполук сульфуру	58
1.3.2. Дисперсне вугільне паливо: створення, фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики	60
1.3.2.1. Основні вимоги до водовугільного палива та напрями регулювання його властивостей	61
1.3.2.2. Екологічна, економічна, технологічна доцільність впровадження вугільного суспензійного палива	64
1.3.2.3. Світовий досвід створення та перспективи впровадження дисперсного вугільного палива	70
Розділ 2. Фізико-хімічні принципи створення	

екологічно прийнятних дисперсних палив на основі вугілля родовищ України	74
2.1. Вплив пластифікаторів на інтенсивність контактної взаємодії частинок дисперсної фази у водовугільних системах	75
2.2. Вплив процесів міжчастинкової взаємодії на структурування концентрованих дисперсних систем	81
2.3. Вплив розміру та природи частинок дисперсної фази водовугільних систем на заряд їх поверхні, в'язкість та седиментаційну стійкість дисперсних систем	88
2.4. Виготовлення екологічно прийнятних дисперсних палив на основі вугілля родовищ України	106
2.4.1. Вплив ступеня метаморфізму вихідної вугільної сировини на властивості екологічно прийнятних дисперсних вугільних палив	106
2.4.2. Створення та регулювання властивостями водовугільних суспензій на основі вугілля високого ступеня метаморфізму	110
2.4.3. Напрями підвищення стійкості водовугільних систем	118
2.4.3.1. Проведення спільного помелу вугілля високого та низького ступеня метаморфізму	118
2.4.3.2. Вібраційна обробка дисперсних вугільних палив	124
2.5. Способи підвищення рівня екологічної безпеки з використанням дисперсних вугільних палив на основі високосірчастого вугілля	129
2.6. Екологічний ефект впровадження екологічно прийнятних дисперсних палив	136
Висновки за розділом	139
Розділ 3. Створення екологічно прийнятних дисперсних палив на основі твердих відходів та стічних вод підприємств паливноенергетичного комплексу України	142
3.1. Специфіка створення та властивості екологічно	

прийнятних вугільних дисперсних палив на шламів вуглезбагачення	143
3.2. Експлуатаційні характеристики й екологічний ефект створення та впровадження екологічно прийнятних дисперсних палив на основі відходів вуглезбагачення	153
3.3. Використання промислових стічних вод для створення водовугільного палива	159
3.3.1. Вплив рН стічної води та вмісту домішок на властивості дисперсних вугільних палив	160
3.3.2. Виготовлення водовугільного палива на основі твердих відходів і стічних вод коксохімічного виробництва	164
3.4. Напрями підвищення стійкості та рівня екологічної безпеки використання дисперсних вугільних палив на основі твердих відходів та стічних вод підприємств паливо енергетичного комплексу України	174
Висновки за розділом	179
Розділ 4. Створення та властивості екологічно прийнятних дисперсних палив на основі органічних дисперсійних середовищ	181
4.1 Фізико-хімічні основи створення екологічно прийнятних дисперсних палив із використанням органічних дисперсійних середовищ	182
4.1.1. Процеси міжчастинкової взаємодії у дисперсних системах на основі органічних дисперсійних середовищ	182
4.1.2. Вплив хімічної спорідненості поверхні частинок та дисперсійного середовища на седиментаційну стійкість дисперсних систем	187
4.2. Створення екологічно прийнятних дисперсних палив на основі органічних дисперсійних середовищ	192
4.2.1. Виготовлення вугільного суспензійного палива на основі бурого вугілля	192
4.2.2. Виготовлення і характеристики екологічно	

прийнятних дисперсних палив на основі низькокалорійних твердих енергоносіїв та органічних дисперсійних середовищ	204
4.3. Напрями підвищення стійкості та рівня екологічної безпеки використання дисперсних вугільних палив на основі органічних дисперсійних середовищ	217
4.3.1. . Вібраційна обробка вугільних дисперсних систем на основі рідких продуктів піролізу полімерних відходів	217
4.3.2. Способи зменшення викидів сульфур- та нітрогеноксидів під час спалювання високосірчастого вугілля та відходів вуглезбагачення у вигляді суспензійного палива на основі органічних дисперсійних середовищ	220
Висновки за розділом	222
Розділ 5. Створення, властивості та перспективи впровадження екологічно прийнятних композиційних дисперсних палив на основі вторинних енергоносіїв різної природи	225
5.1. Екологічно прийнятні напрями використання відходів нафтопереробної промисловості як енергоносія	225
5.1.1. Нафтові шлами як компонент екологічно прийнятних дисперсних палив	225
5.1.2. Комплексна переробка вмісту ставів- накопичувачів кислих гудронів	233
5.2. Еколого-економічна ефективність впровадження суспензійного вугільного палива у промислове виробництво з урахуванням рекомендацій Європейського парламенту і Ради Європейського Союзу	241
Висновки за розділом	256
Висновки	258
Список використаних джерел	262

Умовні скорочення

ВВС – висококонцентрована вугільна суспензія;
ЗР – забруднюючі речовини;
ЛСТNa – лігносульфонат натрію (пластифікатор);
КПС – композиційна паливна суміш;
КХВ – коксохімічне виробництво;
ЛОС – легкі органічні речовини;
НПС – навколишнє природне середовище;
НШ – нафтові шлами;
ПАР – поверхнево активна речовина;
ПЕК – паливо енергетичний комплекс;
РПППВ – рідкі продукти піролізу полімерних відходів;
ТЕС – теплоелектростанція;
ШР – шкідливі речовини;
ХФВ – хіміко-фармацевтичне виробництво;
 W_a – аналітична вологість сировини;
 A^a – зольність сировини;
 V^a – вихід летких речовин;
 ζ – електрокінетичний потенціал;
 η – в'язкість дисперсних систем;
 Q_e^p – вища теплотворна здатність палива;
СС – седиментаційна стійкість;

ВСТУП

Напрямом розвитку економіки будь якої-країни визначається наявністю та природою її мінерально-сировинної бази. Паливний ресурс, який є в Україні в достатній кількості, – це вугілля, основна технологічна сировина й енергетичне паливо. Майже третина вугілля, яке видобувається, використовується металургійною промисловістю, інша частина – в енергетиці. Крім того, на даний час Україна – лідер з країн Європи за кількістю накопичених відходів збагачення вугілля та інших відходів переробки палива, які можна розглядати як вторинні енергоносії.

Але пряме використання таких енергоносіїв за ефективністю та рівнем екологічної безпеки неприйнятне, що зумовило розвиток нових технологій їх переробки та спалювання. Разом з іншими напрямками, як показали проведені дослідження, одним із перспективних напрямів є створення усередненого за складом суспензійного палива на дисперсійних середовищах різної природи.

Незважаючи на потужні запаси нафти на питання створення вугільного суспензійного палива звертали велику увагу ще за часів Радянського Союзу. Історія водовугільного палива в СРСР розпочинається з 1959 року, коли наказом Ради Міністрів були розпочаті розробки із впровадження водовугільного палива. Але на той час широкого впровадження суспензійного палива досягти не вдалося. Це зумовлено відсутністю відповідної наукової бази. На той час не було розроблено шляхів створення висококонцентрованих дисперсних систем із заданими властивостями.

Розвиток колоїдної хімії допоміг вирішити це завдання, і на початку 70-х років ХХ століття почали використовувати у промислових масштабах дисперсні системи з концентрацією твердої фази 70 % (мас.) і вище. Значний внесок у розв'язання проблеми зроблений науковцями України. Успішні дослідження, проведені у Інституті колоїдної хімії і хімії води НАН України, дали змогу створювати дисперсні системи з концентрацією твердої фази до 70 ÷ 75 % за умов збереження високої седиментаційної стійкості та в'язкості, прийнятної для транспортування таких суспензій трубами. Створення цих систем допомогло вирішити питання нанесення захисних покриттів на космічні апарати.

Світова нафтова криза, яка почалася на початку 70-х років, зумовила інтенсифікацію розробок зі створення водовугільного палива. Відповідні дослідження проведені в Японії, США, Італії. Були створені перші прототипи сучасних вугільних суспензій, проте після стабілізації цін на нафту у 80-х роках ці розробки значно сповільнилися.

На цьому фоні з урахуванням успіхів колоїдної хімії наприкінці 80-х років у СРСР почалася нова хвиля розробок щодо суспензійного вугільного палива. Результатом стало введення до експлуатації у 1989 році вуглепроводу Белово–Новосибірськ протяжністю 262 км. Водовугільне паливо виробляли на збагачувальній фабриці у Белово, після чого транспортували вуглепроводом до Новосибірської ТЭЦ-5, де воно спалювалося. Більшість складів палив була розроблена саме в Україні, про що свідчить значна кількість авторських свідоцтв, одержаних ученими Інституту колоїдної хімії та хімії води. Досвід експлуатації Новосибірської ТЭЦ-5 показав високу технічну ефективність застосування водовугільного палива на газомазутних котлах як заміни мазуту. У 1993 році внаслідок кризи вуглепродів зупинено.

На жаль, в Україні тривалий час не порушувалось питання створення суспензійного вугільного палива на основі вугілля власних родовищ. Лише на початку XXI століття для підвищення рівня економічної, екологічної і політичної безпеки почалися відповідні дослідження.

Проблема створення рідких паливних сумішей на основі вугілля в Україні мала свої особливості. По перше, треба було враховувати, що родовища розробляються вже впродовж кількох століть. У більшості випадків таке вугілля має підвищену зольність та містить чимало небезпечних домішок. Часто нестача інших енергоносіїв зумовлює їх використання.

Аналізу даної проблеми та перспектив створення і форм застосування вугілля як енергоносія в Україні присвячена дана монографія.

У першому розділі монографії розглядаються питання зі впливу вугільної енергетики на стан довкілля та напрями підвищення її екологічної безпеки. Наведено результати аналізу сучасного стану негативного впливу на довкілля теплових електростанцій в Україні. Проаналізовано структуру споживання енергоносіїв в Україні, значення традиційних енергоносіїв та негативні фактори їх видобування спалювання на довкілля та життєдіяльність людини. Приділена увага напрямам розширення паливної бази та підвищення рівня екологічної безпеки функціонування підприємств ПЕК. Показано, що головний чинник антропогенної дії підприємств галузі – це накопичення та зберігання твердих і рідких відходів. Такі відходи – додаткові джерела утворення та викидів парникових газів, насамперед карбон(IV) оксиду, метану й інших вуглеводнів. Отже, зберігання вторинних енергоресурсів створює як локальні, так і загострює глобальні екологічні проблеми. Враховуючи постійно зростаючі ціни на енергоносії, часто вказані відходи, які безпосередньо спалюються для отримання теплової енергії. При цьому ступінь вигорання паливної складової залишається малим, утворюється та викидається значна кількість твердих і газоподібних забруднюючих речовин.

Проаналізовано антропогенний вплив теплоелектростанцій передусім, на твердому паливі (схематичне зображення такого впливу показано на рис. 1). Показано, що при спалюванні твердого вугільного палива поряд із оксидами основного паливного елемента – карбону та гідрогену, в атмосферу надходять: пил золи з частинками палива, сірчистий і сірчаний ангідриди, оксиди азоту, інші газоподібні та тверді продукти неповного згорання палива. Більшість цих компонентів належить до токсичних (шкідливих). Тепер в Україні обсяг викидів ТЕС в атмосферу досягає 30 ÷ 35 % від загальної кількості. Використання дешевших та менш якісних палив призводить до подальшого загострення екологічного стану навколо ТЕС та прилеглих до них територій.

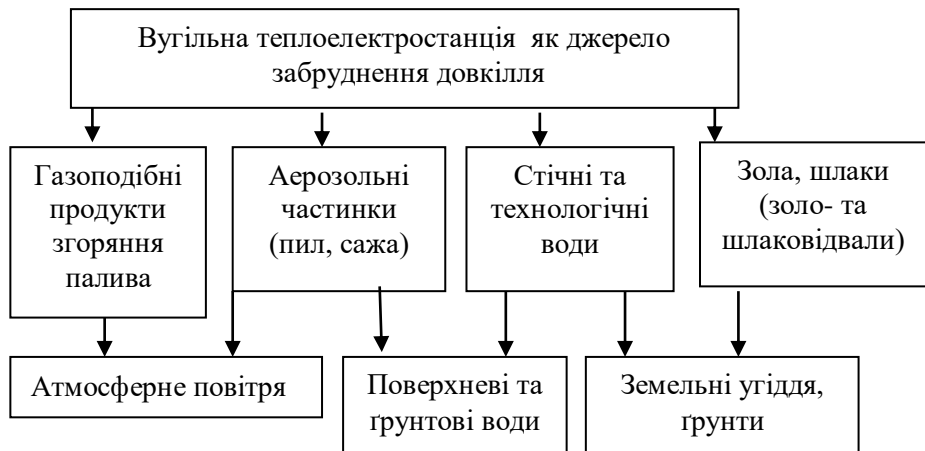


Рис. 1. Схематичне зображення негативного впливу вугільних теплоелектростанцій на довкілля

Підвищення екологічної безпеки виробництва і споживання енергії, безумовно актуальна і важлива проблема, про що свідчить значна кількість наукових праць провідних науковців різних країн світу: О.М. Адаменка, С.П. Денисюка, М.О. Дикого, М.П. Ковалка, В.Б. Козлова, Б.П. Коробка, С.О. Кудрі, В.П. Кухаря, І.В. Недіна, Я.М. Семчука (Україна), А.А. Канаєва, І.З. Коопа, Ф.В. Скалкіна, Н. Енглунда, С. Келверта (США), А. Вуейра, Дж. Твайдела та інших. Питаннями загальної теорії екологічної безпеки присвячені роботи А.І. Данилова, В.Я. Шевчука, О. Д. Липенка, В.М. Федосєєва, Ю.М. Саталкіна, В.І. Масленнікової, В.М. Навроцького, поглиблюються і деталізуються знання з різних її наукових напрямків: техніко-економічного (О.М. Трофимчук, В.М. Шмандій, А.Г. Шапар, Є.О. Яковлев, І.А. Шеренков, І.П. Крайнов, В.М. Шестопалов, Л.Д. Пляцук, М.С. Мальований, А.Б. Горстко та інші), природного (Г.О. Білявський, І. Г. Черваньов, О.М. Адаменко, В.Я. Шевчук, В.А. Котляревський, А.В. Лущик). Екологічна безпека як складова національної безпеки розглядається В.О. Косовцевим, А.Б. Качинським, О.І. Бондарем, О.А. Машковим, А.В. Антоновим та ін. Значний обсяг робіт з питань розроблення дисперсних водовугільних суспензій належать зарубіжним та українським вченим (Мурко В.І., Федяєв В.І., Дзюба

Д.А. Урьев Н.Б, Ходаков Г.С., Щукін Е.Д., Конторович С.І., Бессонов А.І., Дерягін П.В., Чураєв Н.В., Муллер В.М., Делягін Г.Н. Світлий Ю.Г.; Макаров А.С., Олофінський Є.П., Филипенко Т.А., Басенкова В.Л., Ільїнська І.В., Кучер Р.В., Титов Є.В., Туровський А.А., Круть А.А., Майстренко О.Ю. Незважаючи на досягнення зазначених учених, проблема розвитку наукових основ створення екологічно прийнятних дисперсних палив для енергогенеруючих підприємств України актуальна, а її розв'язання має бути науковим підґрунтям поліпшення стану екологічно небезпечних ТЕС та прилеглих до них територій. На підставі аналізу літературних даних та нормативних документів у монографії визначені такі поняття:

– «екологічно прийнятне водовугільне дисперсне паливо» – гомогенізована суміш, за своїми фізико-хімічними властивостями придатна до застосування як енергоносії на енергогенеруючих підприємствах, за ступенем дії на організм людини належать до малонебезпечних або помірно небезпечних і внаслідок згоряння не утворює шкідливих речовин у концентраціях, які перевищують унормовані граничні значення;

– «екологічно прийнятна технологія застосування водовугільних дисперсних палив» – технологічний процес генерування електроенергії внаслідок спалювання екологічно прийнятного водовугільного дисперсного палива, за якого не відбувається утворення шкідливих речовин у концентраціях, які перевищують унормовані граничні значення.

Екологічно прийнятні водовугільні дисперсні палива, для їх використання, повинні відповідати таким вимогам:

- максимальна концентрація дисперсної фази (енергоносія), яка забезпечує високу теплоємність палива;

- в'язкість дисперсних систем не повинна перевищувати $2,0 \div 2,5$ Па·с для їх подавання до паликових пристроїв генераторів електроенергії;

- висока седиментаційна стійкість та стабільність розподілу інгредієнтів (від кількох годин за умов виготовлення дисперсних палив безпосередньо на енергогенеруючому підприємстві до кількох тижнів за умов централізованого виготовлення з наступним транспортуванням споживачам трубопроводами або пересувними транспортними засобами).

Дана монографія присвячена питанням зменшення негативного впливу на довкілля, зумовленого функціонуванням енергогенеруючих підприємств України, через застосування екологічно прийнятних стабільних дисперсійних водовугільних палив на основі вугілля родовищ України та промислових відходів.

У другому розділі монографії наведено результати експериментальних досліджень зі створення та застосування дисперсного вугільного палива на основі сировинної бази України.

Проведені дослідження показали, що найсприятливішим для максимально щільного упакування частинок твердої фази в одиниці об'єму є бімодальний характер розподілу за розмірами з певним співвідношенням крупної ($100 \div 250$ мкм, до 60 % (мас.)) і дрібної (<40 мкм, до 40 % (мас.)) фракцій. Максимальний розмір частинок крупної фракції не більше 250 мкм, що зумовлено як вимогами седиментаційної стійкості, так і обмеженнями, пов'язаними з діаметром форсунок пальника. Для забезпечення необхідних реологічних властивостей до складу вугільних суспензій необхідно вводити хімічні добавки. Встановлено, що найефективнішими є аніонні ПАВ. Для практичного використання рекомендовано похідні лігносульфонатів. Доцільне створення ВВВС безпосередньо у млині мокрим помелом.

Для кожного виду вугільної сировини запропонована технологічна схема створення на їх основі суспензійного палива. Вихідну вугільну сировину подаємо на дробарку. Подрібнене вугілля пропускаємо через класифікатор для поділу на фракції розміром більше та менше 50 мм. Для помелу використовуємо фракції ≤ 50 мм, крупну фракцію повертаємо до дробарки. В кульовий млин вносимо дисперсійне середовище разом із розчиненим пластифікатором. Помел проводимо доти, доки у суспензії не залишиться частинок розміром понад 300 мкм, вміст частинок більше 250 мкм не буде перевищувати 0,5 % (мас.). Одержане дисперсне паливо пропускаємо через валковий подрібнювач із відстанню між валками 250 мкм. Одержана у такий спосіб суспензія має в'язкість $0,9 \div 1,5$ Па · с та седиментаційну стійкість $7 \div 28$ діб.

Показано, що седиментаційна стійкість та в'язкість водовугільних суспензій зі зростанням ступеня метаморфізму вугільної сировини поступово зменшуються, що є наслідком більшої

густини, твердості частинок вугілля, однорідності їх поверхні. Крім того, поступово зростає оптимальна концентрація речовини пластифікатора (від 1,0 – 1,1 % (від т.ф.) для вугілля марки «Т», до 2,0 % для антрациту). Це зумовлено меншим вмістом гумінових речовин у вугільній сировині. Тому нами запропоновано проводити спільний помел суміші вугілля низького ступеня метаморфізму (буре вугілля) та високого ступеня метаморфізму (антрацит). Буре вугілля має пористу структуру, відносно малу густину та легше диспергується. Все це дає змогу навіть за незначного вмісту останнього утворити в дисперсній системі просторову структуру, яка буде запобігати швидкому розшаруванню дисперсних систем на основі антрациту. Враховуючи велику гігроскопічність бурого вугілля, а також його високу структуроутворювальну здатність на кожен відсоток бурого вугілля, яке вводили до суспензії, концентрацію антрациту зменшували на 2 %. Встановлено, що оптимальні характеристики, а саме: велику седиментаційну стійкість та відносно малу в'язкість, має система із вмістом антрациту 50 % та бурого вугілля 7,5 %).

Одним із головних факторів, які обмежують широке застосування суспензійного вугільного палива, є його здатність до розшарування під час тривалого зберігання. Крім того, під час зберігання палива у статичних умовах відбувається поступове збільшення в'язкості суспензій. Нами запропоновано проводити вібраційну обробку створених систем для запобігання небажаних змін фізико-хімічних властивостей. Встановлено, що вібраційна обробка водовугільних суспензій допомагає запобігти збільшенню в'язкості дисперсних систем та супроводжується зростанням їх седиментаційної стійкості.

Окремо досліджувалося вугілля із високим вмістом сполук сульфуру. В Україні є значні запаси вугілля, яке не видобувається, незважаючи на сприятливі геологічні умови, саме через високий вміст у ньому сполук сульфуру. Вважається, що у середньому вміст сірки у вугіллі не перевищує 1,0÷1,5 % (мас.). Проте чимало родовищ мають значні запаси вугілля із вмістом сірки від 7 до 10 % (мас.). В Україні постійно збільшується кількість вторинних енергоносіїв (відходи вуглезбагачувальних фабрик), які також характеризуються підвищеним вмістом сірки. Пряме спалювання високосірчистих

твердих енергоносіїв, зокрема на теплоелектростанціях, супроводжується масовими викидами сульфур(IV) оксиду, що призводить до прискореної корозії обладнання, погіршення екологічного стану на регіональному та глобальному рівнях.

Розроблено рецептуру водовугільного палива на основі високосірчистого вугілля. Запропоновано введення як поглинальної добавки дисперсних мінералів. Показано, що при спалюванні водовугільних суспензій запропонованого складу викиди сульфур (IV) оксиду не перевищують викиди, що утворювані при спалюванні мазуту.

На рецептуру:

високосірчисте вугілля	– 58÷ 61 %
пластифікатор (лігносульфонат натрію)	– 0,5÷1 %
карбонатний мінерал	– 2÷5 %
вода	– решта

отримано патент на корисну модель № 80611 «Склад водовугільної суспензії на основі високосірчистого кам'яного вугілля»

Встановлено, що перехід від спалювання вугілля у вигляді пилу до суспензійного палива має значний екологічний ефект. Так, викиди в атмосферу сульфур(IV) оксиду зменшується як при перерахунку на одиницю маси палива, так і на одиницю одержаної енергії (дані наведені для вугілля марки «Г»). Також значно зменшуються викиди високодисперсних аерозольних частинок. Це викликано тим, що під час спалювання всі частинки мінеральної складової, які містяться у краплині палива, агломеруються, утворюючи агрегат розміром 50 ÷ 500 мкм, такі частинки легко вловлюються і не створюють загрози довкіллю.

Найбільшу небезпеку становлять продукти неповного згоряння палива. Такі сполуки стають джерелом утворення канцерогенних речовин, насамперед діоксинів. При спалюванні вугілля у твердому стані ступінь вигорання паливної складової, залежно від умов проведення процесу, становить 70÷85 %. Виявлено, що ступінь вигорання паливної складової для вугільного суспензійного палива перевищує 99 %. Тому наявність у викиді потенційних канцерогенів зводиться до мінімуму. Згідно з отриманими даними викид не містить сажу та продукти термічної деструкції вугілля. Саме вони – основне

джерело утворення канцерогенних речовин. Це дає змогу зробити висновок, що композиційне суспензійне паливо екологічно безпечніше, ніж тверді енергоносії.

Тобто, нами встановлено, що впровадження водовугільного палива допомагає значно розширити паливну базу України через використання власних енергоносіїв за збереження прийняттого рівня антропогенного впливу підприємств ПЕК. Скорочення викидів енергогенеруючих підприємств унаслідок переходу на екологічно прийнятне дисперсне вугільне паливо можна зобразити схемою (рис. 2). Нами показана можливість використання для продукування водовугільного палива незбагаченого вугілля, що також дає значний екологічний ефект.

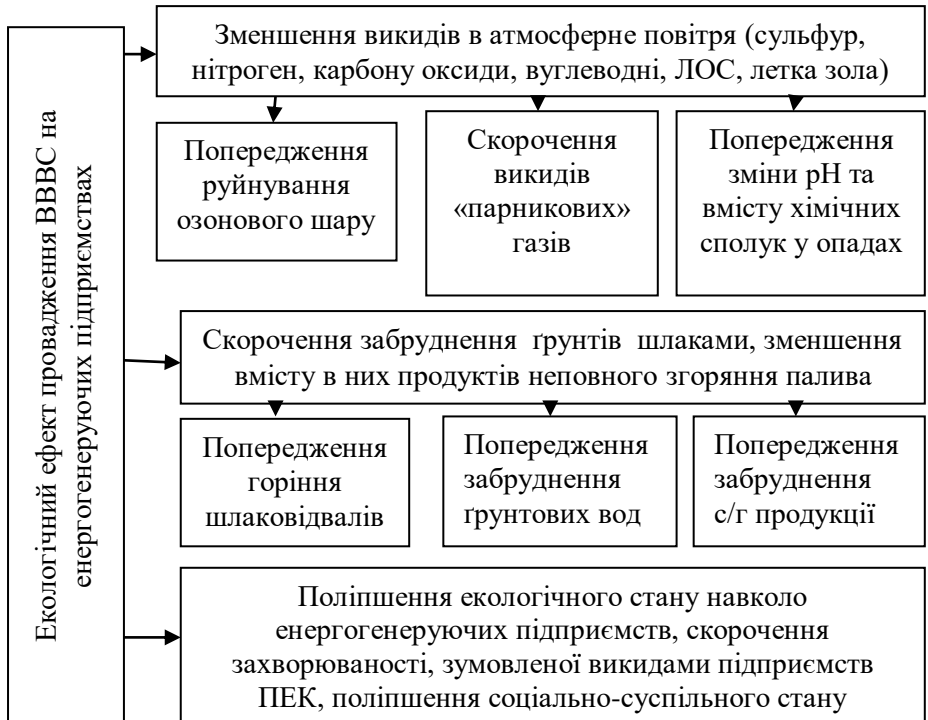


Рис. 2. Схема екологічного ефекту від впровадження екологічно прийнятних дисперсних вугільних палив на енергогенеруючих підприємствах України

У **третьому розділі** монографії наведено результати досліджень із переробки та раціонального застосування відходів паливодобувних та паливопереробних підприємств.

Вторинним енергоносієм, кількість якого постійно зростає, є шлами вуглезбагачення. Крім того, їх зберігання як у вигляді териконів, так і у ставках призводить до загострення регіональних екологічних проблем. Це зумовило необхідність розробити засади їх екологічно безпечного використання. Низький вміст легких речовин потребує одержання гідросуспензій із підвищеним вмістом дисперсної фази за збереження низької в'язкості та високої стійкості суспензій. Шлами вуглезбагачення перебувають у подрібненому стані та містять велику кількість мінеральних домішок. Це зумовило труднощі при розробці технологічного режиму створення на їх основі суспензійного палива.

Незважаючи на високий вміст паливної складової, відходи вуглезбагачення розглядати як потенційні енергоносії не можна. Запас енергії, який міститься в них, мінімальний і рівномірно розподілений між їх компонентами. Як термодинамічна система такі відходи перебувають в стані, близькому до рівноваги з навколишнім середовищем. Згідно з ексергетичними принципами теплота має тим меншу практичну цінність, чим менша різниця температур між джерелом і приймачем теплоти. Тобто, технічна працездатність такої системи спрямована до нуля, а пряме спалювання відходів для отримання теплової енергії нераціональне з економічного погляду і небезпечне – з екологічного.

Для визначення оптимального технологічного режиму створення палива проведено помели за одностадійною та двостадійною схемами і проаналізовано властивості виготовлених систем. Встановлено, що оптимальна концентрація пластифікатора під час створення шламовугільних систем дорівнює $1,0 \div 1,1$ %. Утворені суспензії характеризуються нелінійною залежністю збільшення в'язкості від концентрації дисперсної фази. Критична концентрація твердої фази суспензії, за якої починає різко збільшуватися її в'язкість дорівнює $65 \div 66$ %.

У всіх випадках характеристики системи, створені за двостадійною схемою, гірші, ніж аналогічні системи, виготовлені одностадійним помелом. Одержані результати дали змогу

рекомендувати для створення шламовугільних систем технологічну схему, розроблену для водовугільних суспензій. Фізико-хімічні властивості створених систем дозволяють використовувати їх як паливо.

Проведені дослідження показали, що під час застосування дисперсних палив створених із використанням як твердого енергоносія шламів вуглебагачення супроводжується зменшенням питомих викидів основних забруднюючих речовин, аналогічно до палив, виготовлених із використанням вугілля.

Створення та впровадження шламовугільних суспензій сприяє зменшенню антропогенного впливу за трьома напрямками:

- зниження викидів з місць зберігання (вторинні потоки забруднюючих речовин);

- скорочення потреби у первинній сировині (зменшення викидів, зумовлених її видобутком)

- створення та впровадження палива, використання якого дозволяє значно зменшити викиди енергогенеруючих підприємств.

Одним із екологічно доцільних напрямків створення водовугільного палива є використання як дисперсійного середовища стічних вод підприємств, насамперед хімічних. При створенні вугільного палива на основі стічних вод виходили із припущення, що під час контакту із вугільними частинками, домішки будуть адсорбуватися на їх поверхні з подальшою їх деструкцією під час спалювання. Перебування у зоні з температурою понад 1000 К упродовж трьох секунд за наявності вільного кисню призводить до повного окислення органічних домішок.

Проведено дослідження можливості застосування промислових стічних вод діючих підприємств України. Нами розглянута доцільність створення водовугільного палива на стічних водах підприємства «Зоря» (м. Луганськ). Основним технологічним лімітувальним чинником їх використання як дисперсійного середовища для вугільного палива є відхилення значень рН від нейтрального. Відомо, що вугілля має значну адсорбційну здатність, зокрема іонообмінну. Встановлено, що рН середовища у створених вугільних дисперсних системах зміщується до нейтрального. На основі одержаних результатів для подальшої роботи обрані бурі вугілля та вугілля марок «Г» і «Т».

Встановлено, що фізико-хімічні характеристики висококонцентрованих водовугільних суспензій, створених на основі стічних вод підприємства «Зоря» (м. Луганськ), майже не відрізняються від контрольного досліду.

Проведені дослідження процесу спалювання водовугільного палива на основі стічних вод підприємства «Зоря» не показали зміни у якісному та кількісному складі газоповітряних викидів, порівняно зі системами, створеними на основі технічної води. Зберігаються загальні тенденції щодо скорочення викидів в атмосферне повітря, порівняно зі спалюванням вихідної сировини у твердому стані. Дослідження зі створення вугільних суспензій із використанням стічних вод інших виробництв – коксохімічного та фармацевтичного повністю підтвердили одержані результати.

Доцільне, з погляду створення маловідходних технологічних циклів використання для виготовлення водовугільного палива твердих відходів та стічних вод одного підприємства. Установлено, що в системах на основі стічних вод коксохімічного виробництва домішки, які містяться у стічній воді практично повністю адсорбуються частинками дисперсної фази. При цьому фізико-хімічні та експлуатаційні властивості дисперсних палив на основі стічних вод не поступаються системам на основі технічної води.

Отже, крім названих екологічних переваг вироблення та впровадження вугільного суспензійного палива показана можливість їх використання для безпечної утилізації стічних вод хімічних підприємств. Це перспективно для виробництв хімічної, фармацевтичної, харчової галузей.

У **четвертому розділі монографії** показано, що створення суспензій із прийнятними фізико-хімічними властивостями не розв'яже проблему їх використання як палива. Для безпосереднього спалювання у котлоагрегатах можна використовувати тільки водовугільні системи на основі збагаченого вугілля марок «Г» і «Д». Суспензії на основі інших марок вугілля та вторинних паливних енергоносіїв самостійно, без постійної допомоги інших теплоносіїв не горять.

Розв'язати проблему горючості можна введенням до складу вугільного суспензійного палива займистих речовин. Експериментальні зразки суспензійного вугільного палива із

введенням до його складу органічних летких речовин створювали на основі бурого вугілля.

Досліджували два способи застосування енергетичних добавок:

- безпосереднє застосування дисперсійного середовища, або змішування з водою, на якій проводиться помел;
- модифікування часток бурого вугілля після попереднього просушування, без заповнення внутрішніх пор частинок дисперсної фази.

Як енергетичні добавки використовували етанол, ізопропанол, бутанол, сивушні масла.

Встановлено, що застосування обмежено розчинних модифікаторів призводить до розшарування суспензій і швидкої втрати седиментаційної стійкості. Введення до системи емульгатора дозволило значно підвищити седиментаційну стійкість суспензій. В'язкість систем при цьому майже не змінюється.

Проведення попередньої модифікації бурого вугілля технологічно складніше, ніж безпосереднє введення модифікатора в дисперсійне середовище перед проведенням помелу. Це зумовило необхідність дослідити вплив порядку введення модифікатора на фізико-хімічні властивості одержуваних дисперсних систем. Показано, що порядок введення речовин-модифікаторів дуже впливає на властивості отриманих систем. Збільшення частини модифікатора, використаного на попереднє модифікування, призводить до зменшення в'язкості отриманих систем і зменшення часу, необхідного до початку розшарування системи. Оптимальні експлуатаційні характеристики мають системи зі співвідношенням введення модифікатора 0,75 : 0,25 для ізопропанолу та 0,5 : 0,5 – для бутанолу. Такі системи характеризуються відносно невеликою в'язкістю та достатньою седиментаційною стійкістю, а також здатністю швидко відновлювати структуру в разі її руйнування.

Сумарний високий вміст паливної складової (вугілля + органічна добавка) у таких системах дозволяє регулювати їх в'язкість зміною концентрації дисперсної фази. Отже, проведені дослідження підтвердили припущення, що розв'язати проблему горючості суспензій, отриманих на основі низькокалорійного палива, можна через застосування як дисперсійного середовища рідких, горючих органічних речовин, значно розширивши діапазон застосування

суспензійного вугільного палива. Таке композиційне паливо можна використовувати на малопотужних енергоустановках. Поступова заміна традиційного палива на суспензійні з розробленим складом дає значний екологічний ефект.

Але висока вартість чистих органічних речовин та можливість їх застосування в інших галузях змушує шукати дешевші та менше використовувані енергоносії. До таких належать рідкі продукти піролізу полімерних відходів (РПП), які є відходами і потребують утилізації. Їх зберігання призводить до негативного впливу на довкілля та забруднення всіх складових біосфери.

Використання РПП як дисперсійного середовища дозволяє доцільно і екологічно безпечно утилізувати один із найвеликомасштабніших забруднювачів довкілля – полімерні відходи. Суспензії, отримані при застосуванні як дисперсійного середовища рідких продуктів піролізу гуми з концентрацією твердої фази 57÷66 % (мас.) для відходів вуглезбагачення вугілля марки «Т» і 29÷35% (мас.) для бурого вугілля за своїми фізико-хімічними характеристиками можна використати як паливо. Значно зростає седиментаційна стійкість таких систем. Практично навіть при довгостроковому зберіганні не відбувається їх розшарування, що зумовлено високим ступенем спорідненості органічних речовин у продуктах піролізу до поверхні частинок вугілля. Створені системи мають експлуатаційні характеристики, які дають змогу використовувати їх як паливо.

Враховуючи доступність і відносну дешевизну вихідної сировини, такий вид палива може успішно конкурувати з традиційними видами рідкого палива.

У п'ятому розділі монографії розглянуто питання створення композиційних паливних сумішей на основі вторинних енергоресурсів. Показано, що для запобігання утворенню вибухонебезпечної пароповітряної суміші рідкі продукти піролізу полімерних відходів доцільно використовувати як розріджувачі нафтових шламів – відходів переробки нафти.

Були приготовлені суміші із різним співвідношенням компонентів. Як видно із наведених даних, вони мають високі експлуатаційні характеристики. Одержані суміші, як показали проведені на дослідно-промисловій установці дослідження, придатні

до прямого спалювання. Цікаві дані про теплотворну здатність зразків за співвідношення нафтові залишки – рідкі продукти піролізу = 2 : 1. Імовірно, за даного співвідношення вдається досягти оптимального для процесу горіння складу: органічні речовини – вода – мінеральна складова, за якого мінеральні речовини здатні виявляти каталітичні властивості. Тобто відбувається мікрогетерогенний каталіз, досягається повніше вигорання паливної складової, а також частковий розклад води, що призводить до підвищення загальної теплотворної здатності зразків. Створені системи нестійкі, швидко відбувається розшарування на легкі та важкі фракції. Раціональним шляхом їх стабілізації та підвищення теплотворної здатності є введення до їх складу дисперсного вугілля. Перспективи подальшого використання таких систем як палива підтверджені дослідно-промисловими випробуваннями.

Для стабілізації систем використовували дисперсне вугілля різного ступеня метаморфізму. Фізико-хімічні та екологічні характеристики одержаних дисперсних систем визначали в лабораторних умовах і при проведенні дослідно-промислових випробувань на пілотній установці. Паливо пропонованого складу пройшло успішне промислове випробування і впровадження. Лише на ПАТ «Брикет» очікуваний економічний ефект становить понад 1 млн грн на рік.

Рідкі продукти піролізу містять значну кількість сполук сульфуру, що зумовлено використанням сірки при проведенні вулканізації гуми. При проведенні спалювання таких продуктів в атмосферне повітря буде викидатися значна кількість сірчастого ангідриду, що негативно позначиться на екологічній ситуації та суттєво може звузити сферу застосування отриманих суспензій як палива. На відміну від водовугільних систем як кислотопоглинаючі добавки доцільно використовувати кальцію оксид або гідроксид.

На склад палива на основі вторинних енергоносіїв одержано патент на винахід № 113871. Рідке паливо.

Проведені лабораторні і дослідно-промислові випробування показали, що паливо розробленого складу має такі переваги:

Екологічні:

- раціональна утилізація небезпечних відходів паливодобувної та паливопереробної промисловості, вторинних паливних енергоресурсів;
- екологічна безпека на всіх стадіях виробництва, транспортування та застосування;
- скорочення викидів забруднюючих речовин в атмосферу, зменшення масштабів забруднення гідросфери і літосфери.

Технологічні:

- нафтовугільні, водонафтовугільні і водовугільні суспензії подібні до рідкого палива і переведення теплогенеруючих систем на їх спалювання не потребує значних змін конструкції агрегатів;
- перехід на суспензійне паливо дає змогу легко механізувати і автоматизувати процеси прийому, подання та спалювання палива;
- розроблена нова технологія вихрового спалювання за температур $950 \div 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ дозволяє досягнути ефективності використання палива понад 97 %;

Економічні:

- на 15 ÷ 30 % зменшуються експлуатаційні затрати під час збереження, транспортування і спалювання палива;
- забезпечує зменшення у 3 рази капітальні затрати під час переведення енергогенеруючих підприємств із природного газу і мазуту на альтернативне паливо;
- повернення затрат під час застосування суспензійного палива становить від 1 до 2,5 року.

Показано, що при переході від спалювання палива у твердому вигляді до композиційних паливних сумішей відбувається зменшення викидів кислотоутворюючих газів, леткої золи. Виявлено, що ступінь вигорання паливної складової за запропонованими схемами в середньому дорівнює 99 %. Тому наявність у викиді потенційних канцерогенів зводиться до мінімуму. Згідно з отриманими даними викид не містить сажу та продукти крекінгу термічної деструкції вугілля. Саме вони – основне джерело утворення канцерогенних речовин. Це дає змогу зробити висновок, що композиційне суспензійне паливо екологічно безпечніше, ніж тверді енергоносії. З метою уніфікації обладнання для виготовлення, зберігання,

транспортування, спалювання композиційних паливних сумішей проведено дослідження із визначення основних характеристик паливних сумішей, які можна досягти з використанням різних складових. Запропоновані методики з їх визначення. На рідке паливо отримано технічні умови ТУ 19.2–25531543–010:2016.

За запропонованою схемою створено контрольний зразок паливної суміші, яка містить нафтовий шлам, рідкі продукти піролізу, кам'яне вугілля, лігносульфонат натрію та карбонатний мінерал (доломіт, натрит або кальцит). Визначено його властивості: в'язкість $1,20 \div 1,42$ Па·с, седиментаційна стійкість $12 \div 13,5$ доби, теплотворна здатність $42600 \div 45500$ кДж/кг, які сприяють використанню таких сумішей як паливо. Показано, що створення композиційних паливних сумішей на основі вторинних паливних енергоносіїв дозволяє ефективно розв'язати низку локальних і регіональних екологічних проблем – таких, як комплексна переробка вмісту ставів-накопичувачів кислих гудронів, переробка полімерних відходів (промислових і побутових).

Проведені дослідження дозволили визначити оптимальний склад паливних сумішей на основі вторинних енергоносіїв. Показано, що їх виготовлення і впровадження дасть змогу значно скоротити обсяги імпортованих первинних енергоносіїв, а також підвищити коефіцієнт корисного використання сировини. Крім того, переробка й утилізація відходів сприяє значному поліпшенню екологічної ситуації, запобіганню забрудненню ґрунтів, гідросфери й атмосфери. В умовах поступового скорочення запасів первинної сировини, зниження її якості використання вторинної сировини – найраціональніший напрямок розвитку енергетики у ХХІ столітті.

Практичне значення результатів полягає у застосуванні сформульованих у роботі наукових основ для створення рецептур екологічно прийнятних дисперсних водовугільних палив для енергогенеруючих підприємств України, зокрема запропоновано рецептури на основі первинних і техногенних родовищ України, які у процесі їх спалювання утворюють менше забруднювачів довкілля, ніж традиційні промислові види вугільного палива.

Запропоновані склади дисперсних палив із застосуванням вторинних енергоносіїв та відходів (стічні води), що також є

передумовою зменшення шкідливого впливу на довкілля та життєдіяльність людей.

Результати досліджень використано під час впровадження дисперсного вугільного палива на основі вторинних енергоносіїв на ВАТ «БРИКЕТ», з розрахунковим економічним ефектом 1,09 млн грн/рік (за цінами 2013 р.).

Економічний і соціальний ефекти впровадження дисперсного палива полягають у створенні передумов:

- зменшення об'ємів споживання імпортованого мазуту;
- збільшення обсягів використання вторинних сировинних матеріалів;
- поліпшення екологічного стану екологічно небезпечних енергогенеруючих підприємств України та прилеглих до них територій;
- використання альтернативних, економічно та екологічно привабливих, конкурентоспроможних енергоносіїв.

ABSTRACT

According to the results of the work performed under this dissertation, the actual problem of development of scientific bases for the creation of environmentally acceptable dispersed fuels for energy generating enterprises of Ukraine, which takes into account the features and patterns of the influence of the species and the ratios of the components of the binary and ternary of disperse systems, degree of metamorphism and granulometric composition in coal raw materials on the properties of coal dispersed fuels, as well as the level of environmental pollution by thermal power plants in case of their application, which is a scientific basis and a prerequisite for increasing the ecological safety of thermal coal power plants and adjacent territories.

The definitions of the following concepts are provided: "environmentally acceptable water-coal disperse fuel" and "environmentally acceptable technology of water-coal disperse fuels".

The ingredient composition of ecologically acceptable dispersed coal fuels on the basis of coal deposits of Ukraine and coal-fired wastes containing $62.5 \pm 2.5\%$ (w / w) dispersed coal raw material, $33 \pm 5\%$ (w / w) dispersion medium (is theoretically substantiated and developed (water or organic matter), $1,5 \pm 0,5\%$ (wt) of a modifying additive (sodium lignosulfonate). It was established that the application of the proposed dispersed coal-fired hydroelectric power plants creates the preconditions for reducing the specific emissions of the main pollutants: sulfur (IV) oxide by $27.5 \pm 5.5\%$, nitrogen for oxides by $47.5 \pm 5.5\%$, aerosol particles per $87.5 \pm 2.5\%$.

Received results are a scientific basis for diminishing the negative impact of dangerous factors of the functioning enterprises on the environment and people's lifestyle by introducing created ecologically acceptable dispersed coal fuels into a production and practical usage.

In the work we investigate the effect of the nature of feedstock (primary and secondary) on physical and chemical properties of created ecologically acceptable dispersive fuels. Also, the ways of increasing their sedimentation stability were reviewed; it was shown that the concentration of dispersed phase in dispersed coal fuels, created on a base of brown coal can't be less than 30%(mass), on a base of coal with higher level of metamorphism, regardless on the nature of the primary coal raw material, not less than 59%(mass). If the concentrations are lower, dispersed

solutions can't form persistent spatial systems, and fuels exfoliate very fast. Maximal concentration of dispersed phase for each kind of coal is determined individually (viscosity of a system should not exceed 2 Pa*s).

It was also established, that physical and chemical properties of dispersed systems with particles of the same nature are determined by their particle size distribution. Monodisperse, regardless on their particle size, are less persistent than polydisperse and they exfoliate faster. Optimal characteristics are usual for systems, in which the ratio between the particles of large and small phases are between 0.7:0.3 and 0.6:0.4 (by mass). Characteristics of dispersed systems, that contain particles of different nature (hydrophilic and hydrophobic) also depends on the correlation between upper layers of dispersed phases and dispersed environment. Even the low content of clay particles in water stabilize coal systems. To prevent the increase of viscosity during the increase of the mass fraction in coal (ash component), it's advisable to reduce the grinding time, because the mineral part disperses fast and behaves as stabilizer of dispersed system. Also, the functional connection between basic physical and chemical properties of coal suspensions (mass fraction of dispersed particles, viscosity, sedimentation persistence) was detected. It was shown that the change of one characteristic is accompanied by the appropriate change of the other, the mathematical correlation between them was discovered. Technological regime of creation of ecologically acceptable dispersed coal fuels on the base of anthracite. The concentration of softener LST for these systems equals 2,0 – 2,5 % (mass). Optimal correlation between the mass fractions of anthracite and brown coal in suspension is 6,5:1,0 for the total concentration of coal in system 65% (mass). These systems preserve optimal viscosity and sedimentation persistence. It was shown that vibration processing of ecologically acceptable dispersed coal fuels allows to prevent increasing of its viscosity. In every case vibration processing causes the increase of sedimentation stability of researched systems. The influence of vibration processing on the properties of ecologically acceptable dispersed coal fuels does not depend on the nature of particles of the dispersed phase.

Optimal regimes for creation of ecologically acceptable dispersed coal fuels on the basis of the waste of fuel production enterprises and sludge of a coal-fueled refineries were defined. It was shown that water dispersed systems on a basis of sludge of coal fueling with bimodal

partition of the particles of dispersed phase by size is expedient to create by a one-stage scheme. Concentration of dispersed phase equals 65-66% (mass), softener LST – 1,0-1,1% (mass). Increase of concentration of solid phase of suspension results as increase of viscosity. It was shown that sludge-water ecologically acceptable dispersed fuels can be used only as a substitute fuel.

Increase of the concentration of dispersed phase leads to slow decrease of electrokinetic potential of particle surfaces, that is accompanied by their aggregation and loss of sedimentation persistence. Between the physical and chemical properties of ecologically acceptable dispersed coal fuels on a basis of a sludge of coal fueling there is a functional connection, that can be described by the equation of the first order, usage of which allows to predict the properties of these systems with a high degree of certainty. There was shown a possibility of usage of waste waters, polluted by organic substances, as a dispersion environment for creation of ecologically acceptable dispersed coal fuels, that allows to solve the problem of their utilization. There was proposed the regime of creation of ecologically acceptable dispersed coal fuels on a basis of solid and liquid wastes of coke-chemical enterprises, that allows to conduct their total recycling. It was shown that introduction of crushed carbonate materials (dolomite, marble) to the ecologically acceptable dispersed water coal fuels allows to diminish the emissions of Sulphur (IV) oxide; at the same time there are no deteriorations of physical and chemical properties of created dispersed systems. Conducted experimental and industrial tests and results of introduction had shown higher level of ecological safety and economical expediency of transferring the energy generating enterprises on the fuels of developed compositions.

It was shown that as an independent fuel we can use dispersed coal systems, created from the coal raw with the yield of volatile substances higher than 40% (mass) and calorific value 30000 kJ/kg that leads to the certain requirements from the raw material. For the creation of ecologically acceptable dispersed coal fuels using solid energy carriers with lower content of volatile substances and lower calorific value it is expedient to use organic dispersed environments. In organic dispersed environments, compared to the water systems, the intensity of interaction between the particles in investigated systems diminishes. It is caused by the higher relativity between the surface layers of coal particles and organic

environments. Sedimentation persistence of coal systems based on ethanol and toluene is higher in comparison to the systems based on water at the expense of formation of stable spatial structure in system. It was shown that in investigated systems the formation of stable connections is more likely between the same sized particles of different nature (clay component – coal component); interaction between these particles defines main properties of coal suspensions. Introduction of softener (LSTNa, LST) into the system lowers the number of effective collisions between the particles, which is followed by a formation of aggregates. LST is more effective in water solvents, LSTNa – in dispersed systems, based on the organic environments. The specificity of the action of suspense is not dependent on the nature of the dispersed phase particle surface, and is defined by the molecular structure of the additive. The nature of the dispersed phase effects the level of substance's influence on a system. In the dispersed systems, based on organic dispersed environment decreases the role of electrostatic interaction between particles, and the processes of structure formation are defined by the molecular warehouse of wedge pressure. Persistence of ecologically acceptable dispersed coal fuels depends on their physical and chemical properties of dispersed environment, firstly on the level of the relativitybetween the molecules of the dispersed environment and the surface of the particles of dispersed phase. If the level of interaction is not high enough, systems have lower sedimentation persistence, and if the interaction is more significant, it leads to the increase of viscosity.

It was established that the problem of increasing the calorific value of ecologically acceptable dispersed coal fuels can be solved by introducing liquid organic substances into their constitution. One of the directions of introduction of flammable substances is the modification of the particles of solid energy carriers. Usage of limitedly water soluble modifier leads to the formation of emulsion, that is accompanied by the stratification of suspensions in the absence of mixing, and the loss of sedimentation persistence. The order of introduction of modifier substances significantly influences the properties of creates systems, that gives us the possibility to purposefully change the characteristics of ecologically acceptable dispersed coal fuels. Increasing the part of organic modifier, used for a previous modification, leads to the decrease of viscosity of created systems and the time reduction before the start on the system stratification. Optimal exploitation characteristics are usual for the systems with the correlation

between the introduction of modifier into the brown coal and to the dispersed environment is 0,25:0,75 for isopropanol and 0,5:0,5 for butanol. Was proposed the technological regime of creation of ecologically acceptable dispersed coal fuels on a base of brown coal by processing its previous modification.

Ecologically acceptable dispersed coal fuels, created with the usage as a dispersed environment the liquid products of the rubber pyrolysis with the concentration of a solid phase 57-66% (mass) for the waste of the coal enrichment of coal mark "T" and 29-35% (mass) for brown coal, by their physical and chemical properties can be used as fuels. Significantly increases the sedimentation persistence of created systems. Practically, even for the long-term keeping, there is no stratification of such systems. Specificity of influence of vibrational processing of coal suspensions does not depend on the nature of particles of dispersed phase.

Introduction of the carbonates of alkaline earth metals into the systems, based on the organic environments allows to significantly diminish the emissions of Sulphur (IV) oxide. At the same time there is no deterioration of physical and chemical properties of created systems.

Conducted experimental and industrial researches and the results of introduction had shown higher ecological safety and economical expediency of transferring the enterprises to the ecologically acceptable dispersed coal fuels of created composition.

Were proposed the ways of creation the ecologically acceptable compositional fuel mixes on a base of secondary energy carriers. With the purpose of ecologically safe recycling of wastes of oil refining industries it was recommended to use them as a parts of alternative fuels. For the decrease of viscosity were used liquid products of pyrolysis of polymeric wastes. Fuel of proposed composition had passed the experimental and industrial trials, that showed its high ecological and exploitation characteristics in comparison to the fuel oil M 100. It was shown that the transition from the combustion of solid fuel mixes to compositional fuel mixes is accompanied by the diminishing of the emissions of acid forming gases and volatile ash. The level of burnout of fuel parts according to a proposed schemes, in average equals 99%. Availability of potential carcinogens in emissions is minimized. In the emission there are no ashes and products of cracking of thermal coal destruction – main source of carcinogens. Compositional suspension fuel is ecologically safer than solid

energy carriers. With a purpose of unification of equipment for creation, keeping, transportation and combustion of compositional fuel mixes were conducted the main properties of fuel mixes, that can be reached by using different components. For the compositional fuel mixes were received technical conditions TC C 19.2-25531543-010:2016. Creation of compositional fuel mixes based on secondary fuel energy carriers allows to effectively solve local and regional ecological problems. Recycling and utilization of wastes allows to significantly improve the ecological situation, prevent the pollution of soils, hydrosphere and atmosphere. In condition of slow decrease of the stocks of primary raw material and the deterioration of its quality usage of secondary raw material is the most rational way of increasing the level of energetic effect of industries in 21st century.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ РЕСУРСНОГО ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕНЕРГЕТИКИ УКРАЇНИ. ВПЛИВ ЕНЕРГЕТИКИ НА ДОВКІЛЛЯ. НАПРЯМИ РОЗШИРЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ ТА ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ФУНКЦІОНУВАННЯ ПАЛИВОДОБУВНИХ ТА ЕНЕРГОГЕНЕРУЮЧИХ ПІДПРИЄМСТВ

1.1. Структура паливно-енергетичного комплексу України. Фактори негативного впливу видобутку та спалювання енергоносіїв

Потреба України у первинних енергоносіях, за даними 2013 року, становить 110 ÷ 115 млн т нафтового еквівалента. Кризові явища в економіці країни викликали поступове зменшення споживання енергії. За останні три роки, в середньому, обсяг споживання зменшується на 5 % за рік. Крім того, відбуваються структурні зміни споживання палива в Україні. Частка природного газу, як і нафти та продуктів її переробки, в балансі енергоносіїв поступово зменшується. Зростає частка вугілля, вторинних паливних ресурсів, а також відновлюваних джерел енергії. Однак залежність України від експорту енергоносіїв залишається значною [1–18].

Енергозабезпечення України здійснюють підприємства паливно-енергетичного комплексу (ПЕК). Це сукупність галузей промисловості, які реалізують видобування та первинну обробку паливних корисних копалин, виробництво енергії та її транспортування. До складу паливно-енергетичного комплексу входять галузі паливної промисловості (вугільна, нафтова, газова, торф'яна, сланцева) та електроенергетика, яка охоплює теплові, гідро- та атомні електростанції, а також трубопровідну мережу і лінії електропередач. ПЕК – це потужна міжгалузева територіальна система, складова частина єдиного господарського комплексу країни, базовий комплекс важкої індустрії. Кінцева мета його функціонування – надійне забезпечення потреб населення та всього господарського комплексу паливом та електроенергією [1, 9–18].

Виробництво енергії на всіх етапах, з екологічного погляду, небезпечний процес і супроводжується утворенням значної кількості забруднювачів різної природи. За наявного рівня розвитку науково-технічного прогресу створення потужних і повністю екологічно безпечних джерел енергії неможливе.

Для України особливе значення має теплова енергетика, яка переважно використовує вугілля як енергоносії. Якщо у світовій структурі паливно-енергетичних ресурсів частка вугілля сягає 67 %, нафти 18 %, природного газу – 15 %, то в Україні частка вугілля – 96 %, нафти і природного газу – по 2% [2–5, 17,18].

Згідно з літературними джерелами, основними напрямками зниження рівня антропогенного впливу паливодобувних та енергогенеруючих підприємств є розвиток альтернативної енергетики, поступове зменшення енергоємності виробництва, підвищення рівня техногенної безпеки традиційної енергетики.

1.1.1. Вугілля в енергетичному комплексі України. Родовища, характеристики, антропогенні аспекти видобування і переробки

Україна належить до країн із потужною гірничовидобувною промисловістю. Більшість корисних копалин в Україні видобувається у межах регіонів, які сформувалися за довготривалий період розвитку її гірничо-видобувної промисловості та мають свою специфіку [1, 5–19]. На території України є великі родовища мінеральної і паливної сировини. Водночас із тим відчувається нестача ряду власних ресурсів (насамперед паливних – нафта, газ). Із паливних корисних копалин у достатній кількості є вугілля, родовища якого знаходяться по всій території країни (рис. 1.1).

Вугільна галузь – одна із основних галузей господарства, котра здійснює пошуки та видобування бурого і кам'яного вугілля. Запаси вугілля на території України зосереджені в основному у трьох басейнах: Донецькому, Львівсько-Волинському та Дніпровському. У загальних запасах вугілля в Україні (117,1 млрд т) найбільша питома вага належить Донецькому басейну – 87,0 % (101,9 млрд т), Львівсько-Волинському та Дніпровському – 2,0 % (2,3 млрд т) та 3,5 % (4,1 млрд т) відповідно. Крім того, запаси вугілля є на території Харківської та Полтавської областей – 8,7 млрд т та Закарпатської вугленосної площі – 0,2 млрд т. Із загальних запасів 42,5 млрд т належить до прогнозних ресурсів.

Екологічний стан вугільних гірничодобувних регіонів складний внаслідок того, що кожна третя шахта експлуатується понад 50 років. Гірничодобувні роботи проводяться вже на глибинах понад 1400 м. Це призвело до значного зниження рівнів підземних вод та зміни їх

хімічного складу. Часте добування корисних копалин призвело до просідання поверхні. Ці території мають схильність до стійкого підтоплення. Найяскравіше це демонструється на прикладі Донецького басейну.

Донецький вугільний басейн – найпотужніший вугільний басейн в Україні. Геологічні запаси вугілля в Донецькому басейні зосереджені переважно в тонких пластах потужністю до 1,2 м. Середня глибина розробки родовищ становить приблизно 700 м, а максимальна – 1400 м. На горизонтах понад 600 м функціонує майже 60 % шахт, з яких отримується понад половина всього видобутого вугілля. Наявність пластів, для яких імовірний раптовий викид метану та вугільного пилу, фіксується у 40 % шахт.

Станом на 2013 рік понад 150 тис. км² площі в Донбасі відведено для видобувних підприємств. Тут зосереджено приблизно 92 % запасів кам'яного вугілля країни.

У басейні Донбасу наявні промислові марки вугілля: коксове, антрацит, газове, довгополуменеве. Донецьке вугілля має високу теплотворну здатність і незначну зольність. Однак собівартість такого вугілля висока через розташування шарів вугілля на великій глибині та їх малу потужність. Саме ці характеристики знижують його конкурентоспроможність [1, 3–5, 19]. У західному та південному Донбасі вугільні поклади забводнені, глибина розробок сягає 200÷1000 м. Зі збільшенням глибини зростає вміст метану та інших газів у пластах, що ускладнює добування вугілля та підвищує його собівартість.

За останні роки встановилася стійка тенденція до поступового погіршення якості вугілля, видобутого в Донбасі – зольність сягає 40÷50 %. Для підвищення якості основна частина видобутого вугілля потребує збагачення, яке проводять десятки вуглезбагачувальних фабрик. Ці фабрики – постійно діючі джерела забруднення довкілля, які викидають в атмосферу та водойми токсичні речовини. Тільки у Донецькій області щороку нагромаджується понад 60 млн т відходів вуглезбагачувальної промисловості.

Умови розробки вугільних пластів Львівсько-Волинського і Дніпровського басейнів сприятливіші. Максимальна глибина розробки пластів Львівсько-Волинського басейну становить 550 м, а потужність пластів вугілля – від 1 до 1,5 м. Небезпека раптових викидів вугілля і газу

набагато менша. Водночас зольність видобутого вугілля (47,6 %) значно перевищує аналогічний показник у Донбасі (36,2 %) і до того ж запаси вугілля досить обмежені (2,0 % усіх запасів вугілля України).

Запаси вугілля в Україні цілком достатні для задоволення власних потреб і забезпечення експортних поставок. Однак складні гірничо-геологічні та технологічні умови розробки вугільних родовищ України, насамперед Донбасу, негативно впливають на економічну ефективність виробництва у вугільній промисловості [1, 14–20].

Протягом 2001–2013 років щороку в нашій державі видобували близько 80 млн т необробленого вугілля, близько 2/3 якого використано на потреби електро- та теплоенергетики. Через кризові явища в Україні за останні два роки відбулося помітне зменшення видобутку вугілля. За даними Міненерговугілля, у 2015 р. обсяг видобутку вугілля в Україні склав 39 746,1 тис. т, що на 38,8 % менше, порівняно із 2014 р., зокрема вугледобувними підприємствами, які належать до сфери управління профільного міністерства – 6,742 млн т, що на 62 % менше, порівняно із 2014 р. Через зменшення власного видобутку вугілля, наша країна змушена збільшувати його імпорт.

Згідно із даними Міненерговугілля, загальний рівень споживання вугілля у 2015 р. становив 28,64 млн т, що на 9,3 % менше порівняно з 2014 р. (31,56 млн т). Причиною зменшення споживання вугілля стало скорочення виробництва теплової енергії. Зокрема, теплові електростанції (ТЕС і ТЕЦ) України за 11 місяців 2015 р., порівняно з аналогічним періодом 2014 р., скоротили споживання вугілля на 18,1 %.

Споживачами майже 60 % видобутого в Україні вугілля є електро- та теплогенеруючі підприємства, металургійна, коксохімічна промисловість. Технологічні процеси потребують певної якості первинної сировини, що зумовлює необхідність її збагачення.

Процес збагачення (первинної переробки) сировини ніколи не відбувається повністю. Це призводить до утворення мільйонів тонн відходів (шламів), які мають значний вміст (іноді до 55 %) паливної складової, зберігаються у доквіллі та є потужними, постійно діючими джерелами забруднень.

У роботах [20–32] показано, що екологічні проблеми паливодобувної галузі значною мірою зумовлені саме накопиченням та зберіганням значної кількості відходів, які мають великий уміст

органічної (паливної) складової. Внаслідок контакту з атмосферним киснем відбувається їх окиснення, що супроводжується виділенням теплоти та викидом забруднюючих речовин. У Донбасі відходи зберігають у 1187 териконах і відвалах гірських порід, з яких 397 горять. Загальний об'єм гірських порід, які містяться у териконах, становить понад $2,0 \text{ км}^3$ (до 6 млрд т), загальна площа – $72,0 \text{ км}^2$ (7,2 тис. га). Кількість забруднюючих речовин, котрі викидаються з відвалів в атмосферу (насамперед із териконів, які горять) перевищує 160 тис. т/рік. Викиди містять карбон(IV) оксид, сульфур(IV) оксид, нітроген оксиди, гідрогенсульфур. Навколо териконів створюються мертві зони (200 ÷ 400 м), де рослинності не має зовсім, а на віддаленіших територіях вона пригнічена.

Для поліпшення екологічної ситуації необхідно зменшити обсяги надходження нових відходів збагачення вугілля та знайти шляхи доцільного використання вже накопичених. На даний час напрями розв'язання цієї проблеми не визначені. Місця складування таких відходів можна розглядати як вторинні (техногенні) родовища корисних копалин. Географічно вони розташовані практично у всіх регіонах України.

За масштабами накопичення вторинних паливних ресурсів Україна посідає перше місце в Європі. Навіть за середньої зольності таких відходів 70 % переробка накопичених вугільних шламів може дати до 20 млн т вугільного концентрату. Лише один антрацитовий терикон середньої маси 2 млн т містить до 15 % вугілля (тобто 300 тис. т антрациту). Але повторне збагачення енергетичних шламів і антрацитових породних відвалів для одержання вугільного концентрату економічно не вигідне [1, 3–11]. Це зумовлює необхідність пошуку шляхів раціонального та екологічно безпечного використання найменш зольних шламів як енергоносіїв.

Це можливо лише через створення нових видів палива та технологій його спалювання, які повинні враховувати склад та властивості вторинних паливних ресурсів.

Економічна криза призвела до загострення екологічних проблем галузі. Скорочуються витрати на підтримання на належному рівні техногенної безпеки, підприємства переходять на дешевшу, менш якісну сировину. В Україні, кризові явища мають свою специфіку. В умовах скорочення виробництва практично лише підприємства

паливноенергетичного комплексу (видобувні, переробні, енергогенеруючі) зберігають та нарощують свій потенціал. Енергія виробляється для внутрішніх потреб та на експорт. Використання застарілих технологій призводить до зростання негативного впливу на довкілля. Визначальним фактором антропогенного впливу є утворення та зберігання відходів різної природи. Тобто передумовою екологічно прийняттого розвитку енергетичної галузі є зменшення обсягів їх утворення або раціональна утилізація (рекуперація).

Як напрям підвищення рівня екологічної безпеки функціонування підприємств ПЕК нами на основі світового досвіду були розроблені і запропоновані технологічні схеми очищення та утилізації не паливних рідких та зріджених відходів підприємств ПЕК [33–83], а також підвищення ефективності використання електричної енергії [84–193]. Але проведений аналіз показав, що головними чинниками антропогенного тиску підприємств ПЕК є накопичення та зберігання твердих та рідких відходів зі значним вмістом паливної складової. Це призводить до загострення регіональних екологічних проблем, погіршення стану на територіях навколо підприємств галузі.

Згідно зі статистичними даними в Україні, незважаючи на скорочення виробництва кількість породних відвалів зменшується повільно, при цьому площа, яку вони охоплюють, зростає (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1

Динаміка накопичення відвалів на підприємствах Мінергеро вугілля в 2009–2013рр

Показник	2009	2010	2011	2012	2013
Кількість діючих природних відвалів, <u>всього</u> ті, які горять	<u>152</u> 34	<u>143</u> 31	<u>137</u> 26	<u>134</u> 26	<u>131</u> 28
Кількість недіючих природних відвалів, <u>всього</u> ті, які горять	<u>736</u> 120	<u>780</u> 136	<u>753</u> 125	<u>737</u> 120	<u>612</u> 112
Загальна площа (га) природних відвалів <u>всього</u> діючі	<u>5995,27</u> 2446,25	<u>6097,99</u> 2315,85	<u>5786,62</u> 2136,37	<u>5530,29</u> 2010,95	<u>5488,91</u> 2123,36
Кількість породи, млн.т. <u>всього</u> діючі	<u>3262,61</u> 1084,01	<u>3232,64</u> 1086,92	<u>3032,83</u> 978,72	<u>3035,26</u> 1130,95	<u>2898,33</u> 989,16

Небезпека тенденції полягає в тому, що викиди в довкілля пропорційні саме площі відвалів. За даними для Львівсько-Волинського вугільного басейну з 1 м² площі териконів за добу виділяється 10,8 кг карбон(IV) оксиду, карбон (II) оксиду; 5,3 кг сульфур(IV) оксиду, 10,6 кг сірководню, 1 кг нітрогену оксид [1]. Щороку з поверхні одного терикона видувається ~ 400 т породного пилу, вимивається 8 т солей, що робить прилеглі території зоною екологічного лиха (табл. 1.2). Вміст забруднювачів у складових біосфери (повітрі, природних водах, ґрунтах) в рази перевищує ГДК, рослинність перебуває у пригніченому стані, захворюваність на

серцево-судинні та легеневі хвороби на 30 % вища, ніж у регіонах з меншим антропогенним навантаженням.

Таблиця 1.2

Викиди забруднюючих речовин в атмосферу з породних відвалів в 2009 – 2013 рр.

Показник	2009	2010	2011	2012	2013
Викиди забруднюючих речовин, т/рік, всього	717783,48	689621,58	617776,63	628589,29	569381,64
Твердих, т/рік	46255,58	34372,06	27960,25	232229,13	222929,36
Газоподібних та рідких, т/рік	725527,90	654411,24	370800,53	396360,16	546452,28
Сульфур (IV) оксид, т/рік	33204,58	29673,87	2911,98	27702,05	26270,99
Карбон оксиди, т/рік	72510,03	61444,87	61489,21	48519,83	71843,04
Нітроген оксиди, т/рік	3008,96	2719,85	2676,81	6449,10	1907,15
Вуглеводні (без ЛОС), т/рік	590013,89	520586,61	170504,28	145765,10	208163,01
Леткі органічні сполуки (ЛОС), т/рік	5059,00	4560,42	3717,74	6012,10	5946,26
Інші газоподібні та рідкі, т/рік	21731,44	35425,62	103300,52	161911,98	232321,83
Специфічні забруднюючі речовини, т/рік, всього	632405,22	574975,47	525018,17	560106,14	537386,04
Пил вуглепородний, т/рік	5345,71	5361,03	5985,63	4981,34	5954,37
Пил вугільний, т/рік	3339,77	4173,36	2873,34	2818,62	2564,41
Пил породний, т/рік	18194,67	14122,93	15050,74	15070,60	9039,41
Метан, т/рік	589873,06	520466,86	456624,41	459138,48	510970,62

Загальну схему взаємодії терикона на довкілля можна представити у вигляді схеми (рис. 1.1):

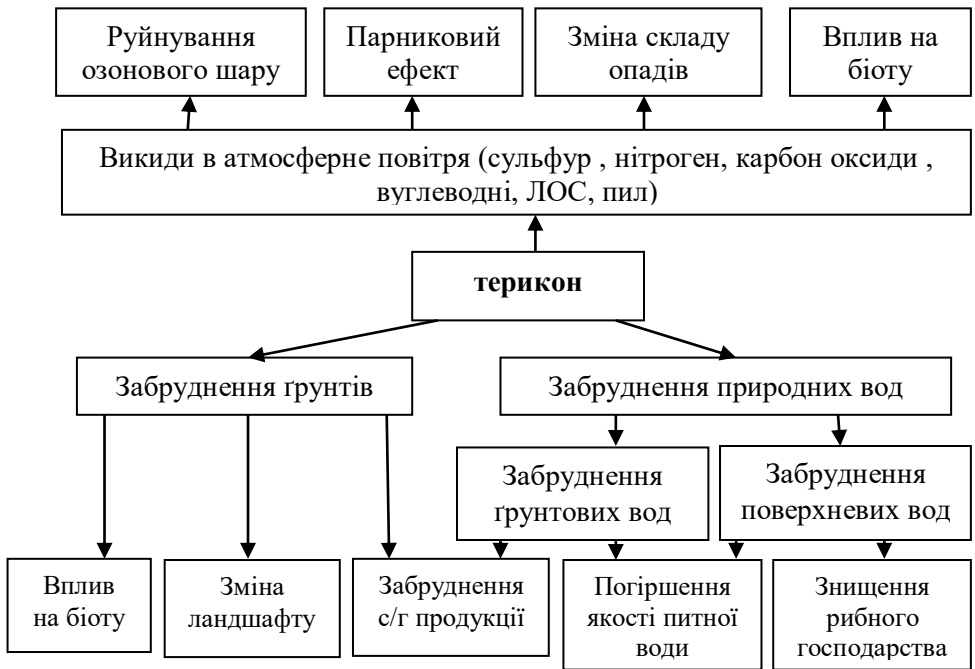


Рис. 1.1. Схема впливу терикона на довкілля

Нині стан сховищ відходів видобувної та збагачувальної промисловості постійно погіршується, що призводить до підвищення їх екологічної небезпеки. Крім того, в Україні встановилася стійка тенденція використання найпридатніших відходів (вугільні шлами, відходи нафтопереробки) шламів як енергоносіїв для одержання теплової та електричної енергії. Але їх пряме спалювання призводить до масштабних викидів забруднювачів у довкілля і подальшого погіршення екологічного стану.

1.1.2. Добування, переробка, транспортування та використання нафти і газу. Вплив на довкілля

Основні родовища нафти і газу розташовані у східній та західній частинах України [19]. Нафта та продукти її переробки (паливо, мастильні матеріали, сировина для хімічної промисловості) має дуже важливе значення для економіки держави.

Традиційна технологічна схема переробки нафти складається з попередньої обробки та термічного фракціонування. Спочатку нафту попереднє обробляють, тобто очищують від механічних домішок і солей. За допомогою сепарації видаляють гази із нафти. Легкі компоненти вуглеводних газів відокремлюють від нафти у нафтових трапах, колонках і мірниках. Найважчі вуглеводневі гази вилучаються з нафти у газових сепараторах. Під час цього з нафти вибирають і основну масу води та механічних домішок. Відокремлення домішок і води відбувається також під час відстоювання нафти у промислових резервуарах. Після очищення проводять процес переробки. Усі процеси переробки нафти пов'язані з нагріванням чи охолодженням, що потребує всебічного вивчення теплових властивостей нафти і нафтопродуктів. Під час переробки нафти основні процеси супроводжуються хімічними реакціями, розчиненням, адсорбцією, абсорбцією і змочуванням поверхонь реакторів, які відбуваються із поглинанням чи виділенням тепла.

У заводських умовах під час дистиляції нафти відповідно до вимог промисловості та якості сировини одержують фракції: бензинову, газову, різні мастила й інші широкі фракції. Глибина переробки нафти, у середньому, становить до 70 %, інша частина утворює відходи.

У процесі «розкриття» продуктивних пластів свердловинами під час розробки нафтових, газових і газоконденсатних родовищ відбуваються викиди нафти, газу і пластових вод, що негативно впливає на екологічну ситуацію у регіоні. Це призводить до забруднення ґрунтів, водоносних горизонтів як рідкими вуглеводнями, так і супутніми пластовими водами високої мінералізації.

У Карпатському регіоні [13] родовища нафти і газу розробляються у складних гірничо-геологічних умовах. Складчасті та розривні порушення, загальна тріщинуватість порід сприяють

висхідним рухам вуглеводнів та пластових вод до земної поверхні. Неякісно законсервовані свердловини, шурфи та колодязі на старих нафтових промислах Прикарпаття стають додатковими шляхами вертикальної міграції вуглеводнів.

Відходи переробки нафти накопичують та зберігають у земляних котлованах, що не може забезпечити надійний захист ґрунтів і ґрунтових вод від проникнення в них токсичних речовин. Це спричинює погіршення екологічної ситуації у місцях розташування нафтопереробних заводів, найперше у районах із дреноючими ґрунтами або із високим рівнем ґрунтових вод. До великотоннажних відходів належать нафтові шлами та кислі гудрони. Нафтові шлами – це в'язкий, не текучий продукт, який складається в основному із парафінів, смол, асфальтенів. Одна із головних проблем, через спроби провести утилізацію нафтового шламу – складність його видобутку з котловану. Висока в'язкість шламів не дає змоги відкачувати їх трубами, а видобувати його як тверду речовину перешкоджає його зріджений стан [13–17]. Це зумовлює необхідність пошуку напрямів видобутку та раціонального використання таких шламів.

Кислі гудрони утворюються під час очищення нафтопродуктів, виробництві флотореагентів і сульфатних присадок. Очищення нафтопродуктів сульфатною кислотою проводять для вилучення неорганічних сульфур- і нітрогеновмісних сполук, смол, які зумовлюють малу стабільність палив при зберіганні та погіршують їх експлуатаційні властивості. Кислі гудрони – смолоподібні високов'язкі маси різного ступеня рухливості, які містять різноманітні органічні сполуки, сульфатну кислоту та воду. Незважаючи на зменшення застосування сульфатної кислоти для очищення олій та парафінів і припинення її використання для очищення гасу та бензинів, накопичена впродовж десятків років кількість кислотних відходів значна. Кислий гудрон містить сульфатну кислоту і при його зберіганні у ньому відбуваються хімічні реакції сульфурвання, полімеризації, поліконденсації й інші. Тому кислі гудрони у ставках-накопичувачах після зберігання за своїм хімічним складом значно відрізняються від кислих гудронів, щойно отриманих після проходження технологічного процесу. Крім того, внаслідок вимивання кислоти атмосферними та ґрунтовими водами вміст

кислоти у гудроні, який зберігається в ставку-накопичувачі значно менша, ніж у щойно утвореного.

У процесі зберігання через вплив атмосферних опадів (сніг, дощ) вміст ставків-накопичувачів розділюється на три шари: верхній – легка масляна частина кислого нафтопродукту; середній – кисла вода, яка складається з атмосферних опадів, сульфатної кислоти та розчинних органічних речовин; нижній – донний кислий гудрон.

Незважаючи на велику кількість досліджень, спрямованих на раціональне використання відходів нафтопереробки, комплексного розв'язання проблеми не запропоновано. Більшість авторів розглядають лише її окремі аспекти.

Ресурси природного газу в Україні недостатні для задоволення власних потреб. При цьому саме газ є екологічно найприйнятніший енергоносіє. Його добування та спалювання супроводжується мінімальними питомими викидами забруднюючих речовин. Проведена оцінка обсягів природного газу, який видобувається в Україні, свідчить, що у короткостроковій перспективі країна не зможе повністю забезпечити свої потреби. Це зумовлює необхідність збереження транзиту природного газу до країн ЄС, а також необхідність його заміни у всіх можливих випадках на інші енергоносії.

1.1.3. Перспективи розвитку в Україні альтернативної енергетики

До потенційно привабливих видів альтернативної енергетики належить використання енергії сонця, вітру, а також виробництво біопалив (біогаз, біоетанол, біодизель) [33–65].

Сонячна радіація – невичерпне відновлюване джерело екологічно чистої енергії. Розподіл глобального потоку сонячної радіації на поверхні земної кулі нерівномірний. Кількість сонячної енергії, яка надходить за рік на 1 м² поверхні Землі, змінюється приблизно від 3000 МДж/м² на півночі до 8000 МДж/м² у пустелях. Існуючий потік сонячної радіації значно розсіяний і для ефективного використання вимагає концентрування.

Використання сонячної енергії для технологічних потреб почалося з 50-х років минулого століття. Сонячну енергетику умовно поділяють на велику (сонячні електростанції та інші установки, які використовують сонячну енергію для промислових потреб) і малу

(використання сонячної енергії для задоволення енергетичних потреб у масштабах одного або кількох будинків). За рахунок сонячного випромінювання Земля отримує потік енергії, який приблизно дорівнює 1359 Вт/м^2 . Така потужність припадає на 1 квадратний метр земної поверхні, освітленої прямими сонячними променями. Енергія потрапляє на Землю переважно у формі електромагнітного випромінювання у спектральному діапазоні від коротких радіохвиль і до рентгенівських променів. На видиме світло припадає відносно невелика частка сонячного випромінювання.

В Україні тривалість сонячного освітлення зростає з півночі на південь. Крім того, ця величина змінюється протягом року. Найменша тривалість сонячного світла припадає на грудень, найбільша – на липень. Географічно найменша тривалість у зоні Полісся (60–79 годин на місяць у грудні), найбільша – у зоні Криму і причорноморського степу (2300–2400 годин на місяць у липні). У цілому радіаційний режим території України, особливо її південних районів, сприятливий для практичного використання сонячної енергії.

Велика сонячна енергетика практично розвивається у двох напрямках – фотоелементні геліостанції та геліопарові станції. Перші використовують поля з фотоелементних панелей, які під дією сонячного світла напряму виробляють електричний струм. Другі базуються на збиранні сонячного світла за допомогою дзеркал. Сконцентроване випромінювання нагріває воду або інший теплоносій, котрий перетворюється на пару і далі за звичною схемою теплових електростанцій використовується для виробництва електроенергії. Обидві схеми мають досить малий ККД. У геліопарових станцій ККД близько 7 %, фотоелементних – 10–15 %. Але навіть за таких ККД спорудження сонячних станцій доцільне з екологічного погляду, оскільки вони використовують невичерпне джерело енергії [34–37].

Фотоелементні станції відносно дорогі, оскільки для будівництва потужної станції необхідно зібрати велику кількість вартісних фотоелементів. Водночас технологічне устаткування такої станції набагато простіше, ніж геліопарової (немає турбін, генераторів, pomp, мінімум рухливих частин тощо). Крім того, фотоелементна станція може працювати і в хмарні дні (хоч і з меншою ефективністю). Геліопарова станція майже не працює у хмарні дні. Геліопарові станції виявляють інерційність (виробництво

електроенергії починається тільки через деякий час після початку роботи – необхідно «розігнати» станцію). Фотоелементні станції не інерційні. Геліопарові станції дають змогу продавати не тільки електроенергію, але й пару, а фотоелементні – тільки електроенергію. Головний недолік – надто висока вартість електроенергії, яка виробляється на сонячних станціях. Так, фотоелементна електроенергія приблизно в 10–20 разів дорожча за енергію від класичних ТЕС.

Сумарна небезпека геліостанцій для здоров'я людей і для довкілля зумовлена, найперше необхідністю переробки сировини для виробництва великої кількості високоякісних матеріалів (вилучення рідкісних елементів для сонячних батарей тощо), великими затратами праці. Відпрацьовані елементи геліостанцій не становлять особливої загрози довкіллю, оскільки це звичайне технологічне обладнання. Випалені фотоелементи містять токсичні компоненти, але можуть бути досить просто утилізовані та перероблені на нові елементи. Можна сказати, що прямий вплив на природне середовище при перетворенні первинної енергії сонячного випромінювання на вторинну на геліостанціях загалом не має небезпечних наслідків.

Геліостанції потребують виділення території. На 1 МВт баштової сонячної електростанції потрібна площа обертових дзеркал 0,035 км² – це можна порівняти з територією, необхідною для будівництва й експлуатації АЕС і ТЕС однакової потужності, зокрема й земляні ділянки для видобування палива і складування продуктів його згоряння. Але ТЕС і АЕС найчастіше розташовуються на землях, які могли б використовуватися для інших потреб, водночас, як геліостанції – у пустельній місцевості, або в горах – на землях, непридатних для жодного іншого корисного застосування.

Вітрова енергія використовується людством з доісторичних часів. Інтенсивність роботи генераторів безпосередньо залежить від швидкості вітру. Середньорічна швидкість вітру в різних районах Землі відрізняється. Для багатьох районів вона становить 5 м/с, а цього достатньо для функціонування вітрових електрогенераторів. Механічні вітрові генератори здатні працювати при мінімальній швидкості вітру приблизно 3 м/с.

Масовий розвиток вітроелектрогенераторів почався з 30-х років ХХ століття. Потужність сучасних вітроелектростанцій коливається

від десятків до кількох тисяч кіловат. В Україні найперспективніший регіон розвитку вітроенергетики – Причорномор'я і степовий Крим. Там вже досить тривалий час діють сотні поки що невеликих вітроустановок, що забезпечують енергопостачання підприємств і побутових об'єктів. У цьому географічному районі вітер дме майже постійно, тому вітрогенератори використовуються не як резервне, а як штатне джерело електроенергії.

Кількість вітроенергії, яку можна отримати в певному регіоні, характеризується потужністю, котру можна отримати з 1 м³ повітряного простору на даній площі. Так, у районі Донбасу і Причорноморської низини запаси вітрової енергії дорівнюють 2000–2500 кВтгод на 1 м² площі, яка обдувається, у Поліссі та на Волино-Подільському плато – 1000–1200 кВтгод.

В Україні діє кілька великих вітроелектричних станцій (ВЕС). Усі вітрові станції виробляють близько 4 млн кВтгод електроенергії, що становить 0,0025 % від її загального виробництва в Україні. Частка вітрової електроенергії в Україні постійно зростає.

Вітроенергетика екологічно чиста. До недоліків використання енергії вітру належить хіба що необхідність спорудження величезної кількості башт, які можуть змінити пейзаж, спричинити ускладнення зв'язку для повітряного транспорту. Відомо, що наявність вітродвигуна потужністю 0,1МВт може призвести до спотворення сигналів телебачення на відстані до 0,5 км. Помічено, що в районах розташування великих вітроелектростанцій бідніше тваринний світ і зникають деякі види рослинності. Цей феномен поки що недостатньо досліджений. Вважається, що ці явища можуть бути зумовлені потужними інфразвуковими хвилями, які виникають під час обтікання великих лопатей вітрогенераторів потоками повітря. Потужні інфразвуки пригнічують життєдіяльність організмів і можуть бути причиною спустошення районів розташування вітростанцій. При використанні енергії вітру для виробництва електроенергії необхідно її акумулювати, оскільки цей вид енергії характеризується сезонною та добовою нерівномірністю, тобто доцільне спорудження акумулюючих підрозділів вітростанцій. Вітроелектростанції також потребують відчуження досить великих площ земель. Але, як і у випадку з сонячними станціями, ці землі, як правило, непридатні для сільського господарства, тому відчужуються безболісно.

Біоенергетика – галузь енергетики, у якій з рослинної сировини отримують теплову енергію, рідке або газоподібне паливо для двигунів внутрішнього згорання.

У біоенергетиці використовують специфічні поняття: біомаса, біоресурс, біодизельне паливо, біопаливо, енергетичне фермерство, біоетанол.

Біомаса – це місцеве джерело енергії, яке може замінити велику кількість традиційного палива для виробництва тепла та електроенергії. Об'єми поглинутого вуглекислого газу рослинами та виділеного під час згорання рослинних залишків приблизно збігаються. Отже, використання біоенергії має велике значення у зменшенні парникового ефекту [34-47].

Біоресурси – найбільше та збалансоване джерело поновленого палива. Річний запас енергії, акумульованої фотосинтезом у біомасі, у 8–10 разів перевищує використання енергії всіх джерел. Проблема не в наявності енергії, а у збалансованому її використанні та передачі тим, хто її потребує. На практиці лише кілька типів біомаси можуть бути потенційними джерелами енергії через різні економічні й екологічні перешкоди. Відходи лісової промисловості та сільського господарства – безцінна промислова сировина для розвитку біоенергетичної промисловості, оскільки вона – екологічно прийнятний спосіб утилізації забруднюючих відходів. Її розвиток повинен слугувати подальшому збільшенню екологічної збалансованості в системі «біосфера–техносфера».

У Директиві 2003/30/ЄС Європарламенту та Ради Європи «Про сприяння використанню біологічного палива або інших видів відновлюваного палива для транспорту» відображено новий підхід до заміни нафтового палива на альтернативні види. Окрім суто екологічних міркувань, положення Директиви спрямовані на підтримку аграрної промисловості ЄС, диверсифікації джерел енергоносіїв та підтримку транспортної галузі. Чільне місце між альтернативних видів палива у Директиві надано біопаливу, що є і відновлюваним, і продуктом, який біологічно розкладається. Для виконання Кіотського протоколу Директива 2003/30/ЄС передбачала доведення в 2010 році обсягів біопалива на ринках ЄС до 5,75 %.

За своїми параметрами біопаливо привабливе, оскільки сировиною для нього є як сільськогосподарські продукти, так і органічні відходи. Проте воно відносно дороге.

Широке практичне застосування з продуктів переробки біомаси є біодизель, біогаз, біоетанол.

Біодизельне паливо. Для одержання біопалива придатні різноманітні види біомаси: олії, які переестерифікують на дизельне паливо; цукрові буряки і зерно злакових, з котрих отримують спирт; органічні відходи переробляють на біодизельне паливо, біоспирт чи біогаз. Найпоширеніші біопалива, одержані переестерифікацією олій метанолом.

Вони мають низку переваг над іншими видами альтернативного палива. В Європі (а в перспективі – і в Україні) біопаливо отримують переестерифікацією метанолом ріпакової олії [56].

Метиллові естери з ріпакової олії (МЕРО) – біодизельне паливо, придатне для використання як у суміші з нафтовим паливом, так і самостійно. Найбільшу кількість біодизельного пального нині виробляють та використовують як екологічно безпечне моторне паливо в Німеччині, Франції, Італії, Чехії та інших країнах, тобто там, де особливих проблем з нафтовим паливом немає.

Відомо, що під час використання біодизельного палива, порівняно зі звичайним мінеральним дизельним, у відпрацьованих газах міститься значно менше карбон(IV) оксиду, карбон(II) оксиду, вуглеводнів, особливо канцерогенної речовини бенз(а)пірену. При цьому сірки – головного винуватця кислотних дощів, практично немає. Використання біодизельного палива значно зменшує кількість карбон(IV) оксиду в атмосфері як через його засвоєння ріпаком у процесі вирощування, так і завдяки зменшенню його вмісту у відпрацьованих газах двигунів на біодизельному пальному. Це значно зменшує загрозу парникового ефекту для Землі.

Після потрапляння у ґрунт біодизельне паливо протягом 24-х годин повністю розщеплюється на нешкідливі речовини, що особливо привабливо для його використання водним транспортом. Біодизельне паливо не належить до вибухонебезпечних і вогненебезпечних речовин.

Для одержання однієї тонни МЕРО треба витратити, крім однієї тонни олії, ще близько 140 кг метанолу. У процесі переестерифікації ріпакової олії метанолом є два негативні чинники:

- метанол – сильна отрута; це вимагає жорсткого дотримання правил техніки безпеки;
- метанол для біопалива одержують з СО або СН₄, які мають нафтове чи вугільне походження.

Цих недоліків позбавлений процес переестерифікації ріпакової олії етанолом, який є, як відомо, харчовим продуктом і одержується з відновлюваної сировини. За своїми експлуатаційними властивостями етилові естери ріпакової олії (ЕЕРО) практично не відрізняються від МЕРО, а їхні цетанові числа навіть вищі.

Існує ще одна важлива проблема, яка не сприяє широким перспективам впровадження біодизеля. Ріпак, як і решта олійних культур (соняшник), дуже виснажливий щодо мінеральних і органічних ресурсів ґрунту

Біогаз – суміш газів. Його основні компоненти: метан (СН₄)– 55–70 % і вуглекислий газ (СО₂) – 28–43 %, а також у дуже малих кількостях інші гази, наприклад – гідроген сульфур.

У середньому з 1 кг органічної речовини, яка біологічно розкладається на 70 %, можна отримати 0,18 кг метану, 0,32 кг вуглекислого газу, 0,2 кг води та 0,3 кг залишку, який не розкладається.

У процесі виробництва біогазу за допомогою анаеробних (без кисню) бактерій високомолекулярні органічні сполуки розпадаються на низькомолекулярні неорганічні речовини: біомаса + бактерії → гази + добрива.

Процес розкладу збігається з процесами, які відбуваються в довкіллі, з тією різницею, що природні процеси здійснюються з участю кисню (аеробні).

Оскільки розкладання органічних відходів відбувається через діяльність певних типів бактерій, значний вплив на нього має навколишнє середовище. Вироблювана кількість газу залежить від температури: чим тепліше, тим більша швидкість і ступінь ферментації органічної сировини. Саме тому, ймовірно, перші установки для отримання біогазу з'явилися у країнах з теплим кліматом. Однак використання надійної теплоізоляції, а іноді й

підігрітої води дає змогу освоїти експлуатацію генераторів біогазу в районах, де температура взимку опускається до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Існують певні вимоги і до сировини: вона повинна відповідати розвитку бактерій, містити велику кількість органічної речовини, яка біологічно розкладається (90–94 %) і багато води. Бажано, щоб середовище було нейтральним і без речовин, котрі заважають розвитку бактерій: наприклад, мила, пральних порошоків, антибіотиків.

Для отримання біогазу можна використовувати рослинні та господарські відходи, гній, стічні води тощо. В процесі ферментації рідина в резервуарі має тенденцію до поділу на три фракції. Верхня – утворена з порівняно великих частинок, які захоплюються бульбашками газу, які підіймаються, через деякий час може стати достатньо твердою і заважатиме виділенню біогазу. У середній частині ферментатора розміщена рідина, а нижня фракція випадає в осад.

Бактерії найактивніші в середній зоні. Тому вміст резервуару необхідно періодично перемішувати – хоча б один раз на добу, а бажано – до шести разів. Перемішування може здійснюватися за допомогою механічних пристроїв, гідравлічними засобами (рециркуляція під дією помпи), під тиском пневматичної системи (часткова рециркуляція біогазу) або за допомогою різних методів само перемішування.

Біоетанол. Нині етанол у перерахунку на енергоємність коштує дешевше, ніж бензин, навіть без урахування субсидій. Технологія виробництва етанолу відома, і залежно від виду сировини дає значний вихід продукції в перерахунку на 1 га посівної площі. Основний напрям споживання біоетанолу в світі – його використання як складової автомобільного палива. Окрім економічних мотивів, використання бензин-етанольних сумішей забезпечує і набагато повніше горіння паливної суміші та чистіші викиди газів автомобіля. Зокрема, зменшується вміст у вихлопних газах таких токсичних і канцерогенних речовин, як бенз(а)пірен, чадний газ, сажа.

Отже, класичні альтернативні види енергії (сонячна та вітрова) в енергетичному балансі України значної ролі не відіграють. Це викликано природними умовами країни та рівнем розвитку технологій. Собівартість створеної енергії значно вища порівняно з енергією отриманою з використанням традиційних енергоносіїв. Крім

того екологічні наслідки великомасштабного виробництва сонячної і вітрової енергії комплексно не вивчені. Тому прогнози не передбачають в перспективі значного зростання частки альтернативної енергетики в енергетичному балансі України.

Розвиток біоенергетики перспективніший. Виробництво біодизеля економічно доцільніше, але екологічні наслідки (погіршення стану ґрунтів, використання токсичних речовин під час виробництва) зумовлює чимало обмежень з вирощування вихідної рослинної сировини та її переробки. Виробництво біоетанолу не має цих недоліків. За умов наявності виробничих потужностей з переробки рослинної сировини на біоетанол його виробництво доцільне.

Подальше енергетичне використання біоетанолу може відбуватися за такими напрямками:

- паливо для автомобілів із двигуном внутрішнього згорання;
- компонент композиційної паливної суміші як аналог дизельного палива, для теплотехнічних потреб, котельне паливо.

З урахуванням незначної кількості автомобілів з переобладнаним двигуном, актуальніше питання створення композиційних паливних сумішей. Це зумовлює необхідність розробки складу палив із використанням як компонентів відновлювальних і вторинних енергоресурсів.

1.2. Теплова енергетика. Вплив спалювання палива на довкілля

Потужне джерело антропогенного впливу – це спалювання викопного палива, насамперед. У паливно-енергетичному комплексі України вугілля – основна технологічна сировина та енергетичне паливо. В найближчій перспективі альтернативи вугіллю немає. Навпаки, масштаби його використання постійно зростатимуть. Приблизно третина вугілля, яке видобувається, використовується металургійною промисловістю, інша частина – в енергетиці. Хімічний склад вугілля не тільки визначає його якість і конкурентну здатність, але й екологічну безпеку його спалювання, найперше в регіонах із високою концентрацією промисловості. В енергетичному вугіллі вміст

сульфуру складає $3\div 4\%$, а зольність може перевищувати 40% . У коксуючому вугіллі вміст сульфуру і породи досягає відповідно $2\div 3\%$ і $20\div 35\%$. Це визначає основну масу шкідливих викидів у атмосферу тепловими електростанціями ($67\div 77\%$) і коксохімізаводами (приблизно 50%). Високий вміст сполук сульфуру у вугіллі призводить до прискорення корозії котельного обладнання, обмежує можливість використання у коксохімії некондиційного за сульфуром вугілля. Через скорочення запасів високоякісного палива з'явилася зростаюча стійка тенденція використання в ролі палива ТЕС збалансованого високозольного вугілля [20–32].

Тверде паливо спалюють у топках котлів у подрібненому вигляді на колосниках, або попередньо переводять його до дисперсного стану. Тепер більшість котлоагрегатів працює за схемою камерного спалювання [28–32]. При спалюванні твердого палива разом із оксидами основного паливного елемента – карбону й гідрогену, в атмосферу надходять летка зола із частками палива, яке не догоріло, сульфур(IV) та сульфур(VI) оксиди, нітрогену оксиди, сполуки флуору, а також газоподібні продукти неповного згорання палива. Більшість із цих компонентів належать до токсичних, тобто навіть у порівняно невисоких концентраціях завдають шкоди довкіллю.

Найбільші викиди шкідливих речовин фіксуються на великих теплових електростанціях, розташованих, як правило, у відносно малонаселених місцевостях із обмеженою кількістю інших джерел забруднення атмосфери. Ці електростанції, маючи величезні потужності, споживають найменш цінні сорти палива і є джерелами величезних викидів золи, оксидів нітрогену та сульфуру.

Робоча маса палива органічного походження складається із карбону, гідрогену, кисню, нітрогену, сульфуру, вологи і золи. За умов повного згорання палива в атмосферу викидається карбон(IV) оксид, водяна пара, нітроген- та сульфур- оксиди, летка зола. Із названих складових контролюється вміст у викидах сульфур- і нітроген- оксидів та зола. Летка зола може містити багато небезпечних домішок. Так, у золі донецьких антрацитів є сполуки арсену, у золі екібастузького вугілля – вільний силіцій(IV) оксид, у золі кансько-ачинського вугілля і сланців – кальцію оксид [23–28].

Нині більше уваги надають зменшенню вмісту у викидах нітроген- оксидів. Основна їх частина утворюється внаслідок високотемпературної інверсії атмосферного азоту під час згоряння палива. Особливої актуальності це питання набуло після введення вимоги про урахування сумарного впливу сульфур(IV) оксиду та нітроген оксидів.

Зазначимо, що під час спалювання палив додатково викидаються речовини, характерні саме для цих видів палива. Так, під час спалювання вугілля можуть утворюватися фтористі сполуки; мазуту – сполуки ванадію та натрію. Карбон(IV) оксид не належить до токсичних речовин, але його антропогенні викиди впливають на загальний стан атмосфери (парниковий ефект).

Ситуація значно ускладнюється, якщо процес горіння відбувається не повністю, і у димових газах містяться продукти неповного згоряння. Основним продуктом неповного згоряння у топках парогенераторів ТЕС є карбон(II) оксид. У газоповітряних викидах за неповного згоряння також можуть міститися різні вуглеводні, найперше конденсовані. Їх наявність дуже погіршує стан атмосфери в районі ТЕС [20–32].

В Україні частка викидів ТЕС в атмосферу у валових викидах нині сягає 30 ÷ 35 %. Використання дешевших та менш якісних палив призводить до подальшого загострення екологічного стану. Загальну схему взаємодії ТЕС можна ілюструвати за допомогою схеми (рис. 1.7).

Ураховуючи зростання частки вугілля у паливному балансі України, необхідно визначити напрями підвищення рівня екологічної безпеки його використання. Підвищити рівень техногенної безпеки підприємств паливовидобувної та енергетичної галузей можна впровадженням маловідходних виробничих циклів, що передбачає комплексну переробку сировини, а також раціональне використання відходів. Збільшення ступеня переробки сировини, ефективне й екологічно безпечне застосування відходів збагачувальної промисловості допоможе значно розширити енергетичну базу країни, запобігти масштабному забрудненню довкілля. Напрями екологічно безпечного та економічно доцільного використання некондиційних видів палива широко досліджуються [20–32], але єдиного підходу до

проблеми накопичення і раціональної переробки вторинних паливних ресурсів немає.

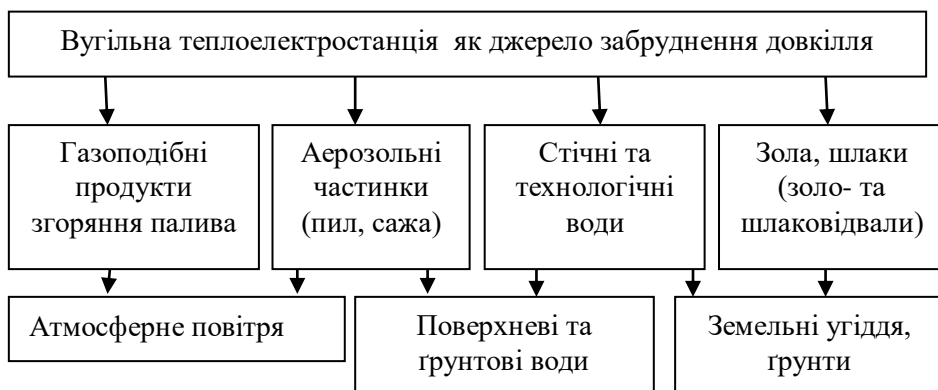


Рис. 1.7. Схематичне зображення негативного впливу вугільних теплоелектростанцій на довкілля

Перспективний напрям застосування названих вторинних твердих енергоносіїв – створення на їх основі суспензійного, усередненого за складом палива, придатного за своїми характеристиками для безпосереднього спалювання у котлоагрегатах, і визначення режимів його спалювання, за яких будуть досягатися оптимальні технологічні та екологічні показники процесу. Це вугільні суспензії – суміші подрібненого вугілля у дисперсійних середовищах різної природи. Як паливо, висококонцентровані водовугільні суспензії успішно застосовуються за кордоном (США, Італія, Китай, Росія та ін.) із метою зменшення викидів у атмосферу карбон(II) оксиду, оксидів нітрогену та сульфуру, твердих аерозольних частинок, які утворюються під час спалювання вугілля. Під час спалювання вугілля у вигляді водних суспензій викиди сульфур- та нітроген-оксидів, а також карбон(II) оксиду зменшуються на 30 % порівняно зі спалюванням вугілля у вигляді пилу [65–113], що допомагає прогнозувати аналогічне зменшення викидів забруднюючих речовин під час спалювання вугільних шламів. Крім того, під час спалювання вугілля у вигляді суспензії помітно збільшується ступінь вигорання паливної складової (недогар менший 0,5 %). У суспензійне паливо вводяться мінеральні складові для хімічного зв'язування шкідливих

речовин [114]. Дослідження авторів [115–152] присвячені створенню та регулюванню властивостями водовугільних суспензій показали, що висококонцентровані дисперсні системи на основі вугільних шламів з малим вмістом летких речовин, високою зольністю, не можна використовувати як самостійне паливо. Для підтримання процесу горіння необхідно проводити постійне «підсвічування» іншим енергоносієм, як правило, газом. Дослідження, присвячені розробці вугільних суспензій на основі органічних середовищ, майже не проводяться.

Впровадження палива на основі вторинних енергоносіїв допоможе поступово замінити вартісні енергоносії, запаси яких в Україні обмежені, на альтернативне, дешеве паливо, яке може бути використане як заміник мазуту, дизельного палива, палива для котельних і теплових установок різного призначення. Переведення регіональних підприємств на власні енергоресурси сприятиме зменшенню об'ємів споживання імпортованого мазуту, збільшенню масштабів використання вторинних сировинних матеріалів, поліпшенню екологічного стану у регіоні завдяки утилізації відходів. Крім того, виникає можливість використання альтернативних, дешевших, конкуренто спроможних енергоносіїв, які можна створювати переробкою вторинної сировини, запаси якої накопичені у великій кількості та постійно зростають [151–187].

1.3. Напрями розширення паливної бази та підвищення рівня екологічної безпеки функціонування підприємств ПЕК

1.3.1. Використання вугілля з високим вмістом сполук сульфуру

Вміст сполук сульфуру, насамперед органічних – один із головних критеріїв придатності вугілля для використання як енергоносія або сировини для переробки. Україна має значні запаси вугілля, які не видобувають через високий вміст сполук сульфуру.

У вугіллі України розрізняються колчеданний (піритний), органічний, сульфатний та елементарний сульфур.

Колчеданий сульфур – основний вид сірчаних сполук у вугіллі, на його частку у середньому припадає 62 % загального вмісту сульфуру. Форми включень колчедану у вугільні пласти різні. Колчедан, який утворився у період вугленакопичення, розподілений вугільною речовиною рівномірно. Він є включенням у вигляді домішок, доступних видаленню механічним способом.

Органічний сульфур рівномірно розподілений між всією вугільною речовиною, його неможливо видалити. Діапазон вмісту органічного сульфуру вугіллі України $0,3 \div 0,5$ %, але може сягати і $2,5 \div 3$ %. Такі відхилення спостерігаються навіть у межах одного пласту на довколишніх ділянках. Це свідчить про те, що органічний сульфур утворився не тільки через його вміст у вихідному рослинному матеріалі. Вважають, що джерелами утворення вторинного сульфуру був елементарний сульфур, який за відповідних умов взаємодіяв із органічною речовиною та збільшував кількість органічного сульфуру.

Сульфатний сульфур у вугіллі міститься у невеликій кількості (до 0,1 %), частіше трапляється у вугіллі, яке довго зберігається на поверхні. Ця форма сульфуру – результат окиснення піриту, у вугіллі він у вигляді тонких шарів із гіпсу. Елементарний сульфур – залишки сульфуру, який не прореагував із вугіллям, він розподіляється у високодисперсному стані.

У балансі сірчистості вугілля велику роль відіграють колчеданий та органічний сульфур; незначну – сульфатний та елементарний. У вугіллі з малим вмістом сульфуру переважає сульфур органічний (близько 60 % загального його вмісту). У високосірчистому вугіллі – колчеданий, а частка органічного сульфуру зменшується до 30 %. Чіткої закономірності у співвідношенні між колчеданим та органічним сульфуром, як за потужністю вугільного пласта, так і за його протяжністю не спостерігається.

Сульфатний сульфур входить до мінеральної частини палива у вигляді кальцію та феруму сульфатів і тому небезпеки для навколишнього середовища не становить.

Екологічно небезпечні елементарний, органічний та колчеданий сульфури. Якщо колчеданий та елементарний сульфури можуть бути відокремлені від вугілля різними фізико-хімічними

методами, то органічний сульфур розподілено всією речовиною палива, і він не видаляється при збагаченні. Під час спалювання вугілля сульфур, який перебував у елементарному, колчеданному та органічному вигляді, згоряє із виділенням тепла і утворенням сульфур(IV) оксиду.

Для зменшення викидів сульфур(IV) оксиду внаслідок процесу спалювання є чотири основні напрямки [20–32]:

- використання сировини із низьким вмістом сульфур;
- зниження вмісту сульфур у паливі;
- зменшення кількості сульфур(IV) оксиду, який утворюється внаслідок спалювання;
- вилучення оксидів сульфур із газоподібних викидів.

Застосування перших двох напрямків можливе лише на стадіях видобутку та збагачення вугілля. Застосування третього напрямку дає змогу зменшити кількість сульфур(IV) оксиду, який викидається у навколишнє середовище, через його зв'язування у вигляді малотоксичних сполук.

Четвертий напрямок – уловлювання та вилучення оксидів сульфур із газо-повітряних викидів – має широке практичне застосування. Розроблено чимало методів (абсорбція, адсорбція, каталітичне окиснення або відновлення та багато інших).

Перспективним напрямом використання вугілля з високим вмістом сполук сульфур як енергоносія є створення на його основі суспензійного вугільного палива. За адекватної заміни пилоподібного вугільного палива на водовугільні суспензії із масовою часткою вугілля 63 % викиди в атмосферу сульфур(IV) оксиду та нітроген оксидів зменшились, відповідно, на 30 % та 50 % [198–212]. Перехід енергогенеруючих підприємств, які працюють на твердому паливі на водовугільні суспензії допоміг би значно зменшити викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря.

Подальше скорочення вмісту забруднюючих речовин у газових викидах можна досягти введенням до складу водовугільної системи добавок, здатних зв'язувати забруднюючі речовини, найперше кислотоутворюючі гази. До таких речовин належать лужні реагенти. Але застосування цих добавок не повинно погіршувати фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики висококонцентрованих систем.

1.3.2. Дисперсне вугільне паливо: створення, фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики

1.3.2.1. Основні вимоги до водовугільного палива та напрями регулювання його властивостей

З фізико-хімічної позиції вугільне суспензійне паливо складається із високодисперсних фракцій вугілля і дисперсійного середовища з добавками пластифікаторів і стабілізаторів. Ці добавки вводять у суспензію для зменшення їх в'язкості і напруги зсуву, а також для забезпечення агрегативної і седиментаційної стійкості за високих концентрацій твердої фази в системах.

При створенні вугільного суспензійного палива необхідно враховувати, що фізико-хімічні властивості вугілля кардинально змінюються у процесі тонкого подрібнення. Останнє супроводжується не тільки послабленням молекулярних зв'язків, але й частковою деструкцією макромолекул із виникненням вільних радикалів і оксигеновмісних функціональних груп. В умовах подрібнювальних комплексів ТЕС це явище посилюється через активізацію окиснювальних процесів, пов'язаних із підвищенням температури під час проведення сухого помелу.

З цього погляду перспективне одержання водовугільного палива безпосередньо у млині мокрим подрібненням. При цьому вода, яка змочує тверді частинки, заважає утворенню щільно спресованих агрегатів, поліпшує ступінь перемішування частинок під час подрібнення і, потрапляючи у мікроскопічні пори твердого матеріалу, полегшує його диспергування.

Показано [190], що мокрий помел вугілля не тільки менше енергоємний, а й простіший. Процес відбувається із більшою питомою продуктивністю, менше зношуються мелючі тіла, полегшується введення хімічних добавок, які забезпечують суспензійному паливу необхідні фізико-хімічні властивості. З екологічного погляду мокрий помел безпечніший, ніж сухий. За мокрого помелу не утворюються вибухо- та пожежонебезпечні суміші, зменшується рівень забруднення доквілля.

Але за мокрого помелу дуже важко досягти бімодального характеру розподілу частинок твердої фази за розмірами. Питання набагато ускладнюється при використанні малозольного та збагаченого вугілля, для яких досягти оптимального

гранулометричного складу за одностадійною схемою помелу майже неможливо. Тому широке застосування отримав двостадійний помел. Він передбачає приготування на першій стадії водовугільної суспензії з концентрацією твердої фази до 40 %, на другій – одержання водовугільного палива потрібної концентрації (до 60÷62 %). Незважаючи на додаткові енергозатрати, двостадійний помел має переваги, оскільки дає можливість через введення компонентів хімічних добавок на різних стадіях підвищувати ефективність дії реагентів на водовугільні системи, забезпечуючи тим самим одержання суспензій із заданими параметрами. Крім того, як було уже вказано, двостадійна схема помелу дає змогу одержувати водовугільне паливо бажаного гранулометричного складу у разі використання малозольного та збагаченого вугілля, а також вугільної породи із неглинистою мінеральною складовою. Більшість дослідників [82–124] розглядає процес створення вугільних суспензій на основі збагаченого вугілля. Як дисперсійне середовище використовують воду. Процес створення вугільних суспензій описується для конкретної марки вугілля. Теоретичні положення щодо створення та регулювання властивостей навіть водовугільних суспензій не розроблені.

Використовуючи закономірності фізико-хімічної механіки дисперсних структур, можна окреслити шляхи одержання стабільних у часі розріджених висококонцентрованих вугільних суспензій, придатних для транспортування на великі відстані. Основа регулювання фізико-хімічних і реологічних властивостей дисперсних систем – вплив на процеси взаємодії частинок дисперсної фази між собою і з дисперсним середовищем. Один із поширених шляхів подібного впливу пов'язаний із введенням у систему хімічних речовин. Проведені дослідження [98–152] впливу факторів на стійкість, в'язкість вугільних суспензій, безпеку їх застосування як на основі технічної води, так і на основі стічних вод різних виробництв допомогли визначити раціональні режими їх створення.

Для зменшення в'язкості та стабілізації вугільних суспензій використовують майже всі основні класи поверхнево-активних речовин (ПАР), захисні колоїди, поліелектроліти, продукти переробки вугілля, а також багатокомпонентні композиції. Частіше для створення водовугільних композицій застосовують аніоноактивні ПАР, на роль стабілізаторів рекомендують неіоногенні ПАР [95–187].

Зміна властивостей дисперсних систем (стійкості, розрідженості, структуроутворення) за участю ПАР зумовлена адсорбційним закріпленням молекул добавки на поверхні дисперсної фази. Використання поліфункціональних ПАР дає змогу успішно розв'язати проблему спрямованої зміни властивостей водовугільних суспензій [115].

При виконанні комплексного завдання одержання водовугільних систем, які мають реологічні характеристики, котрі допомагають перекачувати їх на великі відстані, а також високу седиментаційну стійкість у статичних і динамічних умовах, останнім часом сформувався тенденція застосування комплексних добавок, до складу яких входять як понижувач в'язкості, так і стабілізатор. Широке застосування набула схема, за якою спочатку вводять стабілізатор, який перешкоджає агрегації твердих частинок, а потім – реагент для зменшення тертя між ними.

Стабілізація грубодисперсних систем ПАР відбувається утворенням на поверхні частинок суспензії подвійного електричного шару, який зумовлює відштовхування між частинками дисперсної фази (електростатичний фактор) та створенням на поверхні частинок сольватних і адсорбційно-сольватних шарів особливою структурою і властивостями, котрі спричинюють виникнення структурної (сольватної) складової розклинювального тиску (структурно-механічний фактор) [132–146].

Ефективність дії того чи іншого хімічного реагенту на водовугільні суспензії визначається складом вугілля (насамперед зольністю, природою мінеральної складової, ступенем окиснення поверхні, стадією метаморфізму), а також значною мірою залежить від умов їх одержання, хімічного складу води. Отже, вибір тієї чи іншої добавки та спосіб її застосування у кожному конкретному випадку визначається цілим рядом факторів і передусім залежить від властивостей вугільної породи та технології приготування суспензійного вугільного палива.

Для висококонцентрованих дисперсних систем характерна розвинена міжфазна поверхня та висока масова частка дисперсної фази, що зумовлює утворення просторових структур завдяки самовільному зчепленню частинок, оскільки прошарки дисперсійного середовища незначні. Імовірність і швидкість утворення структур

зростає зі ступенем дисперсності частинок. Тому наявність у складі висококонцентрованих водовугільних суспензій високодисперсної фракції, навіть у малій кількості, може бути причиною значного підвищення в'язкості. Однак у випадку ефективної стабілізації системи, тобто за утворення структурно-механічного бар'єру за допомогою ПАР, вплив цих фракцій на реологічні властивості суспензій значно зменшується.

Велике значення для контактної взаємодії між частинками, яка визначає властивості системи, має стан поверхні частинок твердої фази. Особливо це стосується частинок, на поверхні яких є функціональні групи, які містять кисень. Це призводить до гідрофілізації поверхні й адсорбції на ній потенціаловизначальних іонів. При цьому ліофілізація поверхні призводить до зменшення міцності структурних сіток і швидкості тиксотропного відновлення структури. Встановлено [103–113], що інтенсивність міжчастинкової взаємодії – це фактор, котрий визначає фізико-хімічні характеристики концентрованих водовугільних дисперсних систем.

Введення у концентровану систему високомолекулярних поліелектролітів збільшує число контактів між частинками й їх агрегатами через утворення місткових зв'язків макромолекулами, від кількості яких залежить стійкість структури. Для структур, які виникли у суспензіях за низьких концентрацій полімерів, характерна здатність зберігати стійкість при зовнішніх впливах, особливо у початковий період дії. При накладанні на суспензію зовнішньої механічної сили відбувається руйнування місткових зв'язків між частинками, що призводить до зменшення стійкості суспензій [96–108].

До потенційних енергоносіїв, які можна використати для створення суспензійного вугільного палива, належать відходи вуглезбагачення, нафтопереробки. Як енергоносіїв можна також застосувати накопичені полімерні відходи різної природи. Продуктами їх переробки послуговуються як енергоносії за умов дотримання вимог екологічної безпеки.

Піроліз – один із найперспективніших методів утилізації відпрацьованих автомобільних шин. Його проведення допомагає виготовити газоподібні, рідкі та тверді продукти, які використовують надалі у народному господарстві. Газоподібні застосовують

безпосередньо для проведення піролізу, рідкі та тверді, за дотримання умов техногенної безпеки, як вторинний енергоносіє.

Перспективний напрям використання рідких продуктів піролізу як добавки до низькоякісного мазуту й аналог дизельного палива, для теплотехнічних потреб як котельне паливо безпосередньо та у складі концентрованих вугільних суспензій. Для створення рідкого вугільного палива на основі відходів піролізу гуми послуговуються високозольними шламами вуглезбагачення та бурим вугіллям.

При проведенні розробки цього виду палива необхідно враховувати склад такої суміші, а саме наявність частинок із гідрофільною та гідрофобною поверхнею, наявність води в органічному дисперсійному середовищі, що ускладнює створення стійкої однорідної системи.

1.3.2.2. Екологічна, економічна, технологічна доцільність впровадження вугільного суспензійного палива

Збагачення енергетичних шламів і антрацитових породних відвалів для одержання вугільного концентрату економічно не вигідне. Тому перспективним напрямом їх використання є створення на їх основі висококонцентрованих вугільних суспензій, оскільки вони мають чимало переваг. Розроблені процеси приготування, зберігання та транспортування водовугільного палива забезпечують його екологічні переваги. Поєднання операцій переробки вугілля (зокрема збагачення) і приготування паливних вугільних суспензій сприяє суттєвому зниженню забруднення навколишньої території.

Зберігання водовугільного палива у закритих ємностях і можливість транспортування водовугільного палива трубопроводами, в авто- і залізничних цистернах, наливних ємностях дає змогу уникнути втрат палива. Повна пожежо- і вибухобезпечність не потребує вживання додаткових заходів безпеки [82–141].

Технологія приготування суспензійного палива, його фізико-хімічні властивості сприяють можливості спалювати його без значних змін конструкції пальників. Розроблена технологія вихрового спалювання за температури $950\div 1050$ °C допомагає досягнути ефективності використання палива понад 97 %.

Переведення енергогенеруючих підприємств на суспензійне вугільне паливо забезпечить зменшення експлуатаційних витрат під

час зберігання, транспортування та спалювання на 15÷30 %. Спалювання проводять за надлишку повітря (3÷7 %), що сприяє зниженню теплових втрат із вихідними газами і підвищенню ККД котла.

Досвід показує, що капітальні витрати на спорудження та експлуатацію таких трубопроводів вдвічі менші, ніж при будівництві залізниць тієї ж вантажопрпусної спроможності (без рухомого складу); траси трубопроводів коротші за автомобільні й залізничні магістралі; за відносно менших питомих витрат енергії можна перекачувати у вигляді суспензій більші маси палива; експлуатаційні витрати й затрати на обслуговування трубопроводів нижчі, ніж на залізничному транспорті. Крім того, рівень техногенної безпеки транспортування вугілля трубопроводами вищий, ніж залізницею. Отже, гідротранспорт вугілля можна вважати конкурентоспроможним альтернативним способом доставки вугілля у тих країнах, де вугледобувні райони віддалені від центрів споживання вугілля. Важлива перевага водовугільного палива – те, що його використання значно розширює масштаби і область використання вугілля. Найширші перспективи відкриваються для застосування водовугільного палива у регіонах, віддалених від газо- та нафтопроводів, але із запасами вугілля. При переведенні на це паливо котлів, які використовують завезений мазут, досягається максимальна економічна ефективність, тому що не потрібна їх реконструкція. В Україні, з урахуванням можливостей широкого залучення вугілля в енергетичну структуру, є перспективи у короткі строки реалізувати переведення теплових електростанцій і крупних котелень на нове, дешеве паливо із малими капіталовкладеннями на їх реалізацію. Переведення ТЕС на суспензійне вугільне паливо сприятиме оздоровленню екологічної ситуації у районах розміщення цих об'єктів, звільненню від необхідності використання дефіцитних видів палива (мазут, газ) і зменшення собівартості виробленої теплової й електричної електроенергії.

Один із факторів, які значно звужують діапазон застосування вугілля як енергоносія – це високі питомі викиди, утворювані під час їх спалювання. Саме вугільна енергетика найбільше екологічно небезпечна. Це зумовлено тим, що на відміну від інших енергоносіїв, реакція горіння вугілля гетерогенна. Враховуючи поширеність та

світові запаси вугілля, дослідження, спрямовані на підвищення рівня екологічної безпеки його спалювання безумовно актуальні. Один із перспективних напрямів – створення композиційних палив. Їх склад, рідкий агрегатний стан зумовлює специфіку горіння та дозволяє досягнути певного зменшення питомих викидів забруднюючих речовин.

Нині можна виділити такі способи спалювання суспензійного вугільного палива: автономне факельне спалювання; комбіноване факельне спалювання з іншими видами палива (вугілля, газ, мазут).

Автономне факельне спалювання здійснюється за класичною схемою: паливо подається під тиском через розпилювальну форсунку, аналогічно до мазуту. Розпилення може проводитися як стисненим повітрям, так і парою – вибір залежить від типу котла і умов у котельні. Повністю самостійне (автономне) спалювання дозволяє мати тільки одне джерело енергії (вугілля) і, отже, знизити витрати на утримання паливного господарства. Однак повністю автономне горіння на існуючих котлах, як правило, можливе лише за наявності дизельного пальника для попереднього прогріву суспензійного палива. Таке спалювання доцільніше при спалюванні паливних сумішей на основі органічних дисперсійних середовищ. Для підтримки стабільного температурного режиму, камери згоряння повинні бути теплоізовані (адіабатичні). Основна перевага автономного факельного спалювання – незалежність від інших видів палива.

Спільне спалювання з іншими видами палива. Цей спосіб найприйнятніший при впровадженні суспензійного вугільного палива на діючих об'єктах, які використовують інші види палива, найперше у вугільних котлах. Альтернативне паливо подається в котел через одну або кілька форсунок. Традиційне паливо (газ, мазут, дисперсне вугілля) подають через інші форсунки. Точне співвідношення альтернативного та традиційного палива визначається на стадії аеродинамічного і теплового розрахунку котла. До переваг комбінованого (спільного) спалювання належать простота схеми, можливість її використання на котлах малої, середньої та великої потужності. Крім того, комбіноване спалювання характеризується мінімальними термінами і вартістю впровадження. Наявність другого палива (газу, мазуту, вугілля), яке використовують для

«підсвічування», знижує вимоги до якості альтернативних паливних сумішей. За умов оптимальної організації горіння використання двох палив дає змогу досягнути досить великого діапазону зміни потужностей котла.

Порівняння економічних параметрів автономного спалювання паливних сумішей та спалювання з «підсвічуванням» свідчить, що економічний ефект від використання обох способів майже ідентичний. Відповідно, вибір способу спалювання повинен визначатися індивідуально для кожного об'єкта. Спільне для обох схем спалювання є те, що частинки (краплі) палива знаходяться у зоні із температурою $900 \div 1200$ К і надлишковою кількістю вільного кисню не менше $3 \div 6$ секунд.

Склад та властивості суспензійного вугільного палива зумовлює певні особливості процесу горіння. Під час приготування суспензійного палива вугільна маса піддається інтенсивному диспергуванню. Це і є одним із важливих моментів у виготовленні палива. Дисперсійні середовища в цій суміші втрачають свої звичайні властивості. Поверхневий натяг крапель при розпиленні проявляється так сильно, що в одержаній дисперсно-колоїдній суміші відокремити тверді частинки і водні елементи неможливо. При розпиленні вугільної суспензії отримуємо крупні краплі (близько 200 мікрон). Краплі мають однорідну структуру, кожна з них містить всі компоненти дисперсної фази. При потраплянні такої краплі у високотемпературне середовище, починається поверхнєве випаровування дисперсійного середовища, що призводить до збільшення її об'єму. Пара перешкоджає проникненню кисню та тепла до поверхні частинок, що гальмує процес випаровування.

Практично зразу ж після випаровування поверхневого шару частинки спалахують. За правильної організації процесу, при розпиленні палива форсункою його горіння починається прямо на зрізі форсунки. Вугільні частинки активуються водяною парою. Внаслідок цієї активації температура загоряння палива зменшується удвічі. Наприклад, якщо для антрациту температура загоряння близько тисячі градусів ($^{\circ}\text{C}$), то у водовугільній суспензії з антрациту – тільки п'ятсот ($^{\circ}\text{C}$). Для газового вугілля і водовугільного палива з цього вугілля показники складають 800°C і 400°C градусів відповідно.

Під час спалювання суспензійного вугільного палива не зауважено хімічної неповноти горіння – спалювання повне, дуже швидке і компактне. Камера згорання для спалювання вугільних суспензій набагато менша, ніж камера згорання для спалювання вугільного пилу. Це пояснюється тим, що, коли краплини палива потрапляють у високотемпературне середовище і нагріваються, точка з найнижчим енергетичним потенціалом розташована в центрі краплі, де і утворюється перший пухирець пару; в подальшому цей пухирець збільшується і тверді частинки краплі відштовхує до периферії. Коли паливна складова вигоряє, утворюється порожній всередині агломерат. Спечені зольні частинки крупні ($100 \div 200$ мікрон), і не бувають менше 30 мікрон. Їх можна вилучати звичайними сепараторами.

Особливості горіння розпилених краплин суспензійного вугільного палива призводять до утворення високопористих зольних частинок, густина яких не перевищує 350 кг/м^3 . Ефективність роботи існуючих систем пиловловлювання під час спалювання вугільних суспензій підвищується у порівнянні з пиловугільним спалюванням. Враховуючи повне вигорання паливної (органічної) складової, зола, яка утворилася при спалюванні суспензій, може бути використана у виробництві будівельних матеріалів, бетонів для легких конструкцій. Оскільки під час спалювання водовугільного палива відбувається повніше згорання, до $95 \div 98 \%$ вихідного палива, об'єми твердих продуктів згорання набагато менші, ніж за спалювання вугілля.

Екологічно перспективний напрям створення водовугільного палива – використання як дисперсійного середовища стічних вод. Стічні води значно різняться за своїм складом і характеристиками. Часто стічні води хімічних підприємств, крім розчинних органічних і неорганічних сполук, містять колоїдні домішки, а також завислі (грубодисперсні та високодисперсні) речовини, розчинні гази. Стічні води – це складні системи, які містять кілька забруднюючих домішок, концентрація котрих коливається у широкому діапазоні.

Характеристика домішок стічних вод допомагає визначити для кожної групи схему їх очищення. Схема очищення складається з послідовних етапів, починаючи з механічного очищення із наступним тоншим очищенням, і далі залежно від їх подальшого використання. Процес очищення потребує значних матеріальних та енергетичних

затрат. Водночас із тим значна частина існуючих схем очищення стічних вод не розв'язує кардинально проблеми їх нейтралізації та утилізації. Очищення проводиться не повністю, отримані концентровані суміші забруднюючих речовин потребують подальшої переробки або знищення.

Найефективніший «полум'яний» метод знищення стічних вод, який полягає у розпиленні стічних вод у факелі полум'я із високою температурою (до 900 °С) за умов вмісту надлишкового кисню. Але цей метод дорогий, потребує спеціального обладнання і сурового дотримання правил проведення процесу. Крім того, енергоресурси не використовуються раціонально (як правило, природний газ), що в умовах кризи неприпустимо.

Враховуючи ці засади застосування стічних вод як дисперсійного середовища для створення висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВВС) – нового виду палива – перспективний напрямок. Це допомогло б ефективно і недорого знищувати стічні води, які містять високотоксичні (зокрема органічні) домішки.

Використання стічних вод як дисперсійного середовища для отримання ВВВС можливе лише за виконання таких умов:

- шкідливі домішки повинні адсорбуватися на поверхні частинок дисперсної фази і не випаровуватись із поверхні отриманих ВВВС;

- домішки, які містяться у стічних водах, не повинні погіршувати характеристики ВВВС (реологічні властивості, седиментаційну й агрегатну стійкість) і зменшувати їх придатність до транспортування трубами;

- при спалюванні ВВВС домішки мають повністю руйнуватися без утворення екологічно шкідливих сполук;

- вугільні суспензії на основі промислових стоків не повинні прискорювати корозію обладнання (трубопроводів, ємностей для отримання та зберігання палива).

Висококонцентровані водовугільні суспензії (ВВВС) – складна система. Для створення суспензій із необхідними властивостями потрібно дослідити вплив домішок на фізико-хімічні й експлуатаційні характеристики таких систем.

Отже, можна стверджувати, що розробка альтернативного усередненого за складом палива на основі вторинних паливних енергоносіїв дасть змогу розширити енергетичну базу країни і розв'язати чимало актуальних екологічних проблем – раціональне використання відходів підприємств паливодобувної галузі, зменшення валових викидів забруднюючих речовин в атмосферу, запобігання забрудненню ґрунтів, поверхневих та ґрунтових вод.

Поки що невирішеними залишаються питання підвищення екологічної безпеки використання суспензійного вугільного палива. Більшість дослідників фіксують зменшення рівня викидів забруднюючих речовин під час використання вугільних суспензій до прийнятного рівня, і подальші дослідження цього питання не проводяться. Це зумовлює необхідність способів подальшого зменшення викидів забруднюючих речовин під час спалювання суспензійного вугільного палива.

1.3.2.3. Світовий досвід створення та перспективи впровадження дисперсного вугільного палива

Технологія приготування водовугільного палива реалізується у кілька стадій. Передбачено такі стадії: збагачення вугілля, дроблення та подрібнення вугілля до крупності $0 \div 100$ ($200 \div 250$) мкм, гомогенізація суспензії.

Розроблено чимало технологічних схем з урахуванням особливостей вихідної вугільної сировини:

- **«Reocarb»** (Італія). Технологія передбачає помел у кульовому млині порівняно низькоконцентрованої суміші, а потім грубий помел у стрижневому млині за певних співвідношень крупної ($0 \div 3$ мм) і тонкої ($0 \div 0,040$ мм) фракцій та збільшення концентрації водовугільного палива до $62 \div 65$ % (мас.). При цьому гранулометричний склад вугілля у суспензійному середовищі за двостадійного помелу наближається до бімодального. Зольність вугілля перебуває у межах $10 \div 20$ %. Водовугільне паливо, отримане у такий спосіб, має непогані споживчі властивості, його можна транспортувати трубами на великі відстані та зберігати протягом тривалого часу без зміни характеристик.

- **«Carbogel»** (Швеція, Канада). Технологія полягає у двостадійному помелі вугілля в кульових млинах з подальшим

збагаченням його методом флотації. Змішування збагаченого і частково зневодненого вугілля із водорозчинною хімічною добавкою відбувається у гомогенізаторі до отримання стабільного водовугільного палива.

- **«Co-Al»** (Велика Британія). Головна особливість технології – точна відповідність гранулометричного складу вугілля у водовугільному паливі заданому значенню. Обов'язкова умова – максимальний вміст у суспензії колоїдних частинок розміром менш як 0,003 мм. Технологічна схема передбачає двостадійне подрібнення суміші вугілля і збагаченого флотоконцентрату за наявності водорозчинної хімічної добавки. Контроль крупності здійснюють на грохоті. За потреби продукт повертають на повторне подрібнення. Кінцевим продуктом є водовугільне паливо зольністю 6,5 % за максимального вмісту в ньому твердої фази до 72 %.

- **«Fluidcarbon»** (Швеція). Шведська фірма «FluidcarbonInternational» розробила спосіб виготовлення котельного палива у вигляді висококонцентрованої водовугільної суспензії. До складу палива, крім тонко подрібненого низькозольного вугілля та води входить спеціальна хімічна добавка (близько 1 %). Приготування палива здійснюють у 4 стадії: мокре подрібнення вугілля у кульових млинах, збагачення подрібненого продукту флотацією, зневоднення флотоконцентрату на барабанних вакуум-фільтрах, усереднення палива за якістю. У результаті таких технологічних операцій кінцевий продукт має зольність не вищу ніж 2,8 % і вміст твердої фази – 68 %. За патентом США, водовугільна суспензія, одержана за технологією «Fluidcarbon», може мати концентрацію вугілля в межах 60 ÷ 80 % за масою.

- **«Densecoal»** (Німеччина). Технологію розроблено фірмами «BASF AG» і «Salzgitter AG». Вона передбачає як мокре, так і сухе подрібнення вугілля, у процесі якого отримують продукт із середньою крупністю 0,04 мм, хоча фактично технологія дає можливість одержувати вугілля різного гранулометричного складу і суспензії різної в'язкості. Залежно від якості вихідного вугілля і подальшого використання паливної композиції регулюють тривалість перебування компонентів у млині, швидкість обертання барабана, вихідну крупність, а також кількість і склад хімічних добавок.

• Розроблена в Японії технологія приготування водовугільного палива полягає в мокрому подрібненні вугілля в низькоконцентрованій водовугільній суспензії, виділенні крупного і тонкого класу вугілля. Тонкий клас зневоднюють механічним способом, а крупний піддають ультратонкому подрібненню. У результаті чого одержують водовугільне паливо.

• В Україні запропоновано удосконалени технологію отримання водовугільного палива з урахуванням досвіду й недоліків технології «Reocarb». По-перше, помел вугілля здійснюють в одну стадію у кульовому млині. Потрібного гранулометричного складу досягають зміною кількості та діаметра мелючі тіл кульового млина. По-друге, запропоновано попереднє перемішування вугілля та води у спеціально сконструйованому апараті, після чого суміш надходить на помел. Ця операція підготовки суміші до помелу дає змогу вдвічі зекономити енергію у процесі приготування суспензії, а також значно поліпшити її якісні характеристики, зокрема підвищивши седиментаційну стійкість. Технологію застосовують в Україні для отримання експериментальних партій водовугільного палива, наприклад на НВО «Вуглемеханізація».

В Інституті технічної теплофізики НАНУ створена установка для виготовлення водовугільного палива кавітаційно-вихровим методом. При диспергуванні вихідного палива у вихровій камері використані переваги вихрових технологій із одержанням дисперсних систем з демінералізацією. Вихрове диспергування суміщене з інтенсивними тепло- і масообмінними процесами диспергування, сепарування, сушіння, фракціонування і змішування. Мінеральні частинки, які мають більшу щільність і твердість, ніж органічна складова вугілля, після диспергування виносяться відцентровою силою з основного вихрового потоку, що дозволяє значно зменшити залишкову зольність водовугільного палива. Створені у вихровому млині дисперсну систему твердого палива (фракцію менше 20 мкм) змішують із водою у кількості до 30 % у кавітаційному диспергаторі.

Аналіз напрямів підвищення рівня техногенної безпеки підприємств вугільної енергетики показав перспективність впровадження суспензійного вугільного палива. Водночас наукових основ створення дисперсного вугільного палива з урахуванням фізико-хімічних особливостей вугілля родовищ України не

розроблено, не досліджені умови створення та спалювання паливних сумішей на основі органічних дисперсійних середовищ. Композиційні палива майже не вивчені. Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених питанням регулювання властивостей вугільних суспензій, природу і концентрацію добавки, як правило, підбирають емпірично. Механізм дії речовин на структурно-механічні властивості вугільних суспензій комплексно не проаналізований. Не розроблено технологічний регламент на створення паливних сумішей на основі некондиційних твердих енергоносіїв, що зумовлює необхідність подальших досліджень.

РОЗДІЛ 2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРИНЦИПИ СТВОРЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО ПРИЙНЯТНИХ ДИСПЕРСНИХ ПАЛИВ НА ОСНОВІ ВУГІЛЛЯ РОДОВИЩ УКРАЇНИ

Для підвищення рівня енергетичної безпеки України та зменшення негативного впливу підприємств ПЕК на довкілля необхідно максимально збільшити у паливному балансі частку власних енергоносіїв та розробити фізико-хімічні основи технологій їх екологічно прийнятеного застосування. В Україні в достатній кількості є вугілля різного ступеня метаморфізму, широке використання якого стримує високий рівень антропогенного впливу на всіх стадіях процесу видобуток – переробка – використання. Викиди, які утворюються на кожній стадії технологічного циклу, в рази більші порівняно з природним газом або нафтою. Тому, для переведення енерго- та теплогенеруючих підприємств на вугілля необхідно розробити екологічно прийнятні склади палив та технології їх застосування.

Крім інших напрямів підвищення екологічної безпеки використання вугілля, потенційно перспективні розробка та створення альтернативного виду палива – висококонцентрованих екологічно прийнятних дисперсних палив.

Для досліджень нами визначені такі поняття:

– екологічно прийнятне дисперсне паливо – гомогенізована суміш, за своїми фізико-хімічними властивостями придатна до застосування як енергоносіїв на енергогенеруючих підприємствах, за ступенем дії на організм людини належать до малонебезпечних (помірно небезпечних); під час горіння не утворює шкідливих речовин у концентраціях, шкідливих для живих істот і довкілля;

– екологічно прийнятна технологія спалювання дисперсних палив – режим їх подачі до паливних пристроїв, за якого не відбувається утворення та накопичення в атмосферному повітрі, ґрунтах та водоймах шкідливих речовин у концентраціях, небезпечних для живих істот і довкілля.

В Україні суспензійне вугільне паливо майже не застосовується: не розроблено склади вугільних суспензій на основі вугільних родовищ України, мало досліджувалось створення суспензій на основі відходів вуглезбагачення та інших некондиційних енергоносіїв, не

розглядалися питання створення композиційних паливних сумішей на основі органічних дисперсійних середовищ.

Екологічно прийнятні вугільні палива, для їх використання, повинні відповідати таким вимогам:

- максимальна концентрація дисперсної фази (енергоносія), яка забезпечує високу теплоємність створених палив;
- висока седиментаційна стійкість (від кількох годин за умов виготовлення дисперсних палив безпосередньо на енергогенеруючому підприємстві до кількох тижнів за умов централізованого виготовлення з наступним транспортуванням споживачам трубами або цистернами);
- в'язкість дисперсних систем не повинна перевищувати 2,0 – 2,5 Па·с для їх подання до пальникових пристроїв.

Для створення дисперсних систем із заданими властивостями необхідно, щоб в них реалізовувалася стійка, динамічна структура, елементи якої здатні вільно рухатись один відносно іншого. Зв'язки між ними повинні легко розриватися та відновлюватися. За своєю природою вугільні дисперсні палива належать до грубодисперсних систем, і для регулювання їх властивостей можна використовувати напрями, розроблені у фізико-хімічній механіці дисперсних систем, насамперед використання поверхнево активних речовин, досягнення оптимального гранулометричного складу, регулювання зарядом поверхні частинок дисперсної фази. Саме ці фактори визначають тип структури, яка реалізується в дисперсійній системі, а отже, її фізико-хімічні характеристики.

Це зумовило необхідність проведення досліджень зі створення та регулювання властивостей дисперсних систем максимальної концентрації та прийнятної в'язкості на основі вугілля різного ступеня метаморфізму, визначення технологічних та екологічних параметрів процесу їх спалювання та перспектив впровадження суспензійного вугільного палива в Україні.

2.1. Вплив пластифікаторів на інтенсивність контактної взаємодії частинок дисперсної фази у водовугільних системах

Процеси структуроутворення у висококонцентрованих вугільних системах визначаються інтенсивністю взаємодії між частинками дисперсної фази. Для створення стійких екологічно

прийнятних дисперсних палив з низькою в'язкістю необхідно, щоб інтенсивність міжчастинкової взаємодії була достатньою для швидкого утворення зв'язків між структурними одиницями (частинки дисперсної фази та їх агрегати), які б під зовнішнім впливом (під час руху трубами) легко розривалися, забезпечуючи перекачування дисперсної системи у потрібному напрямі.

Встановити механізм впливу пластифікаторів на інтенсивність міжчастинкової взаємодії доцільніше на прикладі розведених систем (концентрація до 3 кг/м^3). Враховуючи малу відстань між частинками в концентрованих системах, такі процеси мають свою специфіку, але між процесами міжчастинкової взаємодії у розведених і концентрованих системах існує кореляційний зв'язок.

При створенні екологічно прийнятних дисперсних вугільних палив необхідно враховувати, що вугілля завжди містить певну частину мінеральної складової, представленою глинистими мінералами (аргіліт, гідрослюда). Поверхня частинок мінеральної складової має іншу природу, ніж поверхня частинок вугільної складової, й тому їх наявність дуже впливає на властивості отриманих систем. Через це для моделювання дії пластифікаторів у дисперсних паливах було необхідно провести і дослідити процеси міжчастинкової взаємодії в дисперсних системах, які містять частинки окремо органічної та мінеральної природи, а також складні системи з одночасним вмістом частинок органічної і мінеральної складової.

На практиці як пластифікатори широко використовують аніонний диспергатор НФ ($\text{NaO}_3\text{SC}_{10}\text{H}_6\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{Na}$) – (динатрійметиленбіснафталін сульфонат) та натрій лігносульфонат (ЛСТNa) – сіль лігносульфонової кислоти як самостійно, так і разом із лугом (далі – добавка ЛСУ).

Проведені нами дослідження показали, що названі добавки суттєво впливають на міжчастинкову взаємодію у вугільних дисперсних системах, найперше електрокінетичні властивості частинок вугілля й аргіліту. Так, наявність у системі добавок НФ та ЛСУ призводить до помітного збільшення значень електрокінетичного потенціалу частинок аргіліту, ЛСТNa менше впливає на заряд частинок, а луг (NaOH) майже не діє на значення заряду (рис. 3.1 А). Імовірно, органічні добавки сприяють руйнуванню великих частинок аргіліту та їх агрегатів через позитивний

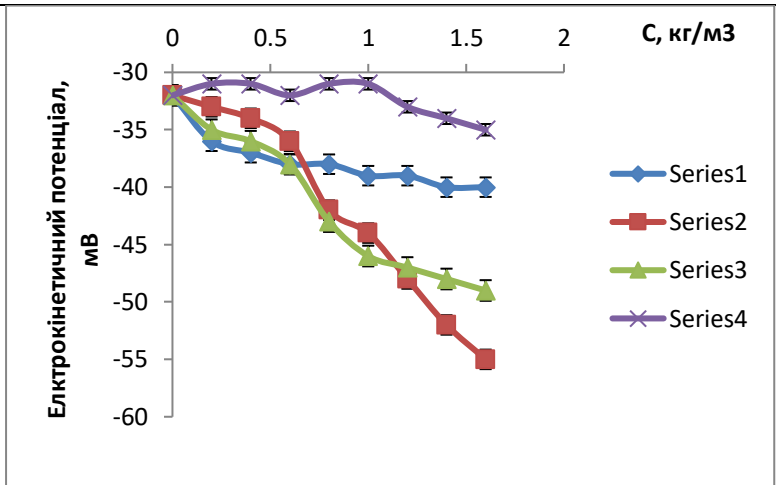
розклинювальний тиск, який виникає в системі за наявності в ній поверхнево-активних речовин. Найефективніше діє диспергатор НФ, що пояснюється просторовою будовою його молекули (рис. 2.1 А, кр.2).

Встановлені закономірності дають змогу зробити висновок про наявність взаємозв'язку між значеннями електрокінетичного потенціалу та питомою поверхнею частинок дисперсної фази.

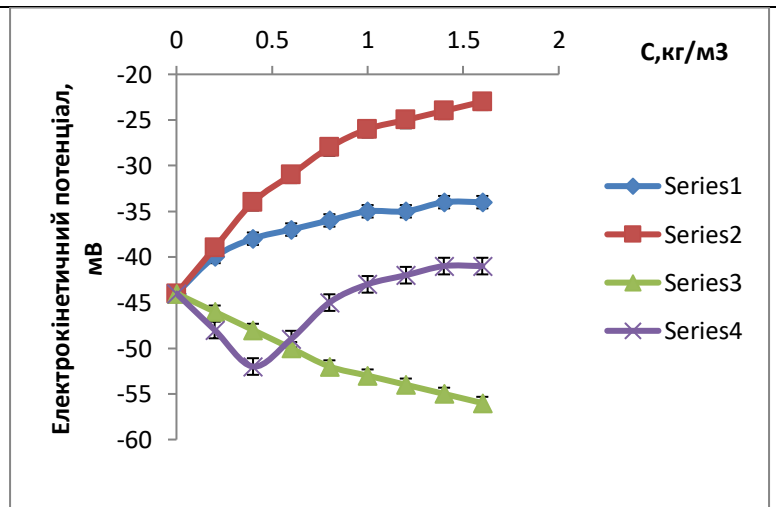
Збільшення концентрації пластифікаторів НФ і ЛСТНа призводить до зменшення електрокінетичного потенціалу частинок вугілля (рис. 2.1 Б, кр.1, 2). Такий характер дії добавок пов'язаний із адсорбційною модифікацією поверхні частинок молекулами добавок. Утворення сольватної оболонки навколо частинок дисперсної фази призводить до зміщення площини ковзання вглиб розчину.

Наявність у системі луку і збільшення його концентрації (рис. 2.1 Б, кр. 4) призводить спочатку до зростання електрокінетичного потенціалу частинок вугілля, що може бути пов'язане з вимиванням із вугільних частинок гумінових речовин, яке супроводжується руйнуванням частинок вугільної складової та їх агрегатів. Подальше збільшення концентрації луку спричинює зменшення значення заряду частинок, ймовірно, за рахунок стискання подвійного електричного шару під дією іонів електроліту.

Введення в систему і збільшення концентрації добавки ЛСУ (рис. 2.1 Б, кр. 3) зумовлює прямо пропорційну зміну значень електрокінетичного потенціалу частинок вугілля через сумарний вплив на систему ЛСТНа і луку. У лужному середовищі відбувається вимивання гумінових речовин із частинок вугілля, що супроводжується їх диспергацією та утворенням нових пор і тріщин на їх поверхні. Молекули лігносульфонатів, адсорбуючись в утворених порах, створюють позитивний розклинювальний тиск, збільшують інтенсивність процесів руйнування частинок.



А



Б

Рис. 2.1. Залежність електрокінетичного потенціалу частинок аргіліту (А) і вугілля марки «Г» (Б) від концентрації: 1 – ЛСТNa; 2 – НФ, 3 – ЛСУ, 4 – NaOH

Для встановлення впливу досліджуваних добавок на інтенсивність взаємодії частинок у водовугільних суспензіях проводили досліджували взаємодію частинок у таких системах: велика фракція вугілля (розміри частинок $100 \div 200$ мкм) – дрібна фракція вугілля (розміри частинок $0,1 \div 100$ мкм); велика фракція вугілля – аргіліт (розміри частинок $0,1 \div 36$ мкм); дрібна фракція вугілля – аргіліт.

Проведені нами дослідження показали, що у разі застосування диспергатора НФ і ЛСТNa відбувається зменшення значень коефіцієнта налипання, який використовуємо як критерій інтенсивності міжчастинкової взаємодії у всіх досліджуваних системах (рис. 3.2, кр.1, 2). Наявність у системі молекул добавок, які мають просторову будову, призводить до зниження кількості ефективних зіткнень між частинками, які спричинюють утворення їх агрегатів, ймовірно, через створення певних просторових ускладнень і зміни структури дисперсійного середовища. При досягненні критичної концентрації добавок інтенсивність процесів руйнування частинок дисперсної фази значно збільшується, значення K_{ef} стають негативними. Характер дії даних добавок однаковий, можна тільки зазначити велику ефективність диспергуючої дії НФ. Одночасно відомо, що значне збільшення вмісту дрібних частинок зумовлює до збільшення в'язкості дисперсної системи, що не бажано. Тому для стабілізації дисперсних систем доцільніше використовувати натрію лігносульфонат.

Луг (NaOH) за низьких концентрацій діє на всі досліджувані системи як диспергатор, однак збільшення його концентрації призводить до зростання інтенсивності міжчастинкової взаємодії через дію гумінових речовин, які вимиваються з частинок вугілля. Збільшення концентрації луку спричиняє зменшення механічної міцності частинок та їх руйнування (рис. 2.2, кр. 4).

В області малих концентрацій ЛСУ спостерігається зменшення інтенсивності міжчастинкової взаємодії у всіх системах (рис. 2.2, кр.3). При збільшенні концентрації добавки характер її дії на різні системи змінюється. Збільшується інтенсивність взаємодії частинок у системі «велика фракція вугілля – дрібна фракція вугілля» (рис. 2.2 А, кр.3), натомість у системах «велика фракція вугілля – аргіліт» (рис. 2.2 Б, кр.3) і «дрібна фракція вугілля – аргіліт» (рис. 2.2 В, кр.3) енергія

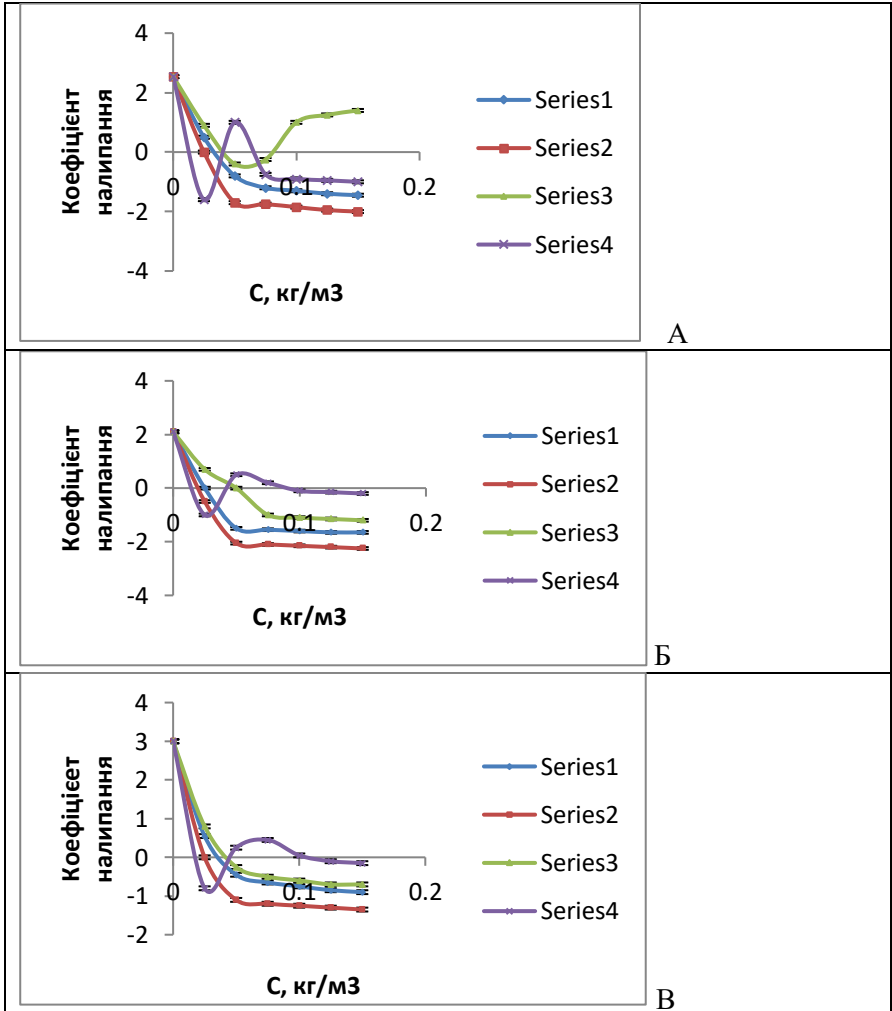


Рис. 2.2. Залежність коефіцієнта налипання для систем: А – вугілля (велика фракція) – вугільна складова (дрібна фракція); Б – вугілля (велика фракція) – мінеральна складова (аргіліт); В – вугільна складова (велика фракція) – мінеральна складова (аргіліт) від концентрації: 1 – ЛСТН – ЛСУ; 4 – NaOH

взаємодії частинок знижується. Можна припустити, що внаслідок такої дії добавки у ВВС може реалізовуватися структура, за якої агрегати вугільних частинок будуть розділюватися частинками мінеральної складової. Така структура повинна мати значну стійкість і низьку в'язкість, чого і необхідно досягнути.

Отже, показано, що в лужному середовищі відбувається диспергація частинок вугільної природи дисперсної фази водовугільних суспензій через вимивання з них гумінових речовин. Утворення стійких зв'язків у таких системах ймовірніше між співрозмірними частинками різної природи (глиниста складова – вугільна складова). Взаємодія між цими частинками визначає основні властивості водовугільних систем. Показано, що при співвідношенні лігносульфонат – луг = 3 : 1 відбувається стабілізація досліджуваних систем. Такий ефект матиме практичне застосування під час створення екологічно прийнятних дисперсних вугільних палив.

2.2. Вплив процесів міжчастинкової взаємодії на структурування концентрованих дисперсних систем

Більша частина наших досліджень присвячена концентрованим суспензіям, оскільки саме такі системи широко застосовуються у багатьох галузях промисловості. Особливу увагу приділено питанням створення ВВС. Емпірично виявлені умови створення стійких систем із малою в'язкістю, придатних для безпосереднього транспортування трубами. Встановлено, що найбільшу седиментаційну стійкість мають системи з бімодальним розподілом частинок дисперсної фази за розмірами; рекомендовані добавки речовин і встановлені їх оптимальні концентрації.

Ми були зацікавлені в охарактеризуванні отриманих експериментально закономірностей щодо інтенсивності контактних взаємодій між частинками дисперсної фази суспензій. Як модельні системи нами вибрані гідросуспензії синтетичного алмазного (СА) порошку, частинки якого, як і частинки вугілля, мають мозаїчну поверхню. Досліджували взаємодію фракцій із середніми радіусами частинок 12 мкм (дрібні) і 28 мкм (великі частинки). Об'ємна частка дисперсної фази (φ) при експерименті становила 0,059 і 0,086. У полідисперсних системах співвідношення великої та дрібної фракцій задавалося 1:1 ($\varphi = 0,059$) і 1:2 ($\varphi = 0,086$).

Для дослідження впливу молекулярної та адсорбційної складової на інтенсивність міжчастинкової взаємодії в концентрованих дисперсних системах використовували неіоногенні ПАР і полімери, які не впливають на заряд частинок. Використовували ПЕГ-115, ОС-20, Твін-80, поліетиленоксид (ПЕО); поліакриламід (ПАА).

Інтенсивність контактних взаємодій у системі характеризували величиною добутку коефіцієнтів $m\beta$, які входять у функціональний зв'язок параметра γ у рівнянні Ейнштейна зі співвідношенням швидкостей зсуву.

Проведені дослідження дають змогу стверджувати, що інтенсивність взаємодії частинок у системі, віднесена до одиниці об'ємної частки дисперсної фази, зменшується зі збільшенням концентрації дисперсної фази. Ця залежність спостерігається як для монодисперсних, так і для полідисперсних систем незалежно від наявності добавок. При цьому інтенсивність взаємодії в полідисперсних системах без добавок і в області їх малих концентрацій більша, ніж у монодисперсних. Цей ефект зумовлений досягненням щільнішою упаковки в структурах, реалізованих у полідисперсних системах. Введення в гідросуспензію СА порошку НПАВ Твін-80, який має розгалужену структуру, призводить до зменшення інтенсивності міжчастинкових взаємодій у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій. Наявність у системі лінійних ПЕГ-115 і ОС-20 в області малих концентрацій призводить до незначного збільшення інтенсивності взаємодії між частинками. Однак структури, які реалізуються у системі, нестійкі. Під час збільшення концентрації ПАР відбувається руйнування цих структур. Введення в систему полімерів в області малих концентрацій зумовлює різке підвищення інтенсивності міжчастинкової взаємодії. Збільшення концентрації полімерів супроводжується зменшенням інтенсивності взаємодії між частинками через утворення прискорено седиментуючих великих флокул, які слабо взаємодіють між собою. Такий вплив найбільше проявляється за дії ПЕО на полідисперсні системи (табл. 2.1).

Отже, встановлено, що за відсутності в системі добавок та у діапазоні їх низьких концентрацій інтенсивність міжчастинкової взаємодії в полідисперсних системах більша, ніж у монодисперсних.

Інтенсивність міжчастинкової взаємодії, віднесена до об'ємної частки твердої фази, зменшується зі збільшенням концентрації СА порошку в гідросуспензії. Збільшення вмісту добавок у системі призводить до зменшення інтенсивності міжчастинкових взаємодій через утворення агрегатів (табл. 2.1.).

Таблиця 2.1
Залежність параметра $m\beta$ для гідросуспензій СА порошку від концентрації НПАВ і полімерів

Речовина	Концентрація речовини, кг/м ³	$m\beta$ при ϕ					
		0,059*	0,086*	0,059**	0,086**	0,059***	0,086***
–	–	3,45	2,44	3,57	2,58	3,62	2,63
Твін-80	0,0125	3,06	1,94	3,55	2,35	3,39	2,44
	0,0250	2,64	1,89	3,38	2,16	3,16	2,24
	0,0500	2,41	1,25	3,32	2,11	2,39	1,65
	0,1000	2,51	2,18	3,43	2,20	3,20	2,30
	0,2000	3,24	2,27	3,48	2,30	3,40	2,39
ОС-20	0,0125	3,52	2,47	3,62	2,64	3,75	2,66
	0,0250	2,21	1,45	2,61	2,06	2,86	1,79
	0,0500	2,17	1,44	2,52	1,97	2,49	1,54
	0,1000	1,68	1,36	2,39	1,47	2,32	1,44
	0,2000	1,08	0,76	2,25	1,04	2,16	1,21
ПЕГ-115	0,0125	3,72	2,66	3,72	2,68	3,74	2,81
	0,0250	2,93	2,4	3,32	2,48	3,23	2,54
	0,0500	2,84	2,33	3,31	2,14	3,2	2,33
	0,1000	2,72	2,28	3,08	2,11	2,98	1,88
	0,2000	2,42	2,05	2,6	1,96	2,47	1,74
ПЕО	0,0050	3,80	2,72	3,80	2,75	3,85	2,85
	0,0100	2,82	2,12	2,83	2,15	2,52	1,99
	0,0250	2,79	2,02	2,65	2,09	2,41	1,75
	0,0500	2,29	1,96	2,52	1,79	2,21	1,39
	0,1000	2,13	1,74	2,24	1,51	1,87	1,03
	0,2000	1,57	1,34	1,83	1,30	0,60	0,52
ПАА	0,0050	3,91	2,74	3,69	2,66	3,72	2,78
	0,0100	3,66	2,51	3,01	2,56	3,23	2,41
	0,0250	3,01	2,29	2,78	2,44	3,05	2,38
	0,0500	2,50	2,19	2,60	2,22	2,71	2,18
	0,1000	1,60	1,22	2,53	1,98	2,40	1,86
	0,2000	1,43	1,20	1,67	1,12	1,76	1,63

* – Суспензії з великою фракцією; ** – Суспензії з дрібною фракцією;

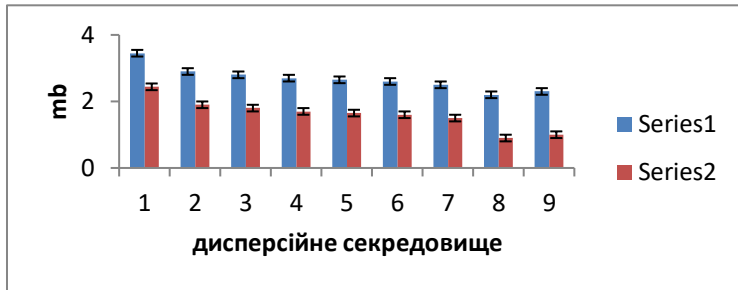
*** – Суспензії, які містять одночасно велику та дрібну фракції

Наявність у системі полідисперсних частинок і добавок ПАР різної хімічної природи зумовлює зміну інтенсивності міжчастинкової взаємодії, що допомагає регулюванню гранулометричного складу твердої фази та концентрації добавок неіоногенних ПАР цілеспрямовано змінювати властивості концентрованих суспензій.

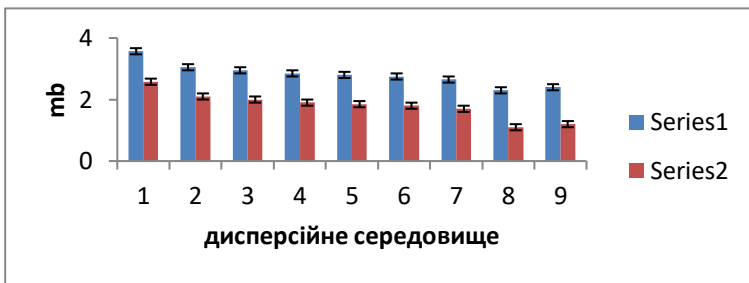
Отримані на модельних системах результати допомогли прогнозувати ефективну дію обраних речовин на водовугільні суспензії. Встановлено, що у концентрованих дисперсних системах інтенсивність міжчастинкової взаємодії, яка стосується до одиниці концентрації дисперсної фази, зменшується при збільшенні вмісту дисперсної фази як у монодисперсних, так і в полідисперсних системах (рис. 2.3, А – В).

Це зумовлено процесами конкуренції між частинками дисперсної фази під час утворення координаційних зв'язків, які формують каркас просторової структури. Полідисперсні системи характеризуються, порівняно із монодисперсними, більшою інтенсивністю міжчастинкової взаємодії та стійкістю, що викликано щільнішим пакуванням частинок дисперсної фази.

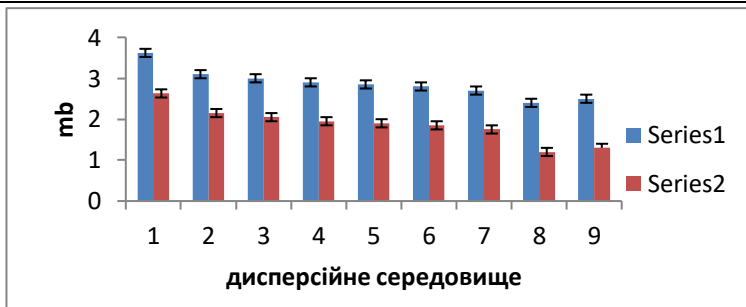
Одним із напрямів підвищення теплотворної здатності екологічно прийнятних вугільних дисперсних палив є використання як дисперсійного середовища органічних речовин різної природи. Це зумовило необхідність встановлення особливостей перебігу в них процесів міжчастинкової взаємодії. Виявлено, що при переході до органічних полярних середовищ (спирти) інтенсивність міжчастинкової взаємодії різко зменшується (більше ніж на 10 %). У гомологічному ряду спиртів чисельне значення добутку реологічних коефіцієнтів на кожен додаткову метильну групу у радикалі зменшується на $2,5 \div 3$ %. У органічних неполярних середовищах інтенсивність міжчастинкової взаємодії мінімальна, що зумовлено утворенням на поверхні частинок товстої сольватної оболонки через більшу змочуваність поверхні частинок СА порошку. Відстань між частинками збільшується, відповідно, енергія їх взаємодії зменшується.



А



Б



В

Рис. 2.3. Залежність добутку реологічних коефіцієнтів $m\beta$ суспензій СА порошку, які містять крупну фракцію (А), дрібну фракцію (Б), суміш крупної та дрібної фракцій (В) з об'ємною часткою дисперсної фази $\varphi=0,059$ (ряд 1) та $\varphi=0,086$ (ряд 2) на основі: 1 – вода, 2 – метанол, 3 – етанол, 4 – пропанол, 5 – ізопропанол, 6 – бутанол, 7 – пентанол, 8 – бензен, 9 – толуен

Тобто в дисперсних системах, частинки дисперсної фази яких мають мозаїчну або гідрофобну поверхню, при переході від води до органічних дисперсійних середовищ (як полярних, так і не полярних) відбувається зменшення енергії взаємодії між частинками, що призводить до збільшення агрегативної стійкості систем.

Встановлені закономірності впливу гранулометричного складу, природи дисперсійного середовища на властивості дисперсних систем повністю підтвердилися на модельних системах, створених на основі збагаченого вугілля та аргіліту (табл. 2.2.). За наявності у дисперсних системах частинок з різними характером (гідрофільністю) поверхні (вугільної та мінеральної складової), при переході від води до органічних середовищ відбувається зменшення інтенсивності міжчастинкової взаємодії. Це зумовлено більшою спорідненістю поверхневих шарів частинок вугілля й органічних середовищ. Гідрофобна поверхня частинок вугільної складової у воді не сприяє утворенню суцільної сольватної оболонки, що збільшує імовірність ефективного зіткнення частинок дисперсної фази з утворенням седиментаційно нестійких агрегатів частинок. Зменшення інтенсивності міжчастинкової взаємодії в системах, створених на основі органічних дисперсійних середовищ, призводить до збільшення значень седиментаційної стійкості дисперсних систем. Седиментаційна стійкість більше зростає у дисперсних системах, отриманих на основі неполярних середовищ, що підтверджує попередню інформацію про їх більшу спорідненість. Тобто у системі утворюється стійка структура, елементи якої надійно фіксуються на відстанях, які запобігають їх взаємодії та агрегації. Відстань між частинками підтримується завдяки сольватним оболонкам; міжчастинкова взаємодія, переважно, зумовлена дією молекулярної складової розклинювального тиску. У таких системах дрібнодисперсні частинки мінеральної складової (аргіліт), які мають гідрофільну поверхню фіксуються у структурних порожнинах, не беручи безпосередньої участі у формуванні структури. Разом із тим їх наявність підвищує стійкість самої системи за рахунок досягнення щільнішого пакування частинок. Можна прогнозувати, що у результаті такої дії добавки у дисперсній системі реалізується структура, у якій агрегати вугільних частинок будуть розділятися частинками мінеральної складової. Така структура

має значну стійкість і малу в'язкість, чого і необхідно досягти для створення стійких водовугільних систем.

Найбільша міжчастинкова взаємодія у системах, котрі містять одночасно частинки крупної та дрібної фракцій вугілля й аргіліт (табл. 2.2). Це пов'язано із реалізацією у таких системах структур, в яких гідрофобні ділянки поверхні частинок вугілля контактують між собою, а гідрофільні здатні утворювати зв'язки із частинками глинистого мінералу. Це підтверджується тим, що ВВС на основі високозольного вугілля мають більшу седиментаційну стійкість і меншу в'язкість. У всіх системах седиментаційна стійкість суспензій змінюється прямо пропорційно зі зміною в'язкості.

Проведений аналіз допоміг дійти висновків, що основними факторами, які визначають фізико-хімічні властивості ВВС систем, є гранулометричний склад частинок дисперсної фази, природа дисперсійного середовища, будова молекул та концентрація пластифікатора. Цілеспрямована їх зміна дає змогу створювати ВВС із необхідними фізико-хімічними характеристиками.

Таблиця 2.2

Значення добутку реологічних коефіцієнтів $m\beta$ для модельних вугільних дисперсних систем

Дисперсна система	$m\beta$
КВ ($\varphi = 0,090$)	3,05
КВ ($\varphi = 0,135$)	1,95
ДВ ($\varphi = 0,090$)	3,18
ДВ ($\varphi = 0,135$)	2,12
А ($\varphi = 0,090$)	4,12
А ($\varphi = 0,135$)	3,45
КВ + ДВ ($\varphi = 0,090$)	3,28
КВ + ДВ ($\varphi = 0,135$)	2,15
КВ + А ($\varphi = 0,090$)	3,36
КВ + А ($\varphi = 0,135$)	2,24
ДВ + А ($\varphi = 0,090$)	3,52
ДВ + А ($\varphi = 0,135$)	2,38
КВ + ДВ + А ($\varphi = 0,090$)	3,75
КВ + ДВ + А ($\varphi = 0,135$)	2,64

2.3. Вплив розміру та природи частинок дисперсної фази водовугільних систем на заряд їх поверхні, в'язкість та седиментаційну стійкість дисперсних систем

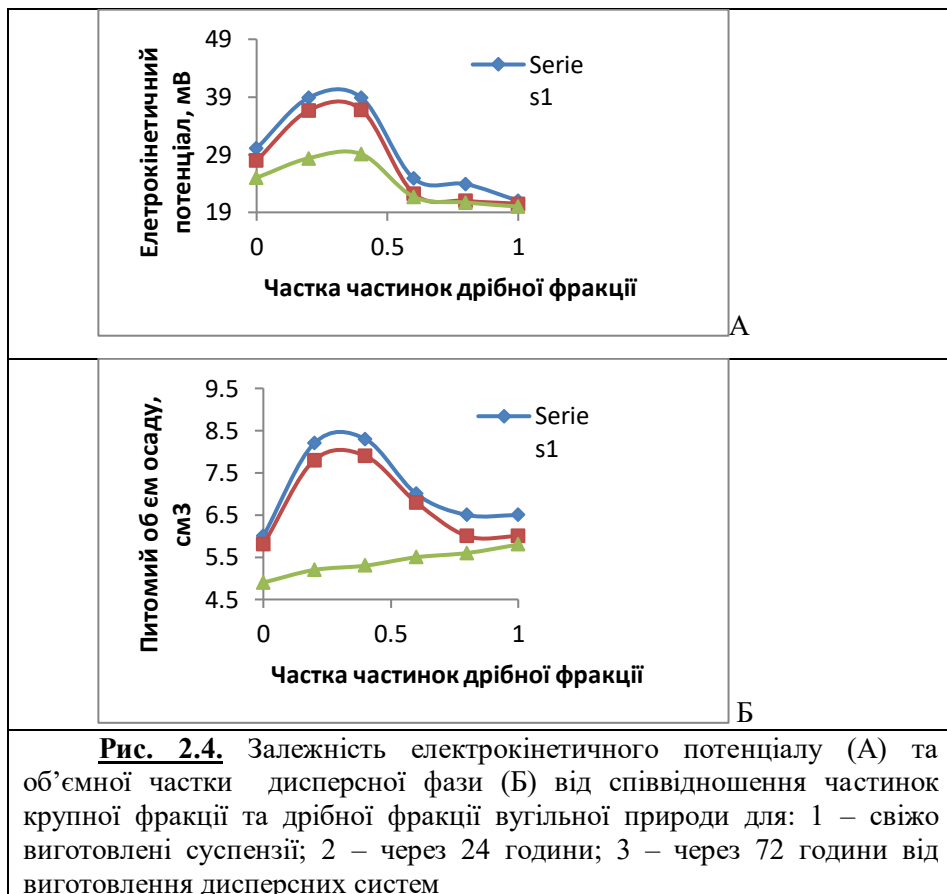
Залежність заряду поверхні дисперсної фази та об'ємної частки осаду від співвідношення частинок у водовугільній системі

Частинки вугільної природи

З метою дослідження механізму формування поверхневого заряду на твердій фазі вугільних суспензій визначали вплив розміру частинок на заряд поверхні дисперсної фази. З цією метою були створені дисперсні системи із різним співвідношенням частинок крупної фракції (100 ÷ 250 мкм) та дрібної фракції (0,1 ÷ 100 мкм). Як видно з одержаних даних (рис. 2.4 А), дисперсні системи, які містять частинки лише великого розміру мають більший заряд поверхні, ніж ті, котрі складаються лише з частинок дрібної фракції. Імовірно це зумовлено наявністю в перших більшого об'єму міжчастинкового простору, що зменшує гідродинамічний опір руху розчину електроліту під час вимірювання. Системи із суміші частинок крупної та дрібної фракцій за співвідношення 0,8 : 0,2 та 0,6 : 0,4 мають більший заряд поверхні. Це зумовлено збільшенням питомої поверхні частинок дисперсної фази за рахунок наявності частинок дрібної фракції. При цьому, через процеси структуроутворення, збільшується об'ємна частка осаду (рис. 2.4, Б). За такого співвідношення частинок великої та дрібної фракцій у дисперсній системі реалізується просторова структура, у якій частинки дрібної фракції фіксуються між частинками великої, заважаючи їх агрегації. Це призводить до збільшення питомої поверхні дисперсної фази, і, як наслідок, зростання її заряду. Подальше збільшення вмісту частинок дрібної фракції призводить до різкого зменшення заряду поверхні. Можливо цей ефект зумовлений агрегацією частинок, що призводить до зменшення вільної площі дисперсної фази, яка контактує з дисперсійним середовищем. Крім цього, необхідно враховувати зменшення відстані між частинками, котре призводить до звуження каналів, якими рухається рідина, та збільшення гідродинамічного опору.

Під час зберігання суспензій відбувається поступове зменшення значень електрокінетичного потенціалу. Це супроводжується повною руйнацією структури дисперсної системи, про що свідчить кінцева

залежність питомого об'єму дисперсної фази від співвідношення частинок крупної і дрібної фракцій (рис. 2.4 Б, кр. 3). Об'єм зростає пропорційно збільшенню частки дрібних частинок, що свідчить про статистичний розподіл частинок об'ємом осаду. Сила електростатичного відштовхування зводиться до мінімуму порівняно з гравітаційною взаємодією, зумовленою масою частинок.



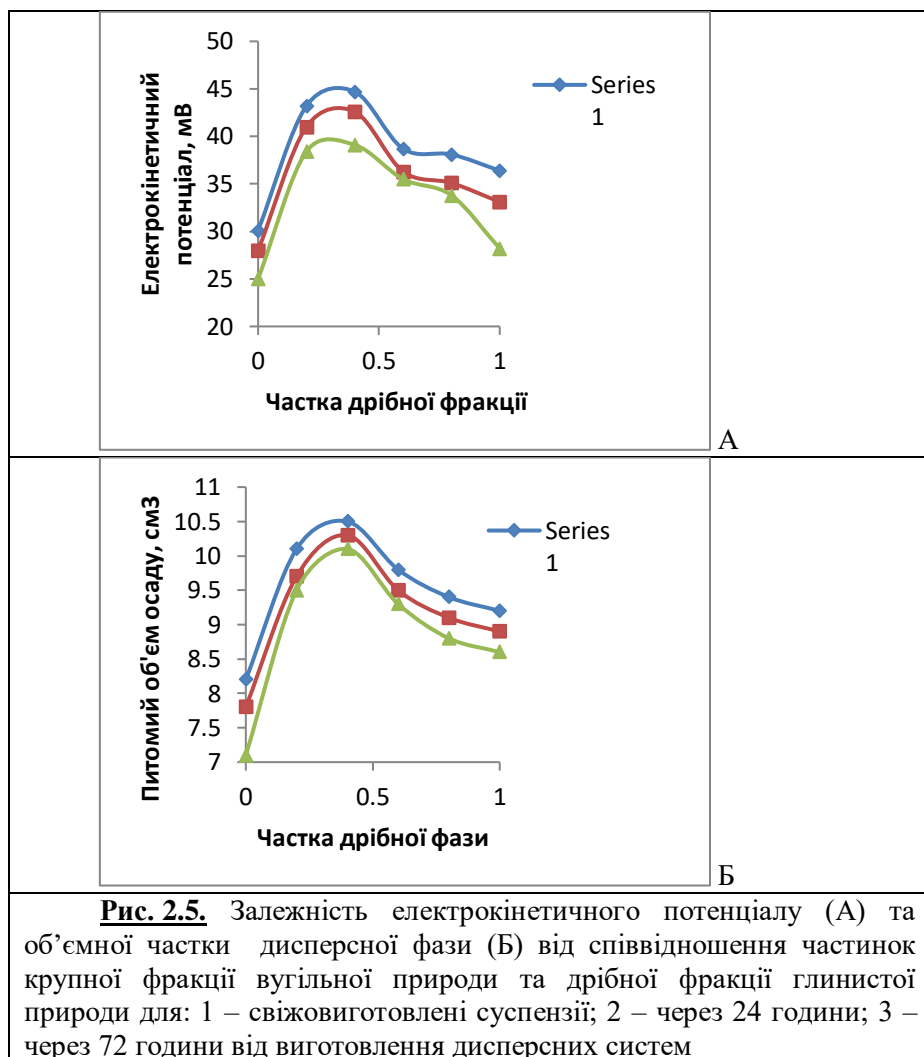
Частинки вугільної та мінеральної природи

Поведінка дисперсних систем, які містять велику фракцію вугілля та частинки глинистої природи ($0,1 \div 28$ мкм), в цілому не відрізняється від дисперсних систем, лише з частинок вугільної природи (рис. 2.5.). Дисперсна фаза таких систем має більший питомий заряд (А) і, відповідно більший питомий об'єм осаду (Б). Імовірно, в системах, котрі містять частинки з гідрофобною (вугільна складова) та гідрофільною поверхнями (глиниста складова) утворюється подвійна структура, в якій частинки дрібної фракції розташовуються між вугільними, запобігаючи їх агрегації. Це призводить до стабілізації у часі міжчастинкового простору і, як наслідок, зменшення гідродинамічного опору руху рідини. Крім цього, попередження коагуляції допомагає зберегти високу питому поверхню дисперсної фази, і отже, великі значення електрокінетичного потенціалу.

Під час зберігання суспензій відбувається поступове зменшення значень електрокінетичного потенціалу. Але в системах, які містять вугільні та глинисті частинки, впродовж 72 годин не відбувається руйнації структури дисперсної системи. Хід залежності питомого об'єму дисперсної фази від співвідношення частинок крупної і дрібної фракцій (рис. 2.5 Б, кр. 3) свідчить про наявність у системі певного впорядкування. Найбільше впорядкованими залишаються системи з співвідношенням частинок великих і дрібних фракцій 3 : 2.

Отже, показано, що заряд поверхні частинок дисперсної фази водовугільних суспензій значно відрізняється гранулометричним складом і співвідношенням частинок великої та дрібної фракцій. Максимальні значення електрокінетичного заряду досягаються за співвідношення частинок крупної та дрібної фракцій 3 : 2. Встановлено, що у дисперсних систем, які мають частинки з гідрофобною та гідрофільною поверхнею, більша стійкість, ніж у системах з частинками з гідрофобною поверхнею. Руйнація структури у водовугільних суспензіях відбувається внаслідок процесів коагуляції частинок, що супроводжується зменшенням питомої поверхні частинок дисперсної фази та її заряду. Отримані результати дали змогу пояснити причини того, що водовугільні суспензії, створені на основі високозольного вугілля, мають більшу стійкість порівняно із системами на основі збагаченого вугілля і можуть бути використані

для створення водовугільних суспензій та регулювання їх властивостей.



Залежність в'язкості і седиментаційної стійкості водовугільних дисперсних систем від співвідношення частинок різного розміру та природи

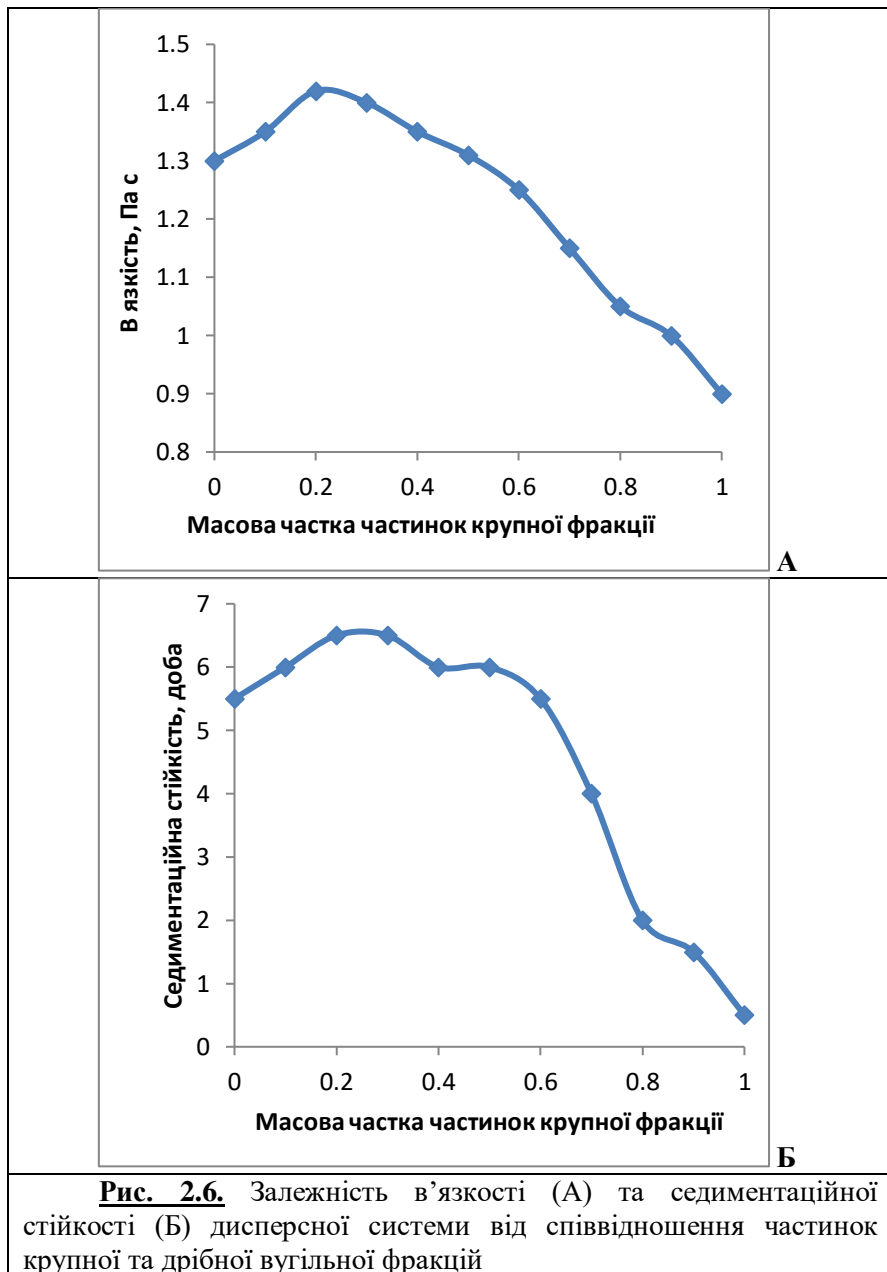
Особливе значення під час створення концентрованих суспензій на основі шламів має забезпечення оптимального гранулометричного складу, яке досягається для кожного виду вугільної сировини індивідуально і безпосередньо залежить від його властивостей. Гранулометричний склад (розподіл частинок за розміром) – параметр вугільної суспензії, який відносно просто змінювати. Для цього можна коректувати час проведення помелу, отримувати дисперсні системи за одно- або двостадійною схемами.

Оптимальний гранулометричний склад допоможе досягти збільшення критичної концентрації вугілля у воді за збереження максимальної текучості суспензії та її високої стабільності у часі. Тобто цілеспрямована зміна гранулометричного складу – шлях надання висококонцентрованим вугільним дисперсним системам необхідних фізико-хімічних характеристик.

Функціональний зв'язок в'язкості та седиментаційної стійкості дисперсних систем від співвідношення вугільних частинок крупної та дрібної фракцій

Для визначення впливу співвідношення частинок крупної та дрібної фракцій вугільної складової на фізико-хімічні характеристики створених дисперсних систем створювали дисперсні системи, в яких масову частку крупної фракції змінювали від 0 до 1 з кроком 0,1. Як видно з даних, наведених на рис. 2.6, оптимальні характеристики (відносно невелику в'язкість, велику седиментаційну стійкість) мають системи зі вмістом частинок крупної фракції в діапазоні 0,6 ÷ 0,7 масової частки.

Як впливає із наведених даних (рис. 2.6), за наявності в системі дисперсних частинок однакової природи (вугільна складова) полідисперсні системи мають більшу в'язкість та седиментаційну стійкість. Це пов'язано з різницею осідання частинок в монодисперсних та полідисперсних системах. Частинки однакового розміру осідають з однаковою швидкістю, що робить їх зіткнення менше ймовірним.



Процес утворення агрегатів частинок та просторової структури в такій системі починається лише за умов великої концентрації частинок на одиницю об'єму. Число частинок, які можуть розташуватися навколо центральної частинки визначається співвідношенням їхніх розмірів, простір між частинками заповнено дисперсійним середовищем. Такі структури нестійкі і легко руйнуються. За наявності в системі частинок, котрі значно відрізняються за розміром, спостерігається різка зміна показників. Рухаючись у дисперсійному середовищі з різною швидкістю, вони сильно діють одна на одну, створюючи перешкоди, тобто підвищуючи внутрішню тертя, мірою якого і є в'язкість. Частинка великого розміру рухається у дисперсійному середовищі, насиченому частинками дрібної фракції. В'язкість середовища, насиченого частинками дисперсної фази, більша – отже, спротив руху зростає. Частинка меншого розміру рухається не лінійно, а оминаючи частинки великого розміру. Зміна напрямку руху частинки призводить до її гальмування. Крім того під час утворення структури в такій системі навколо частинок великого розміру утворюється шар дрібних, які надійно її фіксують. Така структура стійкіша.

Важливий показник, який визначає можливість застосування суспензій, – їх седиментаційна стійкість. Цілеспрямовано змінювати седиментаційну стійкість вугільних суспензій можна обґрунтованим добром регульованих параметрів, котрі характеризують: природу дисперсійного середовища і дисперсної фази, розміри частинок та концентрацію дисперсної фази, температуру тощо. З практичного погляду доцільно обирати такі регульовані параметри, які легко змінювати. За умов, що природа дисперсійного середовища і температура постійні, а концентрація дисперсної фази задається як максимально досяжна, то седиментаційна стійкість суттєво залежить від співвідношення частинок різного розміру, що відносно легко змінювати коректуючи час проведення помелу дисперсної фази.

Для моделювання впливу співвідношення вмісту частинок дисперсної фази різного розміру на седиментаційну стійкість суспензії використано такі параметри:

- вхідна регульована змінна величина (C) – вміст частинок великої фракції (в масових частках) від загальної маси дисперсної фази;

- вхідна нерегульована змінна величина (η) – в'язкість ефективна (Па·с);

- вихідна змінна величина (СС) – седиментаційна стійкість суспензії (доба).

Аналіз графічних залежностей (рис. 2.6) свідчить про існування функціональних залежностей між обраними параметрами, які можна описати за допомогою рівнянь.

Під час створення суспензій важливе питання оцінювання інтегрального впливу регульованих і нерегульованих параметрів на величину седиментаційної стійкості системи. Для цього використано можливість множинного регресійного аналізу.

Спочатку ми розраховували коефіцієнти рівняння першого порядку:

$$CC = 0,55 \cdot C + 13,31 \cdot \eta - 12,05; R = 0,976 \quad (2.1)$$

Коефіцієнт множинної кореляції $R = 0,976$ свідчить про хорошу лінійну залежність між вихідним і вхідними параметрами.

Таблиця 2.3

Розраховані значення седиментаційної стійкості дисперсної системи яка містить велику та дрібну вугільні фракції

Вміст частинок великої фракції (масова частка)	В'язкість (Па·с)	Седиментаційна стійкість (доба)	Похибка (%)
0,40	1,35	6,15	2,5
0,42	1,34	6,03	
0,44	1,33	5,90	
0,46	1,32	5,78	
0,48	1,31	5,66	
0,50	1,3	5,54	7,7
0,52	1,29	5,42	
0,54	1,28	5,29	
0,56	1,27	5,17	
0,58	1,26	5,05	
0,60	1,25	4,93	9,4

Проведений аналіз відповідності розрахункових значень експериментальним даним у діапазоні масової частки великої фракції $0,4 \div 0,6$ (табл. 2.3). Як видно з наведених даних похибка не перевищує 10 %. Отже рівняння (2.1) можна застосовувати для прогнозування впливу співвідношення вмісту частинок дисперсної фази різного розміру на седиментаційну стійкість дисперсних систем за вказаних вище умов.

Функціональний зв'язок в'язкості та седиментаційної стійкості дисперсних систем від співвідношення крупних частинок вугільної фракції та аргіліту

Для суспензій, які склалися з крупної фракції вугілля, аргіліту у водному середовищі проведено аналіз седиментаційної стійкості та в'язкості. Як видно з наведених даних, зі збільшенням частки аргіліту збільшується як седиментаційна стійкість, так і в'язкість таких систем (рис. 2.7). При цьому характер збільшення вказаних параметрів принципово відрізняється від систем, які містять лише вугільні частинки. Залежність не проходить через максимум. Чітко відстежується зростання параметрів (в'язкість, седиментаційна стійкість) зі збільшенням вмісту аргіліту. Це зумовлено тим, що частинки аргіліту мають гідрофільну поверхню, і у водному середовищі здатні набухати, створюючи просторову структуру.

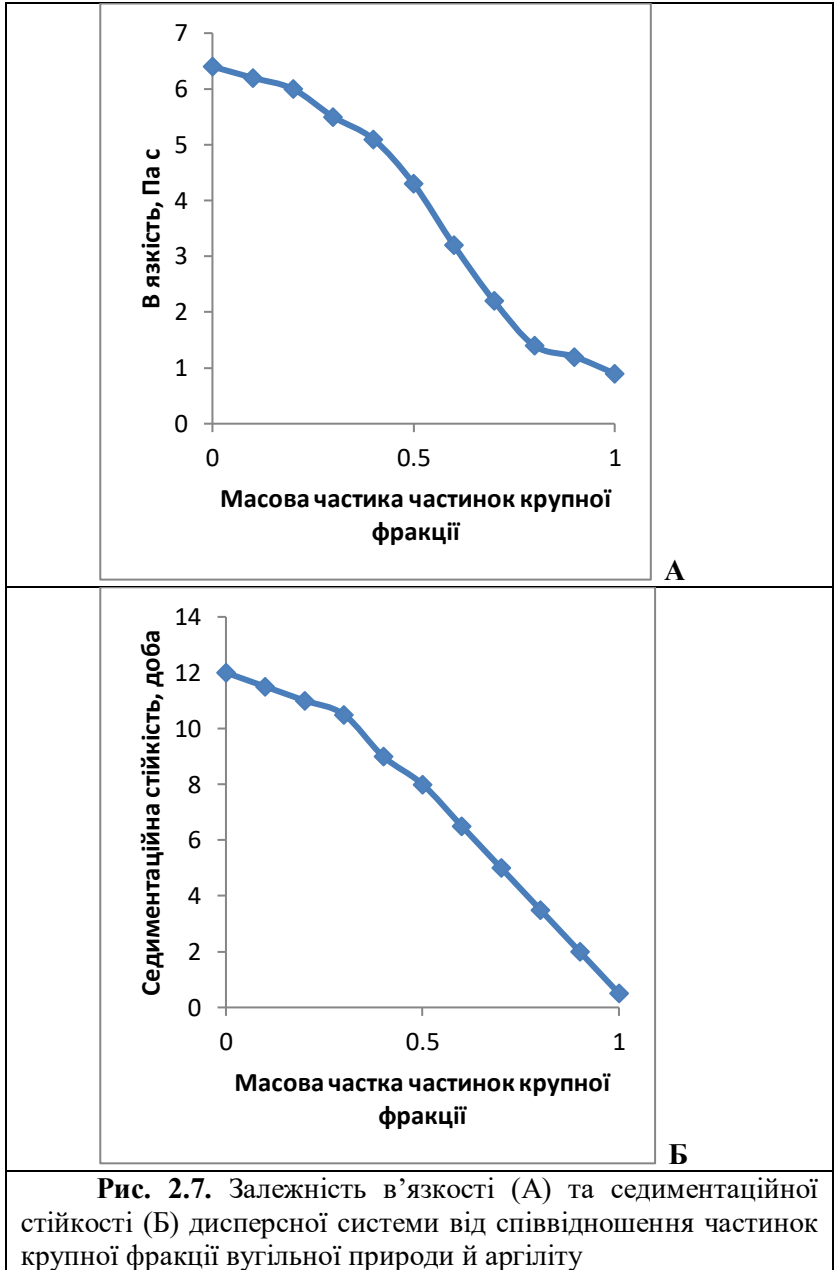
Наявність частинок із гідрофільною поверхнею призводить до різкого збільшення як в'язкості, так і седиментаційної стійкості. Одержані результати дають змогу стверджувати, що ступінь спорідненості поверхні частинок дисперсної фази та дисперсійного середовища чимало визначає фізико-хімічні характеристики дисперсних систем.

Аналіз графічних залежностей (рис. 2.7) свідчить про існування функціональних залежностей між обраними параметрами, які можна описати за допомогою рівнянь.

З урахуванням попередніх результатів, розраховували коефіцієнти рівняння першого порядку:

$$CC = -5,22 \cdot C + 1,06 \cdot \eta + 5,75 \quad R = 0,984 \quad (2.2)$$

Коефіцієнт множинної кореляції $R = 0,984$ підтверджує хорошу лінійну залежність між вихідним і вхідними параметрами.



Проведений аналіз відповідності розрахункових значень експериментальним даним у діапазоні масової частки частинок великої фракції $0,4 \div 0,6$ (табл. 2.4). Як видно з наведених даних, похибка не перевищує 10 %. Отже рівняння (2.2) можна застосовувати для прогнозування впливу співвідношення вмісту частинок дисперсної фази різного розміру та природи на седиментаційну стійкість дисперсних систем за вказаних вище умов.

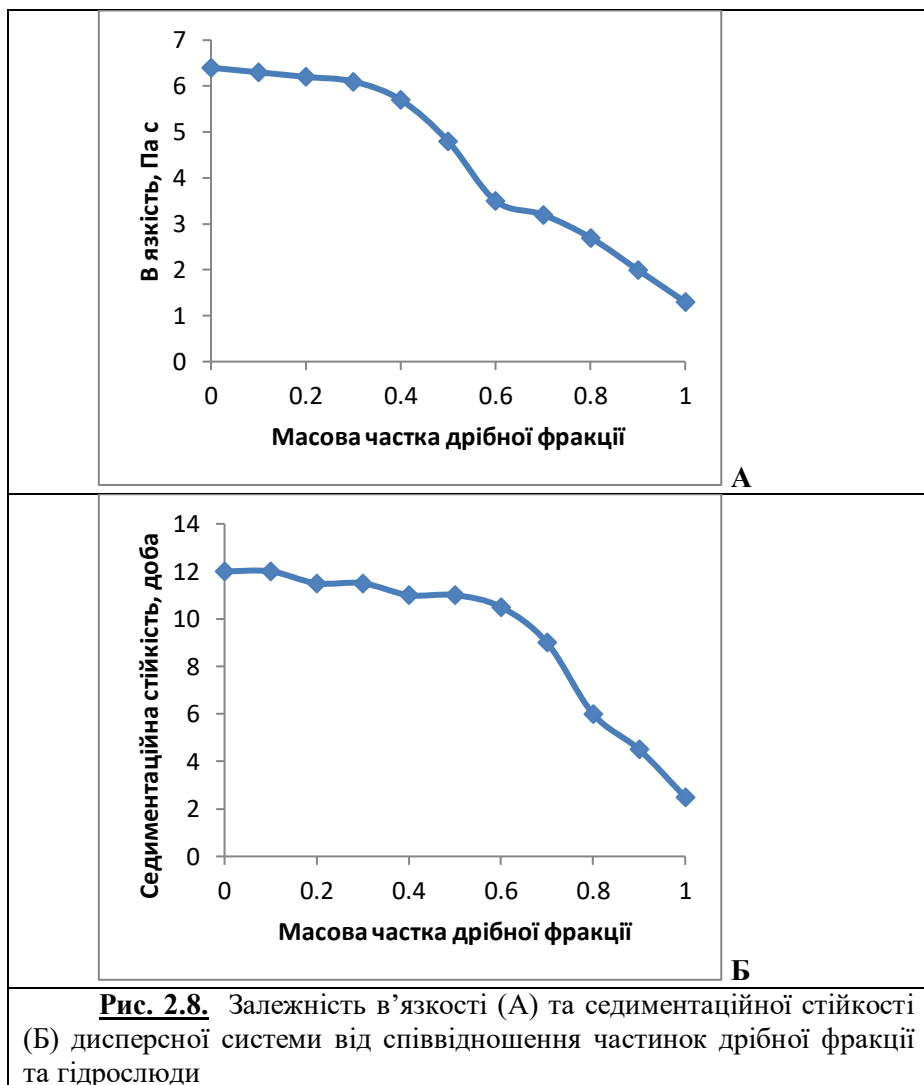
Таблиця 2.4

Розраховані значення седиментаційної стійкості дисперсної системи, яка містить велику вугільну фракцію і аргіліт

Вміст частинок великої фракції (масова частка)	В'язкість (Па·с)	Седиментаційна стійкість (доба)	Похибка (%)
0,4	5,1	9,07	0,8
0,42	4,9	8,75	
0,44	4,7	8,43	
0,46	4,5	8,12	
0,48	4,3	7,80	
0,5	4,1	7,49	6,4
0,52	3,9	7,17	
0,54	3,7	6,85	
0,56	3,5	6,54	
0,58	3,3	6,22	
0,6	3,1	5,90	9,2

Функціональний зв'язок в'язкості та седиментаційної стійкості дисперсних систем від співвідношення дрібних частинок вугільної фракції та аргіліту

Для водних суспензій на основі дрібної фракції вугілля та аргіліту визначені седиментаційна стійкість та в'язкість. В цьому випадку ми спостерігаємо аналогічну залежність, як і в попередньому випадку. Зі збільшенням маси аргіліту збільшується седиментаційна стійкість та в'язкість цих систем (рис. 2.8).



Збільшення седиментаційної стійкості та в'язкості зумовлено відсутністю частинок великого розміру та наявністю частинок з гідрофільною поверхнею. Частинки гідроліду утворюють структурну сітку, здатну утримувати відносно легкі частинки дрібної фракції.

Аналіз графічних залежностей (рис. 2.8) свідчить про існування функціональних залежностей між обраними параметрами, які можна описати за допомогою рівнянь.

З урахуванням попередніх результатів, розраховували коефіцієнти рівняння першого порядку:

$$SS = -0,24 \cdot C + 1,58 \cdot \eta + 2,42 \quad R = 0,851 \quad (2.3)$$

Коефіцієнт множинної кореляції $R = 0,851$ підтверджує задовільну лінійну залежність між вихідним і вхідними параметрами.

Нами проведено аналіз відповідності розрахованих значень експериментальним даним у діапазоні масової частки дрібної фракції $0,4 \div 0,6$ (табл. 2.5). На основі наведених даних похибка не перевищує 10 %. Отже, проведений аналіз даних свідчить, що рівняння (2.3) можна застосовувати для прогнозування впливу співвідношення вмісту частинок дисперсної фази різної природи на седиментаційну стійкість дисперсних систем за вказаних вище умов.

Таблиця 2.5

Розраховані значення седиментаційної стійкості дисперсної системи, яка містить дрібну вугільну фракцію і аргіліт

Вміст частинок дрібної фракції (масова частка)	В'язкість (Па·с)	Седиментаційна стійкість (доба)	Похибка (%)
0,40	5,70	11,34	3,1
0,42	5,49	11,00	
0,44	5,28	10,66	
0,46	5,07	10,33	
0,48	4,86	9,99	
0,50	4,65	9,65	9,6
0,52	4,44	9,31	
0,54	4,23	8,98	
0,56	4,02	8,64	
0,58	3,81	8,30	
0,60	3,60	7,97	9,7

Функціональний зв'язок в'язкості та седиментаційної стійкості дисперсних систем від співвідношення вугільних частинок крупної, дрібної фракцій та аргіліту

В реальних умовах під час створення висококонцентрованих вугільних суспензій зміст мінеральної складової постійний для обраного виду вугілля, і зазвичай не перевищує 20 %. Тому доцільно дослідити дисперсні системи, у яких зміст мінеральної складової постійний і перебуває у межах $0,1 \div 0,2$ масової частки.

Як показали проведені дослідження, зміст зольної складової значно впливає на поведінку вугільних дисперсних систем (рис. 2.9, 2.10). Стабілізуються значення седиментаційної стійкості. В'язкість поступово зростає.

Аналіз графічних залежностей (рис. 2.9; 2.10) підтверджує існування функціональних залежностей між обраними параметрами, які можна описати за допомогою рівнянь.

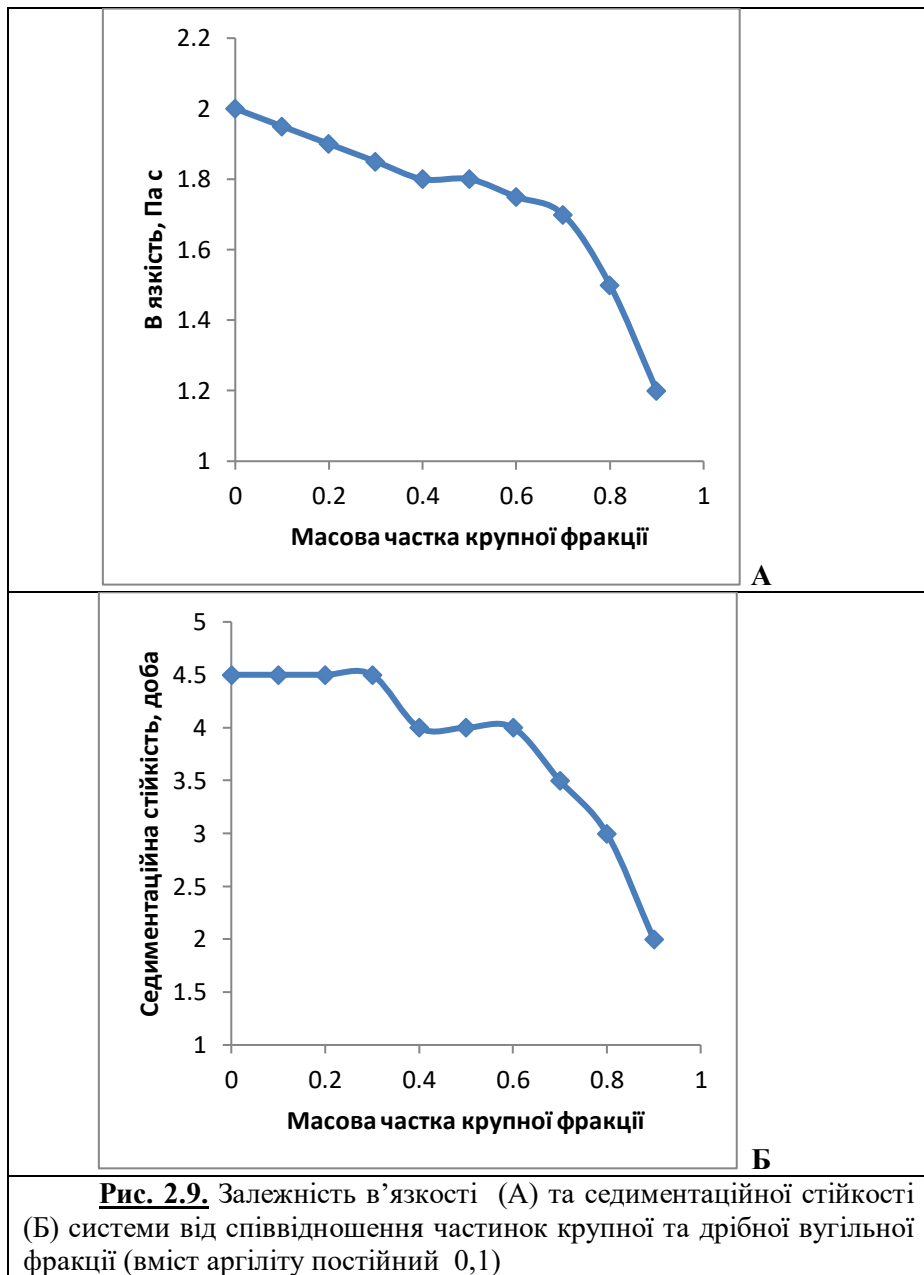
З урахуванням попередніх результатів, обчислювали коефіцієнти рівняння першого порядку:

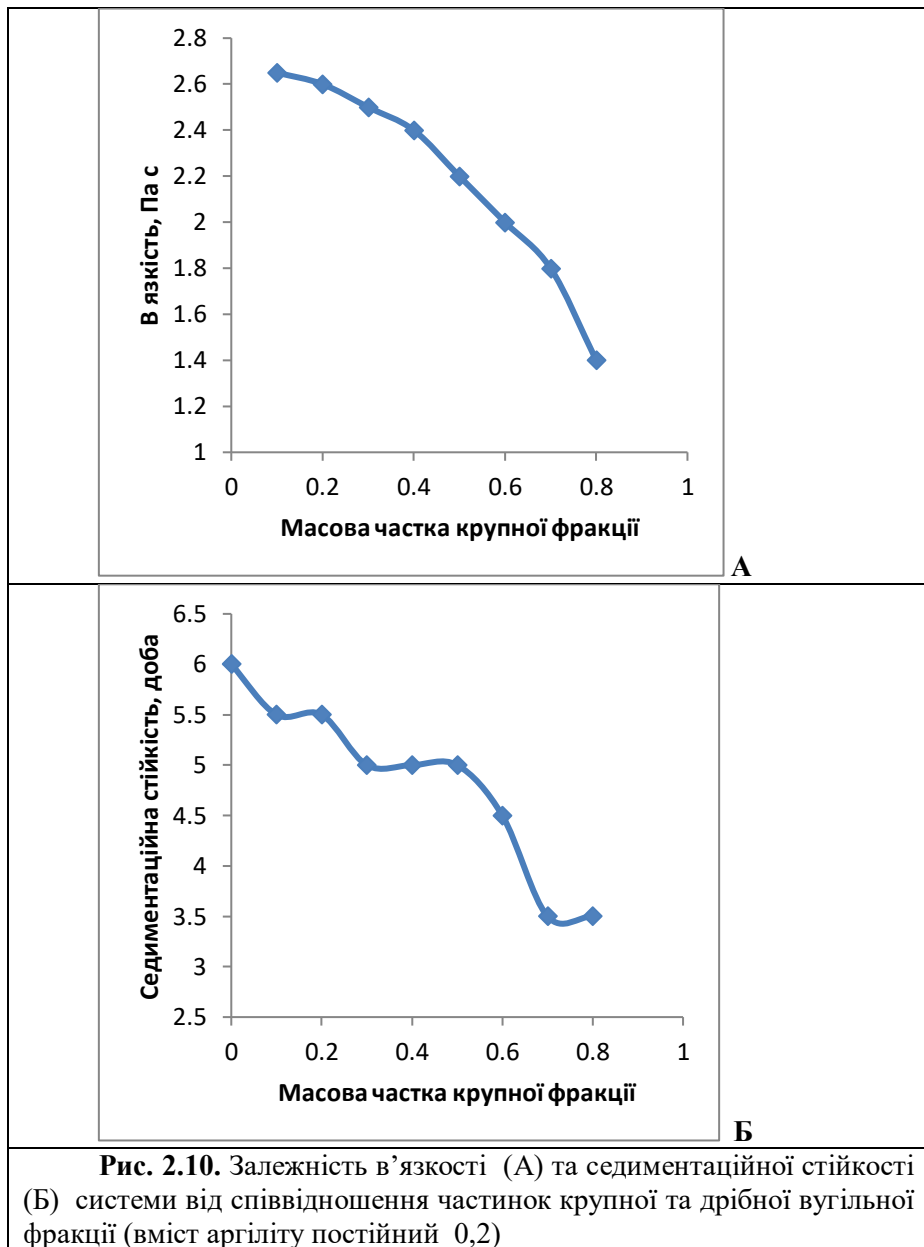
$$CC = -0,02 \cdot C + 3,36 \cdot \eta - 2,06 \quad R = 0,965 \quad (2.4)$$

$$CC = -1,56 \cdot C + 0,93 \cdot \eta + 3,36 \quad R = 0,919 \quad (2.5)$$

Коефіцієнти множинної кореляції $R = 0,965$ та $R = 0,919$ свідчать про високу лінійну залежність між вихідними і вхідними параметрами.

Нами проведено аналіз відповідності розрахованих значень експериментальним даним у діапазоні масової частки крупної фракції $0,4 \div 0,6$ (табл. 2.6, 2.7). Як видно з наведених даних, похибка не перевищує 5 %. Отже, проведений аналіз даних демонструє що рівняння (2.4, 2.5) можна застосовувати для прогнозування впливу співвідношення вмісту частинок дисперсної фази різної природи та розмірів на седиментаційну стійкість дисперсних систем за вказаних вище умов.





Таблиця 2.6

Розраховані значення седиментаційної стійкості дисперсної системи, яка містить крупну і дрібну вугільні фракції і аргіліт з масовою часткою 0,1

Вміст частинок крупної фракції (масова частка)	В'язкість (Па·с)	Седиментаційна стійкість (доба)	Похибка (%)
0,40	1,80	4,04	1,1
0,42	1,80	4,03	
0,44	1,79	4,02	
0,46	1,79	4,01	
0,48	1,79	4,00	
0,50	1,78	3,99	0,3
0,52	1,78	3,98	
0,54	1,78	3,97	
0,56	1,78	3,96	
0,58	1,77	3,95	
0,60	1,77	3,94	0,5

З наведених даних випливає, що зі зростанням масової частки мінеральної складової доцільно скорочувати час помелу, оскільки мінеральна складова не тільки відіграє роль стабілізатора дисперсних систем, але і супроводжується зростанням їх в'язкості.

Отже, показано, що фізико-хімічні властивості дисперсних систем, які містять частинки однакової природи, визначаються їх гранулометричним складом. Монодисперсні, незалежно від розміру частинок, менш стійкі і швидко розшаровуються. Полідисперсні мають більшу стійкість. Оптимальні характеристики у систем із співвідношенням між масами частинок крупної та дрібної фракцій в діапазоні 0,7 : 0,3 та 0,6 : 0,4. Характеристики дисперсних систем, які містять частинки різної природи (гідрофобні та гідрофільні), значно залежать від ступеня спорідненості поверхневих шарів частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища. Навіть за незначного вмісту частинок аргіліту у водному середовищі останні здатні стабілізувати вугільні суспензії.

Таблиця 2.7

Розраховані значення седиментаційної стійкості дисперсної системи, яка містить крупну і дрібну вугільні фракції і аргіліт з масовою часткою 0,2

Вміст частинок крупної фракції (масова частка)	В'язкість (Па·с)	Седиментаційна стійкість (доба)	Похибка (%)
0,40	2,40	4,97	0,2
0,42	2,36	4,90	
0,44	2,32	4,84	
0,46	2,28	4,77	
0,48	2,24	4,70	
0,50	2,20	4,63	2,3
0,52	2,16	4,56	
0,54	2,12	4,49	
0,56	2,08	4,42	
0,58	2,04	4,36	
0,60	2,00	4,29	4,5

Для запобігання різкому збільшенню в'язкості під час зростання масової частки мінеральної складової у вугіллі (зольна складова) доцільно скорочувати час помелу, позаяк мінеральна складова швидко диспергується і відіграє роль стабілізатора дисперсної системи. Встановлена наявність функціонального зв'язку між основними фізико-хімічними характеристиками вугільних суспензій (масова частка дисперсних частинок, в'язкість, седиментаційна стійкість). Зміна однієї характеристики супроводжується відповідною зміною інших. Для окремих випадків встановлена математична залежність між заданими параметрами.

2.4. Виготовлення екологічно прийнятних дисперсних палив на основі вугілля родовищ України

2.4.1. Вплив ступеня метаморфізму вихідної вугільної сировини на властивості екологічно прийнятних дисперсних вугільних палив

Як показав проведений аналіз, Україна має на своїй території значні поклади вугілля, причому в наявності вугілля всіх ступенів метаморфізму: від бурого – до антрациту. Вугілля різних родовищ дуже відрізняються за вмістом та природою мінеральної (зольної) складової. Отже, сировинна база для екологічно прийнятних дисперсних вугільних палив широка, що ускладнює розробку єдиної технологічної схеми їх виготовлення.

Проведені нами дослідження показали, що властивості створюваних дисперсних палив визначаються ступенем метаморфізму вихідної вугільної сировини. При цьому є загальні для всіх марок вугілля закономірності. Так, фізико-хімічні властивості дисперсних систем, створених на вугіллі всіх ступенів метаморфізму за одностадійною схемою кращі ніж за двостадійною (табл. 2.8). Це дало змогу рекомендувати технологічну схему їх виготовлення, яку узагальнено можна зобразити у такому вигляді (рис. 2.11).

Максимально досяжна концентрація твердих частинок у дисперсних паливах зростає пропорційно зі ступенем метаморфізму. Для бурого вугілля у водному дисперсійному середовищі вона дорівнює 33–35 % (мас.), вугілля марок «Г» і «Д» 59÷64 % (мас.), антрациту 67÷70 % (мас.). За менших концентрацій стійка структура у дисперсній системі не утворюється і відбувається її швидка руйнація та розшарування. Верхня межа вмісту дисперсної фази обмежується значеннями в'язкості системи. Для подачі палива на пальник в'язкість не повинна перевищувати 2 Па·с.

Таблиця 2.8

Порівняльний аналіз фізико-хімічних властивостей зразків дисперсного вугільного палива, створених за одно- та двостадійними схемами

Марка вугілля	C _{л.ф.} , % (мас.)	В'язкість, Па · с		Седиментаційна стійкість, доба	
		одностадійний помел	двостадійний помел	одностадійний помел	двостадійний помел
вугілля марки «Г» ДХК «Донвугілля»	63	1,68	1,85	12,5	10,0
вугілля марки «Г» ДХК «Львіввугілля»		1,70	1,90	14,0	12,5
вугілля марки «Г» ДХК «Донвугілля»		1,86	2,05	15,5	14,0
антрациту марки «А» ДХК «Донбасантрацит»		1,55	1,65	6,5	5,0

Проведені нами дослідження показали, що найсприятливій для максимально щільної упаковки частинок твердої фази в одиниці об'єму – бімодальний характер розподілу за розмірами з певним співвідношенням крупної (100÷250 мкм, до 60 % (мас.)) і дрібної (<40 мкм, до 40 % (мас.)) фракцій. Максимальний розмір частинок крупної фракції не більше як 250 мкм, що зумовлено як вимогами седиментаційної стійкості, так і обмеженнями, пов'язаними з діаметром форсунок пальника.

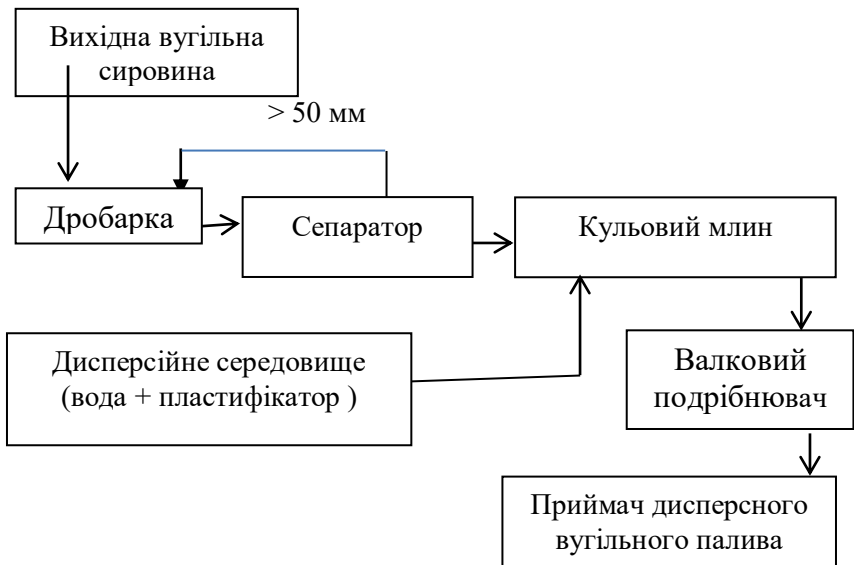


Рис. 2.11. Загальна схема виробництва вугільного дисперсного палива на основі вугілля вугільних родовищ України

Для забезпечення необхідних реологічних властивостей до складу вугільних суспензій необхідно вводити хімічні добавки. Встановлено, що найефективніші є аніонні ПАВ. Для практичного використання рекомендовано похідні лігносульфонатів. Концентрація пластифікатора також залежить від ступеня метаморфізму вугільної сировини. Мінімальна досяжна в'язкість для водовугільних систем фіксується при концентраціях 0,9 % (від маси дисперсної фази) для бурого вугілля; 1,0 – 1,1 % – для вугілля марок «Г» і «Д»; 1,8 – 2 % – для антрациту. Це зумовлено зменшенням (у міру зростання ступеня метаморфізму) вмісту у вугільній сировині гумінових речовин, здатних до переходу у дисперсійне середовище. Пластифікатор доцільно вводити до дисперсійного середовища безпосередньо перед проведенням помелу. Найраціональнішим шляхом виготовлення екологічно прийняттого водовугільного палива є проведення мокрого помелу.

Нами створені водовугільні дисперсні палива на основі вугілля родовищ України різного ступеня метаморфізму, характеристики яких наведені у таблиці 3.9.

Таблиця 2.9
Фізико-хімічні властивості водовугільних суспензій, створених на основі вугілля родовищ України

Вугільна сировина	Концентрація дисперсної фази, %, (мас)	Седиментаційна стійкість, доба	В'язкість, Па с	Теплотворна здатність, кДж/кг
вугілля марки «Г» ДХК «Дон вугілля»	55	0,1	1,30	18250
	57	0,2	1,35	18450
	59	6,5	1,40	18650
	61	9,0	1,50	18800
	63	12,5	1,68	18950
	65	14,0	1,87	19200
вугілля марки «Т» ДХК «Дон вугілля»	55	0,2	1,42	16200
	57	0,3	1,45	16450
	59	8,0	1,50	16700
	61	10,5	1,60	16950
	63	14,5	1,76	17150
	65	16,0	1,95	17500
антрацит «А» ДХК «Донбасантрацит»	55	0,1	1,2	16350
	57	0,2	1,25	16900
	59	3,0	1,30	17200
	61	5,5	1,40	17700
	63	6,5	1,55	17900
	65	7,0	1,70	18400
буре вугілля «Б», (ДХК) «Олександріявугілля»	25	0,3	1,40	8800
	27	0,5	1,45	9000
	29	3,5	1,55	9500
	31	6,5	1,70	10150
	33	8,0	1,85	10400
	35	9,5	2,05	11200

Встановлено, що за своїми фізико-хімічними характеристиками створені суспензії можна використовувати як паливо. Водночас показано, що до безпосереднього спалювання у котлоагрегатах без постійного підсвічування іншими енергоносіями придатні ВВВС на основі вугілля з виходом летких речовин не менше 35 ÷ 40 % (вугілля «Г», «Д»). Одержані результати підтверджені під час проведення дослідних випробувань із виготовлення та спалювання водовугільного палива на основі технічної води, стічних вод хімічних виробництв з використанням вугілля родовищ України та відходів переробки вугілля.

Встановлено, що седиментаційна стійкість та в'язкість водовугільних суспензій зі зростанням ступеня метаморфізму вугільної сировини поступово зменшуються, що є наслідком їх більшої густини, твердості та однорідності поверхні. Це зумовлює певну специфіку процесів створення екологічно прийнятної дисперсного вугільного палива на основі вугілля різного ступеня метаморфізму.

2.4.2. Створення та регулювання властивостями водовугільних суспензій на основі вугілля високого ступеня метаморфізму

Проведений аналіз властивостей водних дисперсних палив показав, що доцільне створення на основі вугілля високого ступеня метаморфізму. Створені водні дисперсні системи на основі бурого вугілля концентрацією ~ 35 % характеризуються малою теплотворною здатністю і непридатні для горіння. В даному разі їх можна розглядати лише як напрям транспортування бурого вугілля. Перед його застосуванням як енергоносія необхідно провести попереднє зневоднення.

Дисперсні системи на основі вугілля високого ступеня метаморфізму можна використовувати як самостійне (на основі вугілля марок «Г» і «Д») або як допоміжне паливо (вугілля марок «Т», антрацит). Зручною моделлю для дослідження процесів, які відбуваються у водних дисперсних системах на основі вугілля високого ступеня метаморфізму є суспензії антрациту.

Антрацит – цінна енергетична сировина, яку широко застосовують для одержання теплової енергії. Перспективний напрямок підвищення рівня екологічної безпеки його використання, при збереженні високих експлуатаційних та технологічних характеристик, – створення на його основі ВВС, придатних для безпосереднього спалювання як основного або допоміжного палива. Високий ступінь метаморфізму зумовлює стійкість частинок антрациту до впливу дисперсійного середовища, що дає змогу з певними обмеженнями перенести дані, отримані на модельних системах на висококонцентровані суспензії на його основі. Малий уміст летких речовин в антрациті, більша густина порівняно з іншими марками вугілля зумовлює специфіку технологічного процесу виготовлення та спалювання вугільних суспензій на основі антрациту.

Для визначення оптимальної концентрації пластифікатора ЛСУ (сіль лігносульфонової кислоти як самостійно, так і спільно із лугом у співвідношенні 3 : 1) проводили серії експериментів для виявлення впливу вмісту добавки на в'язкість і седиментаційну стійкість суспензій. Були обрані суспензії з концентрацією дисперсної фази 65 % (мас.). Встановлено, що оптимальні значення концентрації ЛСУ дорівнюють $1,7 \div 1,8$ % від маси твердої фази. За такого вмісту добавки системи мають задовільну в'язкість (до 2 Па·с, що дає змогу подавати суспензію на пальник трубами) та седиментаційну стійкість (до 3 діб, що унеможливує їх використання як енергоносія за умов створення безпосередньо на підприємстві) (рис. 2.12). Оптимальні фізико-хімічні властивості водовугільних суспензій на основі антрациту досягаються за більших концентрацій пластифікатора, ніж у системах, створених із використанням інших марок вугілля (вугілля марок «Д», «Г», «Т»). Це зумовлено меншим вимиванням із антрацитів у лужному середовищі гумінових речовин, що було підтверджено проведенням прямих вимірювань. У дисперсних системах на основі антрациту структуроутворювальними агентами є лише молекули лігносульфонатів.

Специфіка дії лігносульфонатів у таких системах полягає у тому, що їх молекули утворюють на поверхні частинок вугілля насичений адсорбційний моношар в області малих концентрацій (рис. 2.13). Ізотерма адсорбції відповідає рівнянню Ленгмюра. Зміна властивостей висококонцентрованих суспензій під час збільшення концентрації пластифікатора викликана утворенням у об'ємі

просторової коагуляційної структури, тобто зміною характеристик дисперсійного середовища.

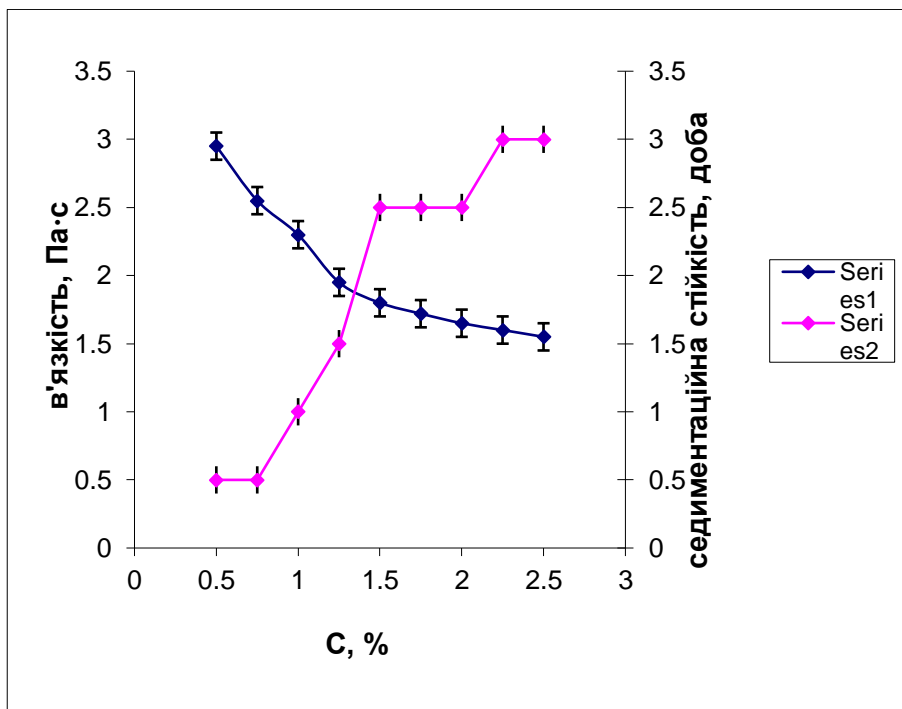


Рис. 2.12. Залежність в'язкості (1) та седиментаційної стійкості (2) водовугільної суспензії на основі антрациту ($C_{TB} = 65\%$) від концентрації пластифікатора (ЛСУ)

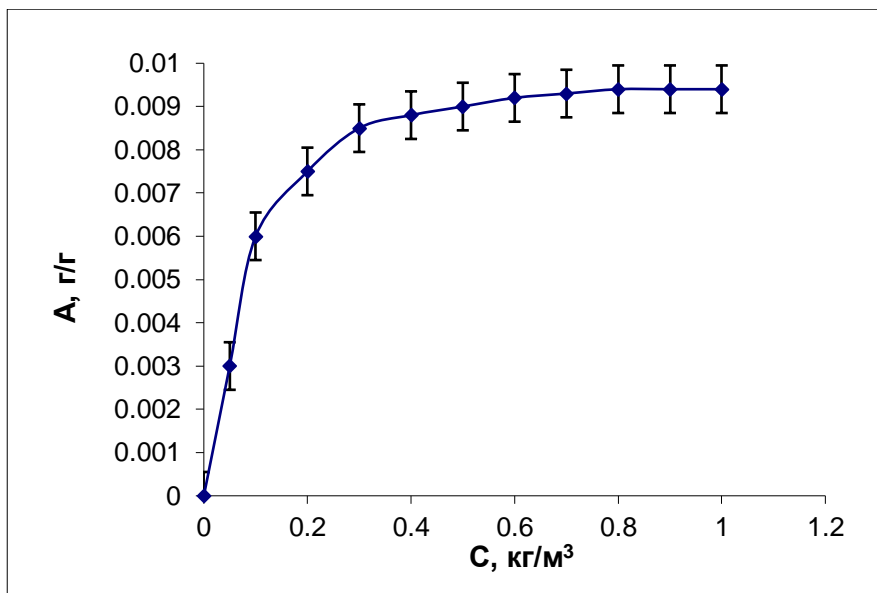


Рис. 2.13. Ізотерма адсорбції пластифікатора ЛСУ на поверхні антрациту

Для визначення діапазону концентрацій, у якому створені системи мають фізико-хімічні властивості, які дають змогу використовувати їх як паливо, нами були виготовлені суспензії з різною концентрацією дисперсної фази. Важливий показник, для визначення можливості застосування суспензій – їх седиментаційна стійкість. Цілеспрямовано змінювати седиментаційну стійкість вугільних суспензій можна обґрунтованим добром регульованих параметрів, які характеризують: природу дисперсійного середовища і дисперсної фази, розміри частинок та концентрацію дисперсної фази, температуру тощо. На практиці доцільно обирати такі регульовані параметри, які легко змінювати. Якщо природа дисперсійного середовища і частинок дисперсної фази, а також їх розміри і температура постійні, то седиментаційна стійкість дуже залежить від концентрації дисперсної фази.

Для моделювання впливу вмісту дисперсної фази на седиментаційну стійкість суспензії використано такі параметри:

- вхідна регульована змінна величина (C) – вміст дисперсної фази в частках (% мас.) від загальної маси системи;
- вхідна нерегульована змінна величина (η) – в'язкість ефективна (Па·с);
- вихідна змінна величина (CC) – седиментаційна стійкість суспензії (доба).

Експериментальні дані дослідження впливу вмісту дисперсної фази на величину в'язкості і седиментаційної стійкості подано у табл. 2.10.

Аналіз свідчить про існування функціональних залежностей між обраними параметрами, які можна описати за допомогою рівнянь.

Під час створення суспензій важливе питання оцінювання інтегрального впливу регульованих і нерегульованих параметрів на величину седиментаційної стійкості системи «вода – антрацит». Для цього використано можливості множинного регресійного аналізу.

Таблиця 2.10

Значення вмісту дисперсної фази (C), ефективної в'язкості (η) і седиментаційної стійкості (CC) системи «вода – антрацит»

Вміст дисперсної фази, % (мас)	Ефективна в'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
62,0	1,06	0,25
63,1	1,10	0,50
64,1	1,25	1,00
65,2	1,75	1,50
66,5	2,10	1,50
67,8	2,95	2,50

Спочатку ми розраховували коефіцієнти рівняння першого порядку:

$$CC = 0,449 \cdot \eta + 0,219 \cdot C - 13,8 \quad (2.6)$$

Коефіцієнт множинної кореляції $R = 0,959$ підтверджує лінійну залежність між вихідним і вхідними параметрами.

Також розраховували коефіцієнти нелінійного рівняння залежності седиментаційної стійкості від η і C:

$$CC = -26,329 \cdot C^2 + 3,994 \cdot \eta^2 - 2,388 \cdot C \cdot \eta + 0,232 \cdot C + 143,137 \cdot \eta + 740,812 \quad (2.7)$$

Через те, що коефіцієнт множинної кореляції рівняння (3.7) $R = 0,732$ менший, ніж для рівняння (3.6), для подальших розрахунків використовували рівняння 3.6.

Результати використання рівняння 2.6 для перевірки узгодження результатів моделювання впливу концентрації дисперсної фази на значення седиментаційної стійкості, визначеними експериментально, подано у табл. 2.11, 2.12 і на рис. 2.13.

Таблиця 2.11

Розраховані значення седиментаційної стійкості, динамічної в'язкості дисперсної системи «вода – антрацит»

Вміст дисперсної фази з кроком 0,1 %	В'язкість з кроком 0,0035 Па·с	Прогнозований результат седиментаційної стійкості
62,0	1,06	0,31
62,1	1,06	0,33
62,2	1,07	0,36
62,3	1,07	0,38
62,4	1,07	0,40
62,5	1,08	0,43
62,6	1,08	0,45
62,7	1,08	0,47
62,8	1,09	0,50
62,9	1,09	0,52
63,0	1,10	0,54
63,1	1,10	0,57

Отже, аналіз даних у таблицях 2.12, 2.13 показує, що рівняння (2.1) можна застосовувати для прогнозування впливу концентрації дисперсної фази на седиментаційну стійкість системи «вода – антрацит» за вказаних вище умов.

Дані експериментальних досліджень, як і математичного моделювання свідчать, що збільшення концентрації дисперсної фази супроводжується збільшенням в'язкості дисперсних систем. Критична

концентрація твердої фази суспензії, за якої починає різко збільшуватися її в'язкість (рис. 2.14), перебуває у діапазоні 65 ÷ 67 % (мас.). Седиментаційна стійкість дисперсних систем змінюється пропорційно збільшенню концентрації дисперсної фази, ймовірно, через досягнення щільнішої упаковки частинок у системі.

Таблиця 2.12

Експериментальні та прогнозовані значення седиментаційної стійкості дисперсної системи «вода – антрацит» за різного вмісту дисперсної фази

Вміст дисперсної фази, (% мас.)	В'язкість Па·с	Седиментаційна стійкість, доба (експериментальні значення)	Седиментаційна стійкість, доба (прогнозований результат)	Різниця між експериментальними і прогнозованими значеннями
62,0	1,06	0,25	0,31	– 0,06
63,1	1,10	0,50	0,57	– 0,07
64,1	1,25	1,00	0,86	+ 0,14
65,2	1,75	1,50	1,32	+ 0,18
66,5	2,10	1,50	1,76	– 0,26
67,8	2,95	2,50	2,43	+ 0,07

Незважаючи на відносно велику в'язкість вугільних суспензій із концентрацією дисперсної фази 64 ÷ 66 % (мас.), створені системи мають малу седиментаційну стійкість, що значно зменшує тривалість їх можливого зберігання. Тобто такі системи необхідно створювати безпосередньо перед спалюванням на тепло- чи енергогенеруючих підприємствах. Така схема реалізована в Китаї, час зберігання суспензійного палива менше однієї години. В умовах, коли потужні теплові електростанції мають ділянку підготовки та помелу вихідного вугілля, можливе проведення їх модернізації для виробництва на них вугільних суспензій. Перспективний напрям підвищення

седиментаційної стійкості вугільних суспензій на основі антрациту – створення композиційних сумішей із використанням вугілля іншого ступеня метаморфізму або проведення під час зберігання вібраційної обробки створених паливних сумішей.

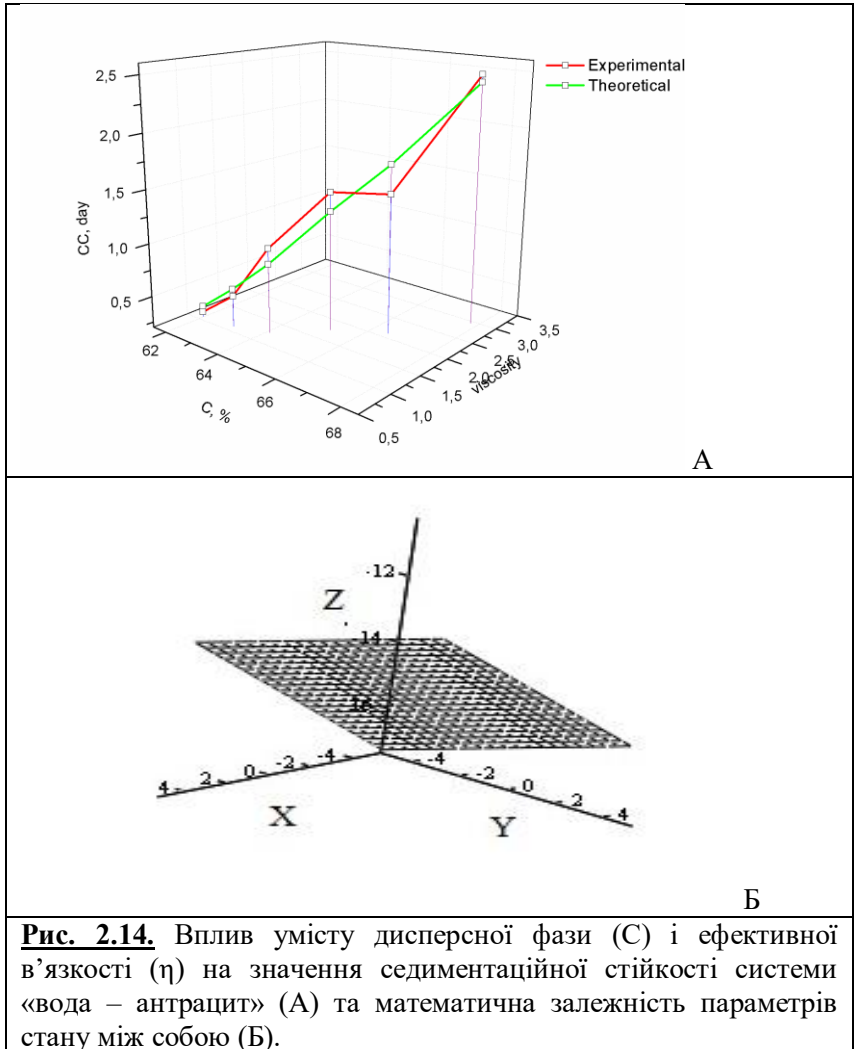


Рис. 2.14. Вплив умісту дисперсної фази (C) і ефективної в'язкості (η) на значення седиментаційної стійкості системи «вода – антрацит» (А) та математична залежність параметрів стану між собою (Б).

2.4.3. Напрями підвищення стійкості водовугільних систем

2.4.3.1. Проведення спільного помелу вугілля високого та низького ступеня метаморфізму

Для збільшення седиментаційної стійкості нами запропоновано проводити помел суміші бурого вугілля та антрациту. Буре вугілля має пористу структуру, відносно малу густину та легко диспергується. Все це допомагає навіть за незначного вмісту останнього утворити в дисперсній системі просторову структуру, яка буде запобігати швидкому розшаруванню дисперсних систем на основі антрациту. Частинки антрациту або беруть участь у формуванні структури, або фіксуються у міжструктурному просторі, і на певний час система набуває стійкості. Враховуючи велику гігроскопічність бурого вугілля, а також його здатність збільшувати в'язкість суспензій, на кожен відсоток бурого вугілля, яке вводили до суспензії, концентрацію антрациту зменшували на 2 %. Вихідна концентрація твердої фази у суспензії дорівнювала 65 % (мас.), за якої досягаються оптимальні характеристики (табл. 2.10).

Введення до дисперсної системи бурого вугілля дає змогу значно збільшити її седиментаційну стійкість (табл. 2.13). Оптимальні характеристики, а саме велику седиментаційну стійкість та відносно малу в'язкість має система із вмістом антрациту 50 % та бурого вугілля 7,5 %.

Таблиця 2.13

Значення вмісту дисперсної фази (С), ефективної в'язкості (η) і седиментаційної стійкості (СС) системи «вода – антрацит – буре вугілля»

Вміст антрациту, %, мас.	Вміст бурого вугілля, %, мас.	В'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
60	2,5	1,30	4,0
55	5,0	1,45	4,5
50	7,5	1,56	5,0
45	10,0	1,78	5,0

Аналіз даних (табл. 2.13) свідчить про зміну характеру функціональних залежностей між обраними параметрами. Проведений математичний аналіз виявив, що інтеграційна залежність

седиментаційної стійкості системи «вода – антрацит – буре вугілля» від концентрації бурого вугілля і в'язкості з високим ступенем достовірності ($R = 0,988$) описується рівнянням першого порядку:

$$CC = -5,32 \cdot \eta + 0,47 \cdot C + 9,79, \quad R^2 = 0,988 \quad (2.8)$$

Враховуючи високий ступінь достовірності рівняння (3.8), а також те, що система «вода – антрацит» добре описується рівнянням першого порядку, можливість застосування рівнянь інших порядків не розглядалася.

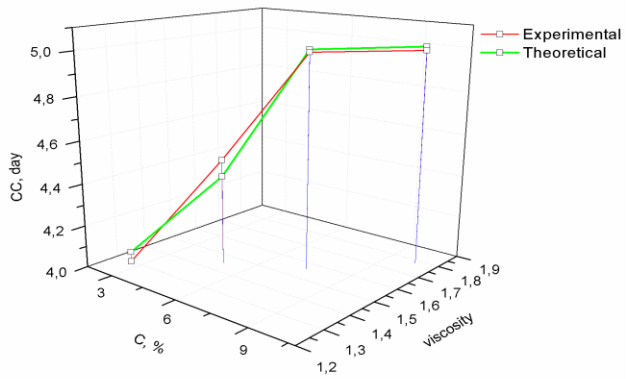
Визначені за допомогою рівняння (3.8) значення седиментаційної стійкості, а також узгодження результатів моделювання впливу концентрації дисперсної фази на значення седиментаційної стійкості з визначеними експериментально подано у табл. 2.12, 2.13 і на рис. 2.15.

Аналіз даних табл. 2.14 показує, що рівняння (2.8) можна застосовувати для прогнозування впливу концентрації дисперсної фази на седиментаційну стійкість системи «вода – антрацит – буре вугілля» за вказаних вище умов.

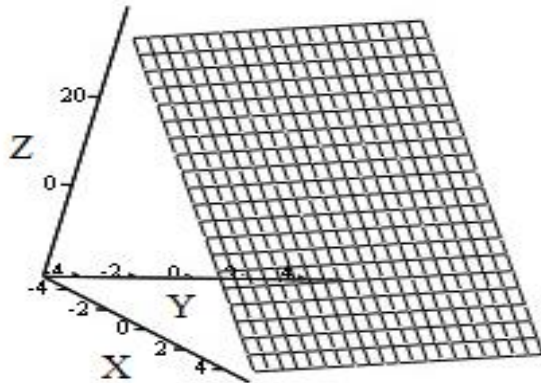
Таблиця 2.14

Розраховані значення седиментаційної стійкості для заданих значень вмісту бурого вугілля та динамічної в'язкості в системі «вода – антрацит – буре вугілля»

Концентрація з кроком 0,25 %, мас.	В'язкість з кроком 0,015 Па·с	Прогнозований результат седиментаційної стійкості, доба
2,50	1,30	4,05
2,75	1,32	4,08
3,00	1,33	5,88
3,25	1,35	4,16
3,50	1,36	6,11
3,75	1,38	4,24
4,00	1,39	4,27
4,25	1,40	4,31
4,50	1,42	4,35
4,75	1,44	4,39
5,00	1,45	4,42



А



Б

Рис. 2.15. Вплив вмісту бурого вугілля (С) і ефективної в'язкості (η) на значення седиментаційної стійкості системи «вода – антрацит – буре вугілля» (А) та математична залежність параметрів стану між собою (Б)

Отже, експериментально визначено умови виготовлення водовугільних суспензій на основі антрациту (час помелу, концентрація пластифікатора, склад і вміст дисперсної фази). Встановлено, що концентровані водовугільні суспензії на основі антрациту мають малу седиментаційну стійкість, що значно обмежує використання таких систем у промисловості. Введення до водовугільних суспензій на основі антрациту бурого вугілля допомагає значно збільшити їх седиментаційну стійкість. За співвідношення між масовими концентраціями антрациту та бурого вугілля у суспензії 6,5 : 1,0 системи зберігають задовільну в'язкість і седиментаційну стійкість, що дає змогу перекачувати їх трубами. Нами запропонована технологічна схема створення палива на основі антрациту та бурого вугілля (рис. 2.16).

Різницю між результатами моделювання і експериментальними вимірюваннями відображено у табл. 2.15.

Таблиця 2.15

Експериментальні та прогнозовані значення седиментаційної стійкості системи «вода – антрацит – буре вугілля» за різного вмісту бурого вугілля

Концентрація, (% мас.)	В'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба (експериментальні значення)	Седиментаційна стійкість, доба (прогнозований результат)	Різниця між експериментальними і прогнозованими значеннями
2,5	1,30	4,0	4,05	+ 0,050
5,0	1,45	4,5	4,42	- 0,080
7,5	1,56	5,0	4,82	- 0,018
10,0	1,78	5,0	5,18	+ 0,018

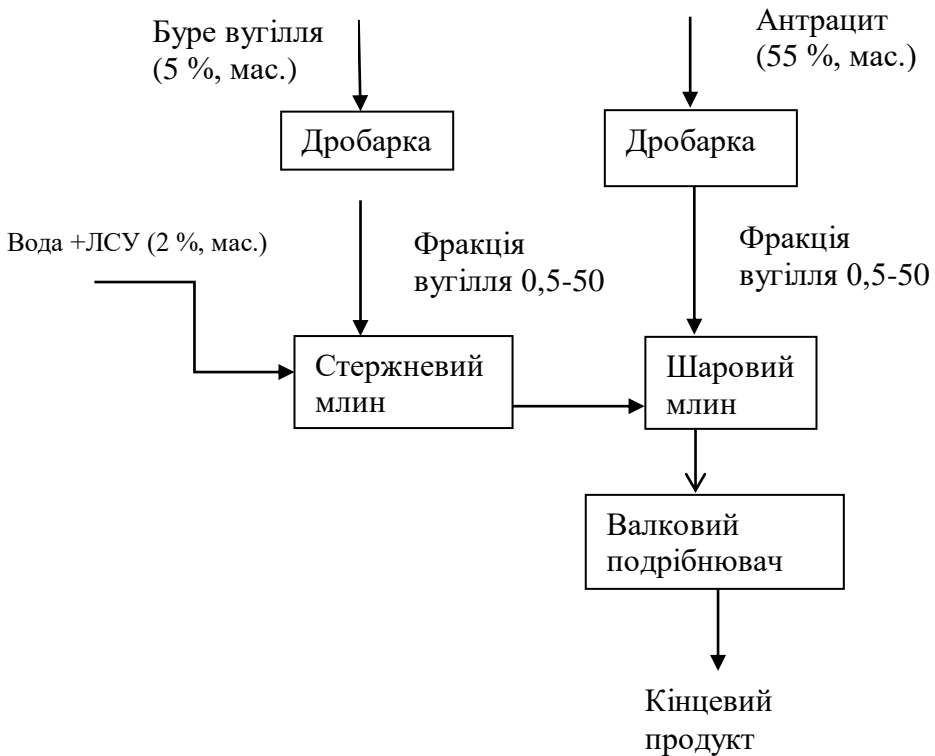


Рис. 2.16. Технологічна схема створення водовугільного палива на основі антрациту та бурого вугілля

Вихідні буре вугілля та антрацит кількістю 5 % (мас.) та 50 % (мас.) відповідно від розрахункової маси паливної суміші подаємо на подрібнення для переведення вихідної сировини у стан, придатний для проведення помелу (розмір частинок в межах 0,5 ÷ 50 мм). Подрібнене буре вугілля подаємо до стержневого млина і проводимо мокрий помел. Кількість води разом із добавкою пластифікатора становить 35 % (мас.) від розрахункової маси паливної суміші. Час помелу визначали експериментально. Критерієм закінчення помелу була відсутність частинок розміром понад 300 мкм і вміст частинок

більше 250 мкм менший за 0,1 % (мас.). Такий ступінь подрібнення бурого вугілля досягався за 25 хвилин для 75 обертів корпусу млина за хвилину. Створену суспензію перекачуємо у кульовий млин, куди вносимо подрібнений антрацит. Другу стадію помелу також проводимо до повного зникнення частинок розміром 300 мкм і вмісту частинок понад 250 мкм меншого за 0,1 % (мас.). Для 75 обертів корпусу млина за хвилину друга стадія триває 50÷55 хвилин. Для запобігання потраплянню на пальник частинок більшого розміру, що може призвести до закупорювання форсунок, суміш пропускаємо через валковий подрібнювач з відстанню між барабанами 0,2 мм. Створена паливна суміш має в'язкість ~ 1,45 Па·с та седиментаційну стійкість ~ 5 діб.

Проведені нами дослідження фізико-хімічних властивостей висококонцентрованих водовугільних систем на основі антрациту та бурого вугілля показали можливість їх застосування для одержання теплової енергії. Експлуатаційні характеристики водовугільних систем (табл. 2.16) підтверджують можливість їх застосування як палива. За теплотворною здатністю, ступенем вигорання паливної складової створене водовугільне паливо перевищує показники спалювання антрациту у твердому стані. Також зменшуються питомі викиди основних забруднюючих речовин (летка зола, оксиди сульфуру та нітрогену). Недолік паливної суміші розробленого складу – велика температура спалаху (~ 450 °С), що значно звужує можливість її самостійного застосування. Доцільне її використання як допоміжного палива. Але навіть переведення половини пальників на таку паливну суміш допоможе скоротити об'єми споживання первинних енергоносіїв (природного газу, мазуту) на 40÷50 %. Проведені випробування на пілотній установці підтвердили можливість використання висококонцентрованих суспензій антрациту як водовугільного палива.

Зольна складова під час спалювання водовугільних суспензій утворює агрегати розміром 0,5 ÷ 2 мм. Отже, кількість легкої золи пропорційно зменшується порівняно зі спалюванням вугілля у твердому вигляді.

Таблиця 2.16

Характеристики вугільних суспензій на основі антрациту та бурого вугілля

Склад палива	Теплотворна здатність, кДж/кг	Температура спалаху, °С	Ступінь вигорання паливної складової, %, мас.	Концентрація у викидах	
				SO ₂ , мг/м ³	NO _x , мг/м ³
A(55 %) + БВ(5 %)	20500	450	99,2	16,3	10,2
A(50 %) + БВ(7,5 %)	20200	440	99,3	14,7	9,5
A(45 %) + БВ(10 %)	20100	425	99,2	13,4	9,5

2.4.3.2. Вібраційна обробка дисперсних вугільних палив

Один з головних факторів, які обмежують широке застосування суспензійного вугільного палива є його здатність до розшарування під час тривалого зберігання. Крім того, під час зберігання палива у статичних умовах відбувається поступове збільшення в'язкості суспензій. Це зумовило необхідність проведення досліджень, спрямованих на поліпшення експлуатаційних характеристик створеного палива. З літературних джерел відомо, що вібраційна обробка дає змогу збільшити седиментаційну стійкість дисперсних систем та запобігає швидкому зростанню їх в'язкості. Враховуючи ці засади, нами запропоновано проводити вібраційну обробку створеного вугільного палива. Робота практично всіх потужних агрегатів супроводжується вібраціями, тому можна без застосування додаткового обладнання проводити на підприємствах – потенційних споживачах вугільного суспензійного палива його вібраційну обробку.

Вібраційну обробку суспензійного вугільного палива проводили на вібраційному столі зі змінною частотою коливань 20,30,40 обертів за хвилину та амплітудою коливань $1,5 \cdot 10^{-2}$ м.

Проведені попередні дослідження показали, що оптимальні характеристики мають водовугільні системи на основі антрациту із концентрацією 65 % (мас.), на основі антрациту і бурого вугілля – 60 % і 2,5 % (мас.) відповідно, на основі вугілля марки «Т» – 67 % (мас.). Для досліджень ми створювали водовугільні суспензії вказаного

складу. Фізико-хімічні характеристики цих систем наведені в табл. 2.17.

Таблиця 2.17

Фізико-хімічні властивості водовугільних систем

Склад суспензії	Концентрація дисперсної фази, %, мас.	Ефективна в'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
Антрацит	65	1,45	1,5
Антрацит + Буре вугілля	60 2,5	1,30	4,0
Вугілля марки «Г»	67	1,25	15,5

Як видно із наведених даних (табл. 2.14), седиментаційна стійкість створених дисперсних систем, визначена як час, який минає до її розшарування, у сформованих системах залишається малою, що значно звужує спектр їх використання як палива. При зберіганні суспензій відбувається збільшення їх в'язкості, що не бажано. Седиментаційна стійкість суспензій зростає зі збільшенням концентрації дисперсної фази та часом помелу за рахунок досягнення щільнішої упаковки частинок у системі.

Як показали проведені нами дослідження, вібраційна обробка водовугільних суспензій на основі антрациту у всіх випадках сприяє запобіганню збільшенню в'язкості дисперсних систем (рис. 2.17). Це пояснюється тим, що під час зберігання у статичних умовах у концентрованих суспензіях, через контактну взаємодію, утворюються нові зв'язки між структурними одиницями системи. Це супроводжується збільшенням енергії взаємодії та внутрішнього тертя. Руйнація такої системи, як правило, призводить до незворотних змін і втрати седиментаційної стійкості. Після вібраційної обробки у дисперсній системі утворюється динамічна структура, і в рівноважних умовах кількість розірваних, внаслідок руху частинок, зв'язків дорівнює кількості утворених.

На в'язкість водовугільних суспензій антрациту, стабілізованих бурим вугіллям, вібраційна обробка впливає менше (рис. 2.18), але характер впливу не змінюється. Імовірно це пов'язано з тим, що частинки бурого вугілля, розташовуючись між частинками антрациту,

зменшують вплив вібраційних пульсацій на інтенсивність взаємодії між частинками. Структурні одиниці такої системи взаємно екрануються (між частинками антрациту розташовані частинки бурого вугілля та навпаки), що робить її стійкішою, і це підтверджується більшою седиментаційною стійкістю. Без вібраційної обробки в'язкість таких систем під час зберігання збільшується менше, в порівнянні із суспензіями на основі антрациту.

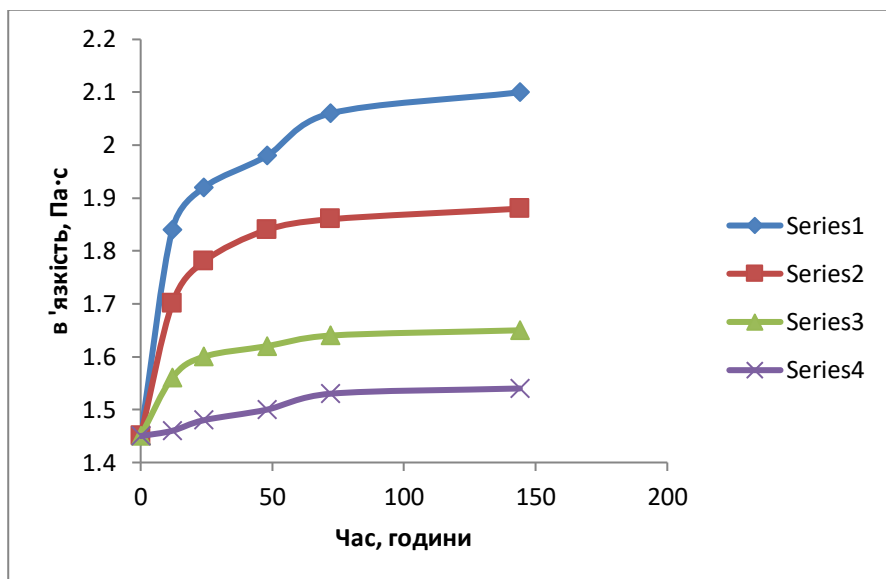


Рис. 2.17. Залежність в'язкості водовугільних суспензій на основі антрациту від часу зберігання: 1 – без вібраційної обробки; 2 – швидкість обертання 20 обертів за хвилину; 3 – 30 обертів за хвилину; 4 – 40 обертів за хвилину.

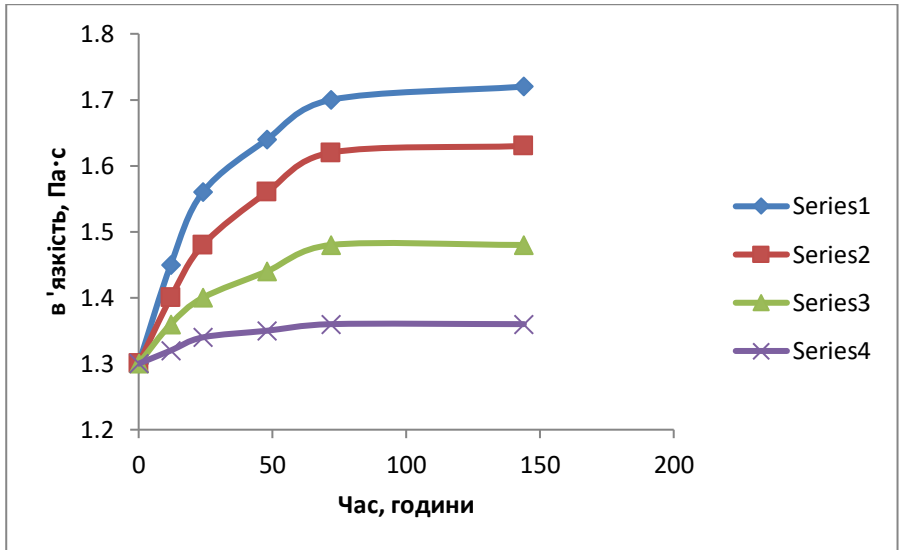


Рис. 2.18. Залежність в'язкості водовугільних суспензій на основі антрациту, стабілізованих бурим вугіллям, від часу зберігання: 1 – без вібраційної обробки; 2 – швидкість обертання 20 обертів за хвилину; 3 – 30 обертів за хвилину; 4 – 40 обертів за хвилину.

Встановлено, що характер впливу вібраційної обробки на в'язкість водовугільних суспензій на основі вугілля марки «Т» (рис. 2.19) не змінюється, але ступінь впливу значно відрізняється. Це зумовлено меншою густиною частинок дисперсної фази і, як наслідок, меншою амплітудою їх коливань. Такі системи седиментаційно стійкіші, і, за рахунок меншої маси частинок дисперсної фази, легше відновлюють властивості у разі руйнування структури.

Вібраційна обробка не завжди призводить до збільшення седиментаційної стійкості досліджуваних дисперсних систем (рис. 2.20). У системах на основі антрациту збільшення інтенсивності вібраційної обробки з 30 до 40 обертів за хвилину супроводжується зменшенням седиментаційної стійкості. Це зумовлено тим, що під час інтенсивних коливань важкі частинки антрациту можуть різко відхилятися, руйнуючи тим самим структуру дисперсної системи. Але загалом вібраційна обробка сприяє збільшенню седиментаційної стійкості водовугільних систем.

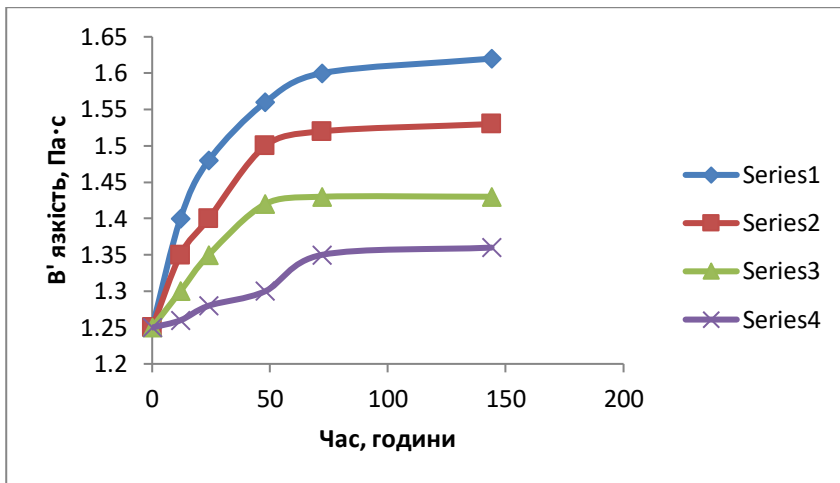


Рис. 2.19. Залежність в'язкості водовугільних суспензій на основі вугілля марки «Т» від часу зберігання: 1 – без вібраційної обробки; 2 – швидкість обертання 20 обертів за хвилину; 3 – 30 обертів за хвилину; 4 – 40 обертів за хвилину

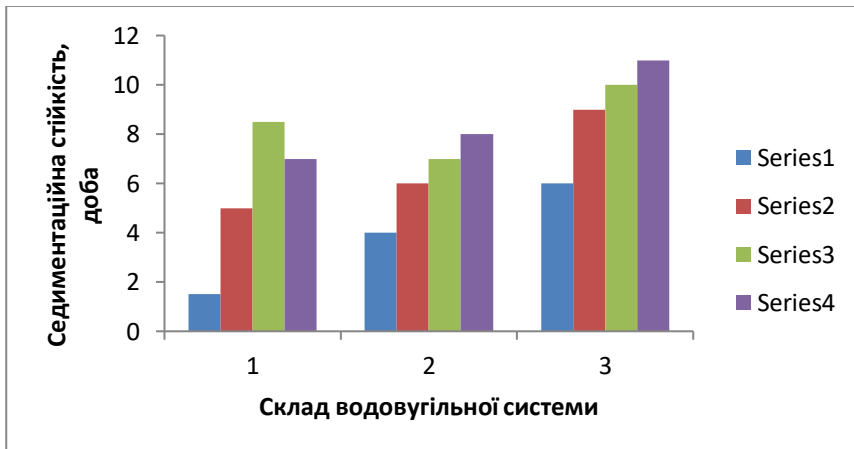


Рис. 2.20. Залежність седиментаційної стійкості водовугільних суспензій: 1 – на основі антрациту; 2 – на основі антрациту, стабілізовані бурим вугіллям; 3 – на основі вугілля марки «Т» для: 1 – без вібраційної обробки; 2 – швидкість обертання 20 обертів за хвилину; 3 – 30 обертів за хвилину; 4 – 40 обертів за хвилину

Отже, проведення вібраційної обробки суспензійного вугільного палива із використанням як дисперсійного середовища технічної води допомагає запобігти збільшенню їх в'язкості. Характер впливу вібраційної обробки вугільних суспензій не залежить від природи частинок дисперсної фази. Показано, що не завжди вібраційна обробка зумовлює збільшення седиментаційної стійкості досліджуваних дисперсних систем. У системах на основі антрациту збільшення інтенсивності вібраційної обробки з 30 до 40 обертів за хвилину супроводжується зменшенням седиментаційної стійкості, що призводить до руйнації структур дисперсної системи.

2.5. Способи підвищення рівня екологічної безпеки з використанням дисперсних вугільних палив на основі високосірчистого вугілля

Україна має значні запаси вугілля, яке не видобувається, незважаючи на сприятливі геологічні умови, у зв'язку зі високим вмістом у ньому сполук сульфуру. Вважається, що у середньому вміст сірки у вугіллі не перевищує $1,0 \div 1,5$ % (мас.). Проте чимало родовищ містять значні запаси вугілля із вмістом сірки від 7 до 10 % (мас.). В Україні постійно збільшується кількість вторинних енергоносіїв (відходи вуглезбагачувальних фабрик), які також характеризуються підвищеним умістом сірки. Пряме спалювання високосірчистих твердих енергоносіїв, зокрема на теплоелектростанціях, відбувається з масовими викидами сульфур(IV) оксиду, що призводить до прискореної корозії обладнання, погіршення екологічного стану на регіональному та глобальному рівнях.

Розробка технологій з екологічно безпечним спалюванням вугілля із високим вмістом сірки, дає змогу значно розширити паливну базу в Україні, а також зменшити собівартість добування вугілля через розробку нових потужних родовищ.

Із урахуванням того, що не всі підприємства оснащені високоефективним очисним обладнанням або топками із пристроями для вловлювання сульфур(IV) оксиду, найраціональніша попередня обробка вугілля, або створення палива, до складу якого будуть введені компоненти, для забезпечення надійного та ефективного зв'язування сульфур(IV) оксиду.

Перспективним і рентабельним напрямом, що який допомагає зменшити викиди сульфур(IV) оксиду під час спалювання високосірчистого вугілля, за збереження теплофізичних характеристик процесу, є виготовлення на його основі ВВС. Як нами показано [37–42], водовугільне паливо має низку переваг: екологічних, економічних, теплофізичних. Під час його спалювання викиди кислотоутворювальних газів (нітроген- та сульфуроксиди) зменшуються на 30 %, ймовірно, завдяки збільшеній адсорбційній здатності частинок мінеральної складової вугілля, яка під час виготовлення водовугільних суспензій диспергується, що призводить до збільшення площі поверхні її частинок. Часто під час спалювання вугілля із вмістом сірки до 1,0÷1,5 % (мас.), зазначеного ефекту достатньо для зменшення викидів до санітарних норм.

Під час виготовлення водовугільного палива на основі вугілля із великим вмістом сірки адсорбційних можливостей золи недостатньо. Це зумовлює необхідність введення до складу суспензії речовин, здатних швидко і надійно зв'язувати сульфур(IV) оксид, таких, як гідроксиди або карбонати лужних і лужноземельних металів. Варто враховувати, що ВВС – складні системи, і введення до їх складу нових компонентів супроводжується зміною фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик.

Потрібно було розробити склад водовугільної суспензії на основі високосірчистого вугілля та шламів вуглезбагачення, яка зберігає необхідні фізико-хімічні (задовільна в'язкість, за якої можливе транспортування палива трубами; седиментаційна стійкість, котра слугує збереженню виготовлених систем перед їх застосуванням і транспортуванням на великі відстані) та експлуатаційні (велика теплотворна здатність і ступінь вигорання паливної складової) властивості. Спалювання створеної суспензії не повинно супроводжуватися утворенням значних кількостей сульфур(IV) оксиду.

Об'єктом дослідження обрані вугілля з умістом сульфуру 3 %, (мас.), натрію карбонат, кальцію карбонат та дисперсні карбонатні мінерали (доломіт, мармур).

Нами створені серії ВВС із концентрацією твердої фази 63 %. Під час введення у систему добавки, яка зв'язує сірку, концентрацію вугілля зменшували так, щоб концентрація дисперсної фази у системі

залишалася постійною. Обрані добавки вводили у систему безпосередньо перед помелом в концентраціях 1, 2, 3, 5 і 10 % (мас.).

Встановлено (табл. 2.18), що введення у водовугільну суспензію карбонатів у вигляді солей (Na_2CO_3 , CaCO_3) зумовлює різке збільшення в'язкості створених систем і швидко втрату ними седиментаційної стійкості.

Після введення у систему карбонатів у вигляді солей натрію і кальцію повного відновлення структури дисперсної системи не відбувається. В'язкість збільшується на 8÷14 %. Ймовірно це наслідок утворення у системі великих агрегатів частинок, які майже не взаємодіють між собою в статичних умовах. За зовнішнього впливу такі агрегати вступають у контактну взаємодію, частково руйнуються, що супроводжується збільшенням в'язкості. Крім того, солі кальцію характеризуються великою гігроскопічністю і зв'язують певну частину води, наявної у системі, що спричиняє збільшення концентрації дисперсної фази у суспензії.

Враховуючи, що перед спалюванням водовугільні суспензії деякий час повинні зберігатися у статичних умовах, а також відсутність в Україні трубопровідної системи, призначеної для транспортування водовугільних суспензій, важливою характеристикою створених систем є здатність зберігати свої властивості тривалий час. Седиментаційна стійкість деяких із виготовлених систем незначна і залежно від концентрації добавки різко зменшується. Необхідно було визначити динаміку зміни в'язкості водовугільної суспензії у часі, протягом 36 годин після виготовлення вихідної системи.

Таблиця 2.18

Характеристики водовугільних суспензій ($C_{\text{тв}} = 63\%$) на основі вугілля марки «Г» зі вмістом сульфуру 3 %, (мас.)

Вид палива	В'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба	Теплотворна здатність, кДж/кг	Ступінь вигорання палива, %, мас.
Вихідна вугільна сировина	–	–	14850	90,5
ВВС ($C_{\text{тв.}}=63\%$)	1,10	9,0	7900	99,5
ВВС ($C_{\text{тв.}}=62\%$ вугілля + 1 % натрій карбонату)	1,25	8,0	7550	98,1
ВВС ($C_{\text{тв.}}=61\%$ вугілля + 2 % натрій карбонату)	1,40	6,5	7400	94,5
ВВС ($C_{\text{тв.}}=60\%$ вугілля + 3 % натрій карбонату)	1,70	5,0	7260	94,5
ВВС ($C_{\text{тв.}}=58\%$ вугілля + 5 % натрій карбонату)	1,95	4,0	7150	94,0
ВВС ($C_{\text{тв.}}=53\%$ вугілля +10 % натрій карбонату)	2,10	3,5	7050	93,5
ВВС ($C_{\text{тв.}}=62\%$ вугілля +1 % кальцій карбонату)	1,30	7,5	7650	98,3
ВВС ($C_{\text{тв.}}=61\%$ вугілля +2 % кальцій карбонату)	1,65	5,5	7450	96,9
ВВС ($C_{\text{тв.}}=60\%$ вугілля +3 % кальцій карбонату)	1,95	4,0	7300	95,8
ВВС ($C_{\text{тв.}}=58\%$ вугілля +5 % кальцій карбонату)	2,15	3,5	7200	93,2
ВВС ($C_{\text{тв.}}=53\%$ вугілля +10% кальцій карбонату)	2,25	3,0	7000	92,0
ВВС ($C_{\text{тв.}}=62\%$ вугілля +1 % доломіту)	1,15	9,0	7800	99,5
ВВС ($C_{\text{тв.}}=61\%$ вугілля +2 % доломіту)	1,15	8,5	7650	99,3
ВВС ($C_{\text{тв.}}=60\%$ вугілля +3 % доломіту)	1,17	8,5	7550	98,9
ВВС ($C_{\text{тв.}}=58\%$ вугілля +5 % доломіту)	1,19	8,0	7450	98,7
ВВС ($C_{\text{тв.}}=52\%$ вугілля +10 % доломіту)	1,20	8,0	7400	98,4

Як показали проведені нами дослідження, в'язкість водовугільних суспензій, які містять як сульфурпоглинальні добавки карбонати у вигляді натрієвих та кальцієвих солей, із часом значно збільшується через агрегацію частинок дисперсної фази.

Властивості систем, котрі містять мінеральну сульфурпоглинальну компоненту, за своїми характеристиками мало відрізняються від контрольного досліду, тобто частинки мінералу практично не взаємодіють із іншими інгредієнтами дисперсної фази водовугільної суспензії і не беруть участь у процесах структуроутворення у таких системах.

Проведені дослідження впливу низку речовин, здатних зв'язувати сульфур(IV) оксид, на фізико-хімічні властивості водовугільних суспензій дали змогу рекомендувати для практичного застосування дисперсний мінерал. Визначальними характеристиками створених систем є експлуатаційні, а саме, теплотворна здатність, ступінь вигорання паливної складової. Це зумовило необхідність визначення вищевказаних параметрів.

Встановлено, що введення до складу водовугільних суспензій карбонатів у вигляді солей зумовлює поступове зменшення ступеня вигорання паливної складової. Це пов'язане з тим, що за температури спалювання палива (понад 1000 К) використані солі здатні разом із мінеральною складовою утворювати розплав, який погіршує контакт палива із киснем повітря. Такий ефект спостерігали візуально. Крім того, під час охолодження зольних залишків таких суспензій відбувалося розтріскування кварцевих «човників», у яких проводили спалювання, що свідчить про утворення розплавленої речовини. В охолодженій склоподібній масі чітко виділяються чорні залишки незгорілих вугільних частинок.

Виявлені закономірності підтвердилися під час визначення теплотворної здатності створених зразків. Спостерігається стійке зменшення калорійності палива під час збільшення концентрації добавки. Ступінь зменшення теплотворної здатності, більший за очікуваний, зумовлений зменшенням умісту паливної складової (табл. 2.19).

Таблиця 2.19

Концентрація сульфур(IV) оксиду в газових викидах, які утворюються під час спалювання вугілля марки «Г»

Вид палива	Маса кислих газів (кг на 1 т палива)	Маса кислих газів (кг на 1 ГДж енергії)
Вихідна вугільна сировина	72,52	1,756
BBC (C _{тв.} =63%)	43,54	1,486
BBC (C _{тв.} =62 % вугілля + 1 % натрій карбонату)	38,57	1,327
BBC (C _{тв.} =61 % вугілля + 2 % натрій карбонату)	27,86	0,968
BBC (C _{тв.} =60 % вугілля + 3 % натрій карбонату)	18,34	0,672
BBC (C _{тв.} =58 % вугілля + 5 % натрій карбонату)	13,23	0,515
BBC (C _{тв.} =53 % вугілля +10 % натрій карбонату)	7,56	0,325
BBC (C _{тв.} =62 % вугілля +1 % кальцій карбонату)	36,84	1,270
BBC (C _{тв.} =61 % вугілля +2 % кальцій карбонату)	25,51	0,893
BBC (C _{тв.} =60 % вугілля +3 % кальцій карбонату)	18,53	0,724
BBC (C _{тв.} =58 % вугілля +5 % кальцій карбонату)	12,73	0,549
BBC (C _{тв.} =53 % вугілля +10% кальцій карбонату)	6,83	0,304
BBC (C _{тв.} =62 % вугілля +1 % доломіту)	39,81	1,368
BBC (C _{тв.} =61 % вугілля +2 % доломіту)	28,12	0,975
BBC (C _{тв.} =60 % вугілля +3 % доломіту)	19,76	0,691
BBC (C _{тв.} =58 % вугілля +5 % доломіту)	14,83	0,527
BBC (C _{тв.} =53 % вугілля +10 % доломіту)	8,44	0,310

Експлуатаційні характеристики дисперсних систем, які містять мінеральний пи́л, мало відрізняються від контрольного досліду. Ступінь вигорання паливної складової залишається великим, теплотворна здатність помітно не знижується і є наслідком зменшення вмісту в системі паливної складової.

Результати досліджень допомогли рекомендувати для практичного застосування ВВС із використанням як добавки для скорочення вмісту в газоповітряних викидах сульфур(IV) оксиду дисперсного доломіту або мармуру.

Як свідчать дослідження (табл. 2.19), при переході від спалювання вугілля у вигляді пилу до використання водовугільних суспензій відбувається значне зменшення концентрації основних забруднюючих речовин. Це викликано зміною умов спалювання палива. Під час спалювання вугілля у вигляді водовугільних суспензій мінеральна складова у них встигає більше зв'язати сульфур- та нітрогенокси́ди, утворювані під час спалювання палива. Через інший температурний режим менше відбувається утворення оксидів нітрогену. Зволоження палива призводить до різкого скорочення кількості легкої золи, що супроводжується зменшенням викидів у навколишнє середовище твердих аерозольних частинок.

Нами встановлено, що карбонати лужних та лужноземельних металів здатні ефективно зв'язувати кислотоутворювальні гази. Їх застосування дає змогу зменшити викиди кислото утворювальних газів на 85 %. Але, враховуючи значний негативний вплив добавок на фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики водовугільних систем, рекомендувати введення зазначених речовин у дисперсні системи недоцільно.

Під час застосування подрібненого карбонатного мінералу (мармур, доломіт) зниження викидів кислотоутворювальних газів сягає 70÷75 %, залежно від концентрації добавки. Враховуючи відсутність негативного впливу зазначеної добавки на фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики водовугільних систем, можна рекомендувати для зв'язування кислотоутворювальних газів саме дисперсні карбонатні мінерали. Однак з урахуванням значної різниці у твердості карбонатного мінералу та вугільної сировини, диспергування мінералу варто проводити окремо та вводити помелений мінерал у дисперсійне середовище одночасно з вугіллям.

Як встановлено, зменшення концентрації сульфур(IV) оксиду у газоповітряних викидах зумовлене його зв'язуванням у стійкі сполуки (солі кальцію). Це підтвердили дослідження якісного та кількісного аналізу золи, отриманої спалюванням суспензій на основі відходів вуглезбагачення вугілля марки «Г». Дослідження проводили за допомогою спектрометра Spectrometrie EDX, Сучавського Штефан чел Маре університету (Румунія) у рамках програми транскордонного співробітництва.

Виконані дослідження підтвердили вищий рівень екологічної безпеки спалювання вугілля у вигляді висококонцентрованих водовугільних суспензій із введенням у їх склад добавок, здатних зв'язувати кислотоутворювальні гази. Це дає можливість рекомендувати їх для застосування на діючих енергогенерувальних підприємствах. За відсутності розгалуженої мережі трубопроводів можливе приготування водовугільних суспензій безпосередньо на підприємствах. Це не сприятиме зменшенню забруднення навколишнього середовища під час транспортування вугілля, але дасть позитивний екологічний ефект у процесі його спалювання. Приготування водовугільних суспензій безпосередньо перед їх спалюванням допомагає скоректувати вимоги до їх седиментаційної стійкості до кількох годин. Можливе приготування таких суспензій на спеціалізованому підприємстві з доставкою палива користувачам автомобільним транспортом. Така система транспортування використовується у Китаї, Росії.

На склад палива одержано патент на корисну модель № 80611 Склад водовугільної суспензії на основі високосірчистого кам'яного вугілля.

2.6. Екологічний ефект впровадження екологічно прийнятних дисперсних палив

Встановлено, що перехід від спалювання вугілля у вигляді пилу до суспензійного палива має значний екологічний ефект. Так, викиди в атмосферу сульфур(IV) оксиду зменшуються як при перерахунку на одиницю маси палива (рис. 2.21 А), так і на одиницю одержаної енергії (рис. 2.21 Б), (дані наведені для вугілля марки «Г»). Також значно скорочуються викиди високодисперсних аерозольних частинок (леткої золи) з 35 – 50 %, до 6 – 8 % (рис. 2.21 В).

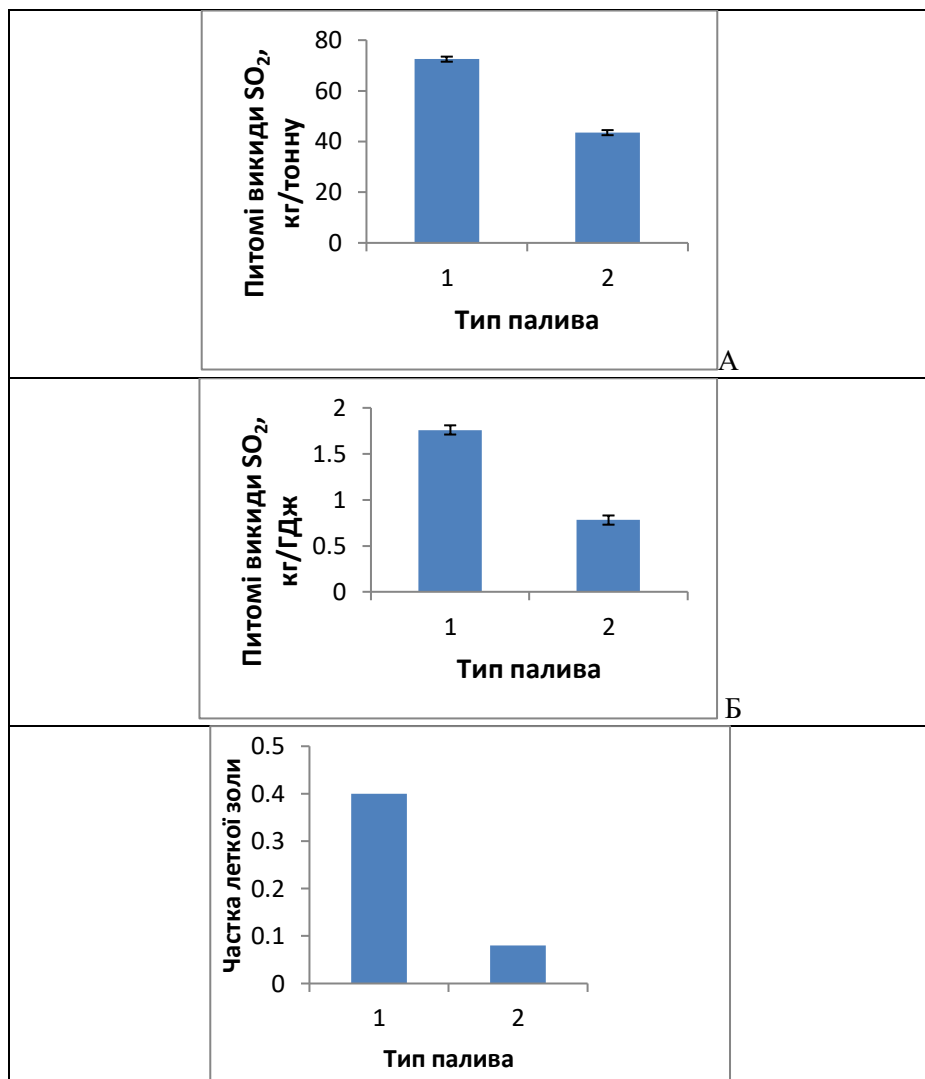


Рис. 2.21. Питомі викиди забруднюючих речовин, які утворюються при спалюванні вугілля марки «Г» у вигляді пилу (1) та у вигляді водовугільної суспензії концентрацією 63 % (мас.) (2): А – сульфур(IV) оксид у перерахунку на 1 тону палива; Б – сульфур(IV) оксид у перерахунку на 1 ГДж теплової енергії (Б); В – легка зола.

Це викликано тим, що під час спалювання всі частинки мінеральної складової, які містяться у краплині палива, агломеруються, утворюючи агрегат розміром $50 \div 500$ мкм, такі частинки легко вловлюються і не становлять загрози довкіллю (рис. 2.21).

Найбільшу небезпеку являють собою продукти неповного згоряння палива. Такі сполуки стають джерелом утворення канцерогенних речовин, найперше діоксинів. При спалюванні вугілля у твердому стані ступінь вигорання паливної складової, залежно від умов проведення процесу, дорівнює 70–85 %. Виявлено, що ступінь вигорання паливної складової для вугільного суспензійного палива перевищує 99 %. У таких спосіб наявність у викиді потенційних канцерогенів зводиться до мінімуму. Згідно з отриманими даними викид не містить сажу та продукти термічної деструкції вугілля. Саме вони – основне джерело канцерогенних речовин. Це допомагає зробити висновок, що композиційне суспензійне паливо екологічно безпечніше, ніж тверді енергоносії.

Тож, нами встановлено, що впровадження водовугільного палива дає змогу значно розширити паливну базу України завдяки використанню власних енергоносіїв за збереження прийняттого рівня антропогенного впливу підприємств ПЕК. Скорочення викидів енергогенеруючих підприємств внаслідок переходу на суспензійне вугільне паливо можна зобразити схемою (рис. 2.22). Нами показана можливість використання для створення водовугільного палива незбагаченого вугілля, що також дає значний екологічний ефект.



Рис. 2.22. Схема екологічного ефекту від впровадження водовугільного палива на енергогенеруючих підприємствах України

Висновки за розділом

В розділі сформульовано фізико-хімічні принципи створення екологічно прийнятних дисперсних палив на основі вугілля родовищ України. Отримані такі основні результати:

1. Визначено поняття «екологічно прийнятне дисперсне паливо» – гомогенізована суміш, за своїми фізико-хімічними

властивостями придатна до застосування як енергоносії на енергогенеруючих підприємствах, за ступенем дії на організм людини належать до малонебезпечних (помірно небезпечних); під час горіння не утворює шкідливих речовин у концентраціях, шкідливих для живих істот і довкілля, а також «екологічно прийнятна технологія спалювання дисперсних палив» – режим їх подачі до паливних пристроїв, за якого не відбувається утворення та накопичення у атмосферному повітрі, ґрунтах та водоймах отруйних речовин у концентраціях, загрозливих для живих істот і довкілля.

2. Показано, що дія пластифікаторів у водних вугільних системах призводить до диспергації частинок вугільної природи. Утворення стійких зв'язків у таких системах найімовірніше між співрозмірними частинками різної природи (глиниста складова – вугільна складова). Взаємодія між цими частинками зумовлює основні властивості водовугільних систем. Показано, що при співвідношенні лігносульфонат – луг = 3 : 1 відбувається стабілізація досліджуваних систем. Такий ефект матиме практичне застосування під час створення ВВС.

3. Продемонстровано, що основними факторами, які визначають фізико-хімічні властивості ВВС систем, є гранулометричний склад частинок дисперсної фази, природа дисперсійного середовища, будова молекул та концентрація пластифікатора. Цілеспрямована їх зміна допоможе створювати ВВС із необхідними фізико-хімічними характеристиками.

4. Встановлено, що фізико-хімічні властивості дисперсних систем, які містять частинки однакової природи, характеризуються їхнім гранулометричним складом. Монодисперсні, незалежно від розміру частинок, менш стійкі і швидко розшаровуються. Полідисперсні мають більшу стійкість. Оптимальні показники мають системи зі співвідношенням між частинками крупної та дрібної фракцій 0,7 : 0,3 та 0,6 : 0,4. Особливості дисперсних систем, які містять частинки різної природи (гідрофобні та гідрофільні), багато залежать від ступеня спорідненості поверхневих шарів частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища. Навіть за незначного вмісту частинки глинистої природи у водному середовищі стабілізують вугільні суспензії.

5. Розкрита наявність функціонального зв'язку між основними фізико-хімічними характеристиками вугільних суспензій (масова частка дисперсних частинок, в'язкість, седиментаційна стійкість). Зауважимо, що зміна однієї характеристики супроводжується відповідною зміною інших. Для окремих випадків виявлена математична залежність між ними.

6. Седиментаційна стійкість та в'язкість водовугільних суспензій зі зростанням ступеня метаморфізму вугільної сировини поступово зменшуються, що є наслідком їх більшої густини, твердості та однорідності поверхні. Розроблено технологічний режим створення екологічно прийнятних вугільних палив на основі вугілля різного ступеня метаморфізму.

7. За результатами експериментальних досліджень визначені способи підвищення стійкості вугільних дисперсних палив, які полягають у:

- проведенні спільного помелу вугілля високого та низького ступеня метаморфізму за їх масового співвідношення 6,5 : 1;
- вібраційній обробці суспензійного вугільного палива.

8. З'ясовано, що для підвищення рівня техногенної безпеки енергетичного використання дисперсійних вугільних палив на основі високосірчистих твердих енергоносіїв необхідно вводити до складу дисперсних вугільних палив на водній основі подрібнені карбонатні мінерали (до 3 % (мас.)). Викиди кислотоутворюючих газів скорочується на 80 % порівняно з традиційними видами палива. Склад палива захищений патентом України на корисну модель № 80611 «Склад водовугільної суспензії на основі високосірчистого кам'яного вугілля».

9. Встановлено, що впровадження водовугільного палива дає змогу значно розширити паливну базу України за рахунок використання власних енергоносіїв за збереження прийняттого рівня антропогенного впливу підприємств ПЕК. Зафіксовано скорочення викидів енергогенеруючих підприємств унаслідок переходу на суспензійне вугільне паливо.

РОЗДІЛ 3. СТВОРЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО ПРИЙНЯТНИХ ДИСПЕРСНИХ ПАЛИВ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ ВІДХОДІВ ТА СТИЧНИХ ВОД ПІДПРИЄМСТВ ПАЛИВНОЕНЕРГЕТИЧНОГО КОМПЛЕКСУ УКРАЇНИ

Збагачення, найперше високо зольного, вугілля супроводжується утворенням значної кількості шламів. Зберігання таких відходів недоцільне з економічного та небезпечне з екологічного погляду. Шлами збагачувальних фабрик містять значну частину (до 50 %, мас.) органічної складової. Це зумовлює їх застосування як палива, однак чимало показників (теплотворна здатність, питомі викиди токсичних речовин на одиницю енергії, ступінь вигорання паливної складової) зумовлюють недоцільність та небезпечність цього процесу.

Перспективний напрямок утилізації шламів збагачувальних фабрик – створення на їх основі екологічно прийнятних дисперсних палив. Під час формування шламоводовугільних суспензій необхідно враховувати, що вміст органічної складової у шламах становить від 35 до 55 % (мас.). Тому потрібно виробляти гідросуспензії з підвищеним вмістом дисперсної фази для збереження горючості систем. При цьому потрібно зберегти прийнятну в'язкість і високу стійкість суспензій. Вимога максимально можливої текучості шламовугільних суспензій набуває особливого значення через розробку технологій їх безпосереднього спалювання у котлоагрегатах без зневоднення після транспортування. Для цього важливо збільшити концентрацію вугільних шламів у екологічно прийнятних дисперсних паливах до 65÷70 % (мас.). Така технологічна схема має чимало як економічних, так і екологічних переваг. Особливе значення під час створення концентрованих суспензій на основі шламів має забезпечення оптимального гранулометричного складу. Досягти необхідного гранулометричного складу можливо лише індивідуально для кожного виду шламу. Інтенсивність подрібнення великих частинок безпосередньо залежить від характеристик шламу.

3.1. Специфіка створення та властивості екологічно прийнятних вугільних дисперсних палив на шламів вуглезбагачення

Шлами вуглезбагачення характеризуються великим вмістом мінеральної складової, причому склад і властивості мінеральної складової зумовлюються характеристиками вихідного вугілля та значно відрізняються між собою.

При визначенні факторів, від яких залежать властивості і поведінка дисперсних палив на основі високозольних енергоносіїв як модельну систему використовували відходи гідрозбагачення вугілля марки «Г»: чорний порошок, зольністю 42,5 % (мас.), вологістю 1,65 %, розміри частинок 0,1÷5,0 мм. Пластифікатором був натрій лігносульфонат спільно із лугом (ЛСУ). Ця добавка добре зарекомендувала себе під час створення водовугільних суспензій.

Для визначення оптимальної концентрації добавки ми проводили серії експериментів щодо впливу вмісту добавки на властивості екологічно прийнятних дисперсних палив. Встановлено, що концентрація пластифікатора, за якої створені суспензії мають оптимальні фізико-хімічні властивості, дорівнює 1,0 ÷ 1,1 % від маси твердої фази.

Виконано помели за одностадійною та двостадійною схемами та проаналізовано властивості виготовлених систем.

Встановлено, що в екологічно прийнятних дисперсних паливах, створених за одностадійною схемою, збільшення концентрації дисперсної фази призводить до збільшення їх в'язкості (табл. 3.1). Критична концентрація твердої фази суспензії, за якої починає різко збільшуватися її в'язкість, дорівнює 65÷66 % (мас.). Седиментаційна стійкість дисперсних систем при збільшенні концентрації дисперсної фази зростає через досягнення щільнішої упаковки частинок у системі.

Проведений математичний аналіз допоміг встановити, що інтеграційна залежність седиментаційної стійкості системи «вода – відходи вуглезбагачення» від концентрації дисперсної фази і в'язкості з високим ступенем достовірності ($R = 0,96$) описується рівнянням першого порядку:

$$CC = -0,28 \cdot \eta + 0,87 \cdot C - 47,56 \quad (3.1)$$

Таблиця 3.1

Значення параметрів екологічно прийнятних дисперсних палив,
створених одностадійним помелом

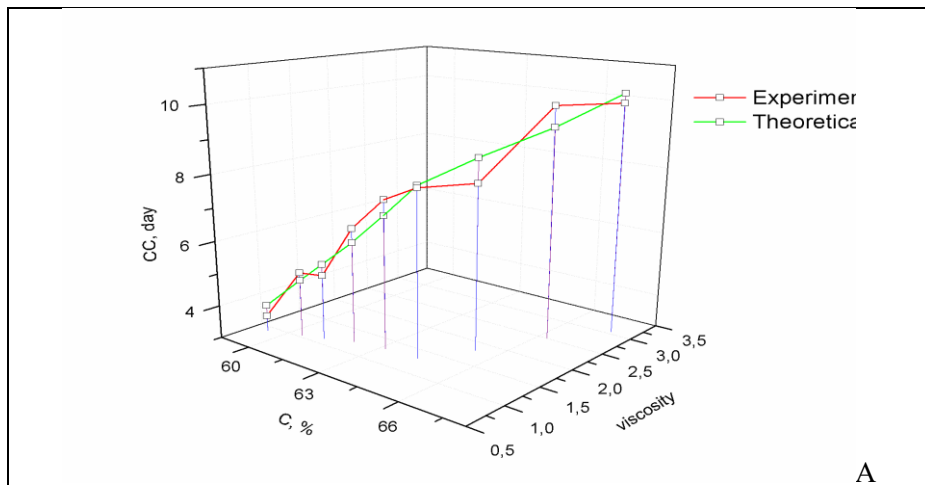
Вміст дисперсної фази, %, мас	Ефективна в'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
59/59,4	0,90	3,5
60/60,5	1,03	5,0
61/61,2	1,11	5,0
62/62,1	1,23	6,5
63/63,2	1,29	7,5
64/64,4	1,31	8,0
65/65,3	1,80	8,0
66/66,3	2,50	10,0
67/67,5	3,05	10,0

– у графі «вміст дисперсної фази» перше значення означає розраховану величину, друге – визначену експериментально.

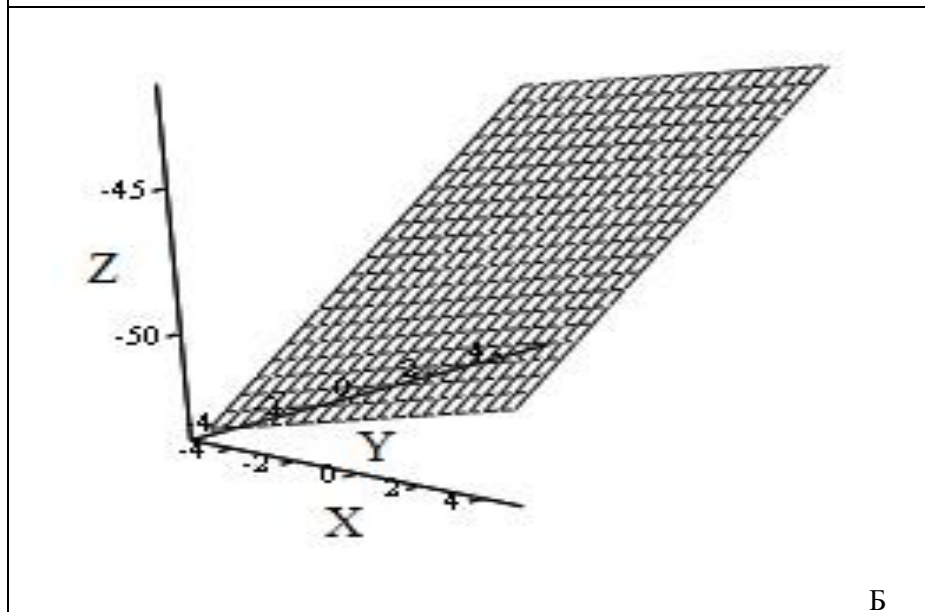
раховуючи високий ступінь достовірності рівняння 3.1, а також те, що системи на основі вугілля добре описуються рівнянням першого порядку, можливість застосування рівнянь інших порядків не розглядалося.

Визначені за допомогою рівняння (3.1) значення седиментаційної стійкості, а також узгодження результатів моделювання впливу концентрації дисперсної фази на значення седиментаційної стійкості з визначеними експериментально подано у табл. 3.2, 3.3 і на рис. 3.1.

Різницю між результатами моделювання і експериментальними вимірюваннями відображено у табл. 3.3. Аналіз даних свідчить, що рівняння (3.1) можна застосовувати для прогнозування впливу концентрації дисперсної фази на седиментаційну стійкість системи «вода – відходи вуглезбагачення» за вищевказаних умов.



А



Б

Рис. 3.1. Вплив вмісту дисперсної фази (C) і ефективної в'язкості (η) на значення седиментаційної стійкості системи «вода – відходи вуглезбагачення» (А) та математична залежність параметрів стану між собою (Б).

Таблиця 3.2

Розраховані значення седиментаційної стійкості та динамічної в'язкості в системі «вода – відходи вуглезабагачення»

Вміст дисперсної фази з кроком 0,07 %, мас	В'язкість з кроком 0,08 Па·с	Прогнозований результат седиментаційної стійкості
60,50	1,030	4,76
60,57	1,038	4,82
60,64	1,046	4,87
60,71	1,054	4,93
60,78	1,062	4,99
60,85	1,070	5,05
60,92	1,078	5,11
60,99	1,086	5,17
61,06	1,094	5,23
61,13	1,102	5,28
61,20	1,110	5,34

Як впливає із проведених досліджень, в'язкість екологічно прийнятних дисперсних палив зростає не тільки через збільшення об'ємної частки дисперсної фази, але й зміну її гранулометричного складу. Зміни умов помелу збільшенням концентрації дисперсної фази зумовлюють до збільшення частки високодисперсних частинок у системі. При цьому розподіл частинок за розмірами наближається до моноmodalного (табл. 3.4). Збільшення концентрації дисперсної фази понад 65 % (мас.) під час помелу спричинює інтенсивне диспергування твердої фази. Імовірно, за щільнішої упаковки частинок дисперсної фази, подрібнення шламів відбувається не тільки під дією мелючих тіл, але і при контакті між собою. Якщо врахувати, що шлами вже піддавалися інтенсивному подрібненню під час збагачення, то механічна міцність частинок шламів незначна. Крім цього, великий вміст мінеральної складової (у даному разі глинистої) так само призводить до зменшення механічної міцності частинок шламів. За менших концентрацій у початковий момент помелу частинки шламу не впливають одна на одну безпосередньо. Збільшення концентрації зумовлює виникнення безпосереднього контакту між частинками твердої фази, що збільшує інтенсивність

подрібнення. Для збереження бімодального гранулометричного складу доцільно зменшити час помелу, але тоді у системі можуть залишатися частинки розмірами 200÷400 мкм. Наявність частинок такого розміру небажана, зважаючи на експлуатаційні характеристики шламовугільних суспензій.

Таблиця 3.3

Експериментальні та прогнозовані значення седиментаційної стійкості систем «вода – відходи вуглезбагачення», створених за одностадійною схемою

Вміст дисперсної фази (% мас.)	В'язкість Па·с	Седиментаційна стійкість, доба (експериментальні значення)	Седиментаційна стійкість, доба (прогнозований результат)	Різниця між експериментальними і прогнозованими значеннями
59,4	0,90	3,50	3,65	+ 0,15
60,5	1,03	5,00	4,85	- 0,15
61,2	1,11	5,00	5,10	+ 0,10
62,1	1,23	6,50	6,25	- 0,25
63,2	1,29	7,50	7,25	- 0,25
64,4	1,31	8,00	7,95	- 0,05
65,3	1,80	8,00	8,10	+ 0,10
66,3	2,50	10,00	9,75	- 0,25
67,5	3,05	10,00	10,10	+ 0,10

Для висококонцентрованих водовугільних суспензій на основі збагаченого вугілля виявлена наявність прямого зв'язку між значеннями електрокінетичного потенціалу та питомої поверхні дисперсної фази. Згідно з отриманими даними у шламовугільних суспензіях така закономірність не діє. Значення електрокінетичного потенціалу поверхні частинок дисперсної фази, виміряного методом

електроосмосу, свідчать, що збільшення концентрації твердої фази супроводжується зменшенням заряду поверхні, незважаючи на збільшення її питомої площі (табл. 3.5). Цей ефект може бути викликаний утворенням контактних агрегатів частинок, причому в центрі міститься відносно велика частинка вугільної складової, оточена високодисперсними частинками мінеральної складової. У такому агрегаті заряди частинок можуть взаємно екрануватися, що призводить до зменшення загального заряду. Водночас зменшення електрокінетичного потенціалу частинок небажане, оскільки збільшується імовірність їхнього агрегування із наступною втратою седиментаційної стійкості системи.

Таблиця 3.4
Розподіл часток дисперсної фази шламовугільної суспензії за розмірами (одностадійний помел)

Межі фракцій, (г, мкм)	Вміст фракції (%, мас); C _{т.ф.} =61 %	Вміст фракції (%, мас); C _{т.ф.} =63 %	Вміст фракції (%, мас); C _{т.ф.} =65 %	Вміст фракції (%, мас); C _{т.ф.} =67 %
125÷13,5	46,4	42,1	28,1	24,3
13,5÷9,54	14,4	21,1	10,9	8,3
9,54÷6,75	6,2	5,3	7,8	6,3
6,75÷5,51	10,3	3,7	10,2	6,9
5,51÷4,27	7,2	3,7	10,2	9,7
4,27÷3,02	6,2	4,2	7,8	9,0
3,02÷2,46	4,1	5,3	4,7	7,6
2,46÷1,74	4,1	6,3	3,1	12,5
1,74÷1,42	1,1	6,3	12,5	6,9
1,42÷1,23	1,0	2,1	4,7	5,6

Таблиця 3.5
Значення електрокінетичного потенціалу частинок дисперсної фази шламовугільної суспензії за різної концентрації твердої фази

C _{т.ф.} , %, (мас.)	61	63	65	67
ξ, мВ	- 49	- 47	- 43	- 38

Під час виготовлення водовугільних суспензій добре себе зарекомендувала двостадійна схема помелу. Для визначення доцільності застосування такої схеми під час виробництва шламовугільних суспензій нами створено чимало систем із різною концентрацією дисперсної фази. Характеристики систем, вироблених за двостадійною схемою, гірші (табл. 3.6), ніж аналогічних систем, виготовлених одностадійним помелом. Імовірно, це пов'язано із гранулометричним складом дисперсної фази. Збільшення частки дрібнодисперсних частинок (табл. 3.7) призводить до збільшення в'язкості дисперсних систем. Наближення гранулометричного складу до мономодального не дає можливості частинкам утворити стійку просторову структуру, що супроводжується поступовою втратою седиментаційної стійкості.

Математичний аналіз допоміг встановити, що інтеграційна залежність седиментаційної стійкості системи «вода – відходи вуглезбагачення», створеної за двостадійною схемою, від концентрації дисперсної фази і в'язкості з високим ступенем достовірності ($R = 0,97$) описується рівнянням першого порядку:

$$SS = -1,08 \cdot \eta + 1,27 \cdot C - 74,00 \quad (3.2)$$

Таблиця 3.6

Значення параметрів шламовугільних суспензій, створених двостадійним помелом

Вміст дисперсної фази, %, мас.	Ефективна в'язкість, Па·с	Седиментація стійкість, доба
61,4	1,21	3,0
62,2	1,33	3,5
63,1	1,38	5,5
64,3	1,48	6,0
65,1	2,15	7,0
66,2	2,65	7,5
67,3	3,45	8,0

Таблиця 3.7

Розподіл частинок дисперсної фази шламівугільної суспензії за розмірами (двостадійний помел)

Межі фракції, (г, мкм)	Вміст фракції (%, мас.); $C_{т.ф.}=63\%$, (мас.)	Вміст фракції (%, мас.); $C_{т.ф.}=65\%$, (мас.)	Вміст фракції (%, мас.); $C_{т.ф.}=67\%$, (мас.)
125÷13,5	10,3	14,3	11,2
13,5÷9,54	9,0	6,3	8,3
9,54÷6,75	10,3	2,7	3,3
6,75÷5,51	5,1	2,7	3,9
5,51÷4,27	10,3	1,8	4,7
4,27÷3,02	11,5	10,7	9,0
3,02÷2,46	6,4	14,3	15,6
2,46÷1,74	11,5	24,1	22,5
1,74÷1,42	15,4	7,1	11,2
1,42÷1,23	10,2	16,0	10,3

Враховуючи високий ступінь достовірності для рівняння (3.2), а також те, що попередні системи добре описуються рівнянням першого порядку, можливість застосування рівнянь інших порядків не розглядалася.

Визначені за допомогою рівняння (3.2) значення седиментаційної стійкості, а також узгодження результатів моделювання впливу концентрації дисперсної фази на значення седиментаційної стійкості з визначеними експериментально, подано у табл. 3.8, 3.9 і на рис. 3.2.

Отже, аналіз даних табл. 4.10 свідчить, що рівняння (4.2) можна застосовувати для прогнозування впливу концентрації дисперсної фази на седиментаційну стійкість системи «вода – відходи вуглезбагачення», створеної за двостадійною схемою за вищевказаних умов.

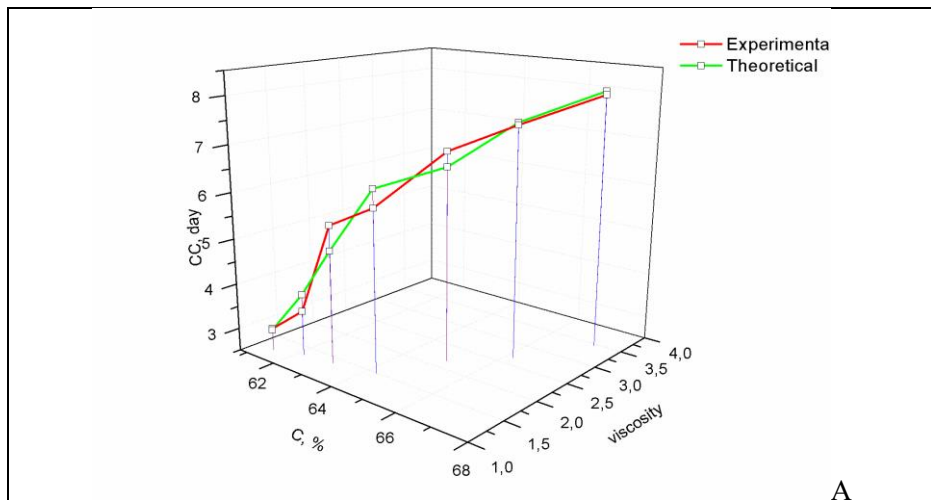
Встановлено, що сформовані за двостадійною схемою системи характеризуються значним вмістом вискодисперсних частинок (табл. 3.18). Крім того, дуже зменшується значення електрокінетичного потенціалу частинок, що негативно впливає на стійкість виготовлених систем. Проведення двостадійного помелу під час виготовлення висококонцентрованих суспензій на основі шламів недоцільне.

Таблиця 3.8

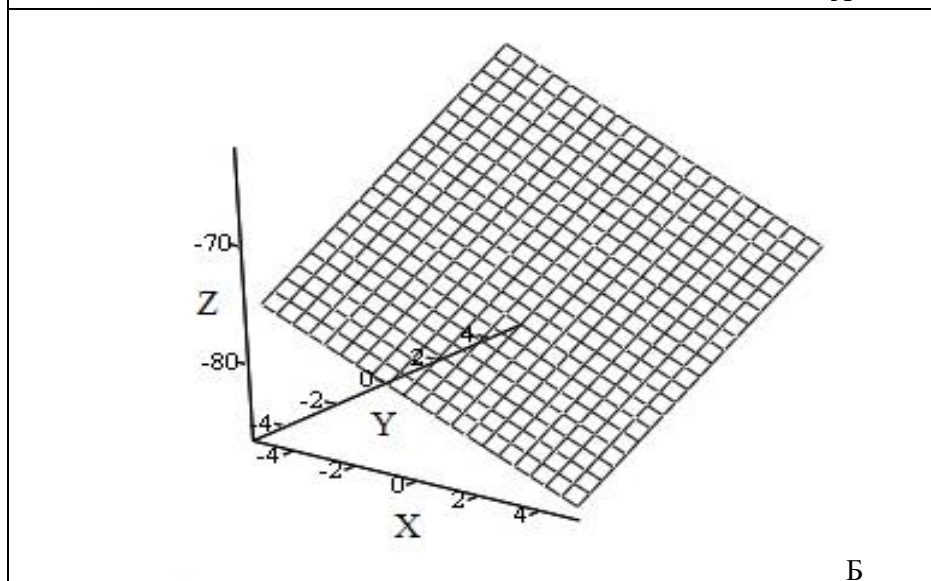
Розраховані значення седиментаційної стійкості та динамічної в'язкості в системі «вода – відходи вуглезбагачення», створених за двостадійною схемою

Вміст дисперсної фази з кроком 0,08 %, мас	В'язкість з кроком 0,012 Па·с	Прогнозований результат седиментаційної стійкості, доба
61,40	1,210	2,98
61,48	1,222	3,07
61,56	1,234	3,41
61,64	1,246	3,25
61,72	1,258	3,61
61,80	1,270	3,42
61,88	1,282	3,51
61,96	1,294	3,60
62,04	1,306	3,69
62,12	1,318	3,78
62,20	1,330	3,87

Різницю між результатами моделювання і експериментальними вимірюваннями відображено у табл. 3.9.



А



Б

Рис. 3.2. Вплив вмісту дисперсної фази (C) і ефективної в'язкості (η) на значення седиментаційної стійкості системи «вода – відходи вуглезбагачення», створених за двостадійною схемою (А) та математична залежність параметрів стану між собою (Б)

Таблиця 3.9

Експериментальні та прогнозовані значення седиментаційної стійкості системи «вода – відходи вуглезбагачення», створеної за двостадійною схемою

Концент- рація (% мас.)	В'язкість, Па·с	Седиментаційн а стійкість, доба (експеримен- тальні значення)	Седиментацій на стійкість, доба (прогнозован ий результат)	Різниця між експерименталь- ними і прогнозованими значеннями
61,4	1,21	3,00	3,05	+ 0,05
62,2	1,33	3,50	3,75	- 0,25
63,1	1,38	5,50	5,25	- 0,25
64,3	1,48	6,00	6,10	+ 0,10
65,1	2,15	7,00	7,20	+ 0,20
66,2	2,65	7,50	7,65	+ 0,15
67,3	3,45	8,00	8,10	+ 0,10

Отже, результати досліджень дали змогу рекомендувати створення шламовугільних суспензій із концентрацією дисперсної фази 64÷65 % (мас.) за одностадійною схемою.

3.2. Експлуатаційні характеристики й екологічний ефект створення та впровадження екологічно прийнятних дисперсних палив на основі відходів вуглезбагачення

Одержані результати дали можливість рекомендувати для створення шламовугільних систем технологічну схему, розроблену для водовугільних суспензій. Вихідні відходи кількістю відповідно 63 % (мас.) від розрахункової маси паливної суміші подаємо на подрібнення для переведення вихідної сировини у стан, придатний для проведення помелу (розмір частинок в межах 0,5 ÷ 50 мм). Подрібнений продукт подаємо до шарового млина і виконуємо мокрий помел. Маса води разом із добавкою пластифікатора

становить 37 % (мас.) від розрахункової маси паливної суміші. Час помелу визначали експериментально. Критерієм закінчення помелу була відсутність частинок розміром понад 300 мкм і вміст частинок розміром більшим 250 мкм меншим 0,1 % (мас.). Такий ступінь подрібнення досягався за 30 хвилин для 75 обертів корпусу млина за хвилину. Для запобігання потраплянню на пальник частинок більшого розміру, що може призвести до закупорювання форсунок, суміш пропускаємо через валковий подрібнювач з відстанню між барабанами 0,2 мм. Створена паливна суміш має в'язкість $\sim 1,3$ Па·с та седиментаційну стійкість ~ 8 діб.

Встановлено (табл. 3.10), що за своїми фізико-хімічними властивостями ці системи можна використовувати як паливо.

Під час виробництва висококонцентрованих водовугільних і шламовугільних суспензій для безпосереднього спалювання у топках котлоагрегатів необхідно пам'ятати, що температура суспензії у трубі, котра з'єднує пальник із ємністю для зберігання палива з її наближенням до топки буде збільшуватися. Тому необхідно було встановити характер впливу температури на в'язкість таких систем. Нами проведені дослідження в'язкості суспензій із концентрацією дисперсної фази 63, 64 і 65 % (мас.) у температурному діапазоні 298÷343 К. Провести експериментальне дослідження за вищих температур неможливо, тому що комірка реотесту негерметична, і виникає інтенсивне випаровування води зі зразка. Під час нагрівання зразка від 298 К до 353 К концентрація твердої фази збільшується у середньому на 2,5÷2,7 % (мас.). Причому збільшення концентрації твердої фази під час нагрівання системи від 298 К до 343 К відбувається на 0,2÷0,4 % (мас.), тобто практично у межах похибки експерименту.

Як показали проведені дослідження, збільшення температури супроводжується зменшенням в'язкості для усіх досліджуваних систем (рис. 3.3). Із урахуванням того, що у комунікаціях тиск буде збільшуватися через підвищення температури, імовірність закупорення труби зводиться до мінімуму.

Таблиця 3.10

Фізико-хімічні властивості шламо-вугільних суспензій,
створених на основі відходів переробки вугілля родовищ України

Вугільна сировина	Концентрація дисперсної фази, %, (мас)	Седиментаційна стійкість, доба	В'язкість, Па с	Теплотворна здатність, кДж/кг
відходи вуглезбагачення вугілля марки «Г», ДХК «Донвугілля»	55	0,1	1,45	7550
	57	0,2	1,55	7850
	59	7,5	1,55	8100
	61	10,0	1,65	8300
	63	13,5	1,80	8550
відходи вуглезбагачення вугілля марки «Г», «Донвугілля»	65	15,0	1,97	8700
	55	0,2	1,60	5450
	57	0,3	1,65	5800
	59	9,0	1,75	6200
	61	11,5	1,85	6650
тверді відходи Ясіновського коксохімічного заводу	63	15,5	1,95	7100
	65	17,0	2,10	7550
	55	0,1	1,40	5350
	57	0,2	1,45	5900
	59	7,0	1,55	6200
	61	9,5	1,65	6450
	63	13,0	1,80	6850
	65	14,0	1,90	7100

Експлуатаційні характеристики створених систем (табл. 3.11) підтверджують можливість їх застосування як палива. За теплотворною здатністю, ступенем вигорання паливної складової створене водовугільне паливо перевищує показники прямого спалювання таких відходів. Крім цього зменшуються питомі викиди основних забруднюючих речовин (летка зола, оксиди сульфуру та нітрогену). Доцільне використання таких суспензій як допоміжного палива. Але навіть переведення половини пальників на паливну суміш дасть змогу зменшити об'єми споживання первинних енергоносіїв (природного газу, мазуту) на 40÷50 %. Проведені випробування на пілотній установці підтвердили можливість використання висококонцентрованих суспензій як палива.

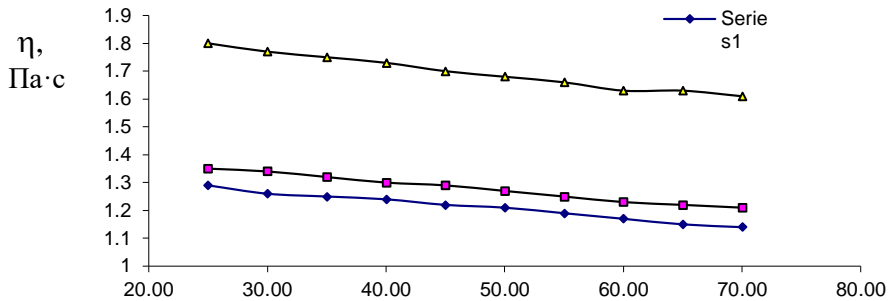


Рис. 3.3. Вплив температури на в'язкість дисперсних систем на основі відходів вуглезбагачення, створених за одностадійною схемою з концентрацією дисперсної фази 1 – 59 %; 2 – 61 %; 3 – 63 % (мас.).

Таблиця 3.11

Характеристики водовугільних систем на основі шламів вуглезбагачення вугілля «Г»

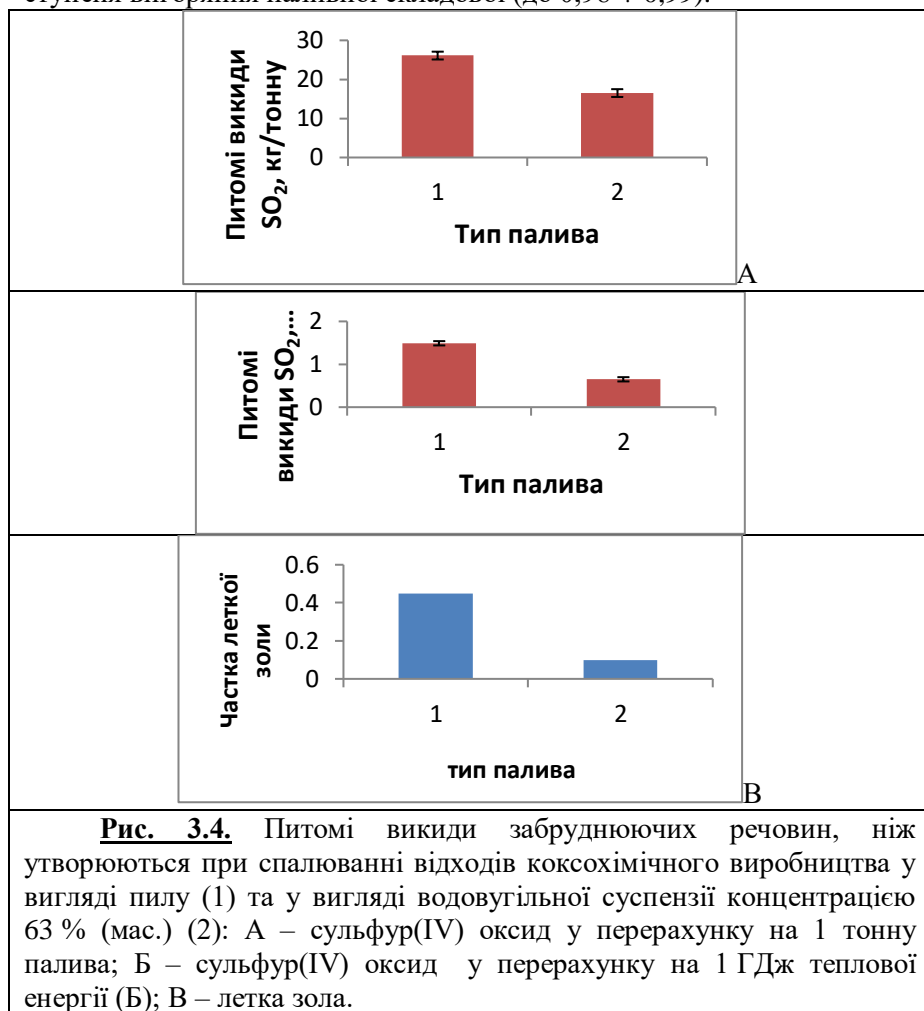
Склад палива	Теплотворна здатність, кДж/кг	Температура спалаху, °С	Ступінь вигорання паливної складової, %	Викиди	
				SO ₂ , мг/м ³	NO _x , мг/м ³
ВВС C _{тф} = 61 %	8600	380	99,2	21,4	7,3
ВВС C _{тф} = 63 %	9300			22,7	7,8
ВВС C _{тф} = 65 %	10200			21,8	7,5

Зольна складова під час спалювання водовугільних суспензій утворює агрегати розміром 0,5 ÷ 2 мм, отже кількість легкої золи зменшується.

Екологічний аспект впровадження екологічно прийнятних дисперсних палив на основі відходів переробки вугілля

Проведені дослідження показали, що під час використання в ролі енергоносіїв шламів відбувається скорочення викидів сульфур

(IV) оксиду, легкої золи забруднюючих речовин аналогічно до водовугільних систем (рис. 3,4). Також досягаються високі значення ступеня вигорання паливної складової (до $0,98 \div 0,99$).



Отже чином створення та впровадження шламо-вугільних суспензій дає змогу скоротити антропогенний вплив за трьома напрямками (рис. 3.5):

- скорочення викидів з місць зберігання (вторинні потоки забруднюючих речовин);
- зменшення потреби у первинній сировині (зниження викидів зумовлений її видобутком)
- створення та впровадження палива, використання якого допомагає значно скоротити викиди енергогенеруючих підприємств.



Рис. 3.5. Схема екологічного ефекту від впровадження шламо-вугільного палива на енергогенеруючих підприємствах України

3.3. Використання промислових стічних вод для створення водовугільного палива

Одим із перспективних напрямків застосування водовугільного палива – створення суспензій на основі стічних вод підприємств, найперше хімічних. Утилізація стічних вод, які містять широкий спектр домішок (як органічних, так і неорганічних) – складна проблема, розв’язання якої потребує значних капіталовкладень. Технології їх знешкодження передбачають значні матеріальні та енергетичні витрати. Перспективне, на наш погляд, використання стічних вод для виготовлення ВВС.

Нами зроблено припущення, що під час контакту з вугільними частинками домішки будуть адсорбуватися на їх поверхні з подальшою деструкцією у процесі спалювання вугільних суспензій. Відомо, що знаходження органічних речовин у зоні високої температури більше трьох секунд за наявності вільного кисню призводить до їх повної деструкції.

Для використання промислових стоків як дисперсійного середовища для водовугільних суспензій необхідне виконання таких умов: забруднюючі домішки не повинні випаровуватися із поверхні створених систем; наявність домішок не має погіршувати фізико-хімічні характеристики водовугільного палива (реологічні властивості, седиментаційну стійкість); під час його спалювання домішки повинні повністю згоряти без утворення нових потенційно небезпечних речовин. Крім того, спалювання вугільних суспензій на основі промислових стоків не має прискорювати корозію обладнання (трубопроводів, ємностей для виготовлення та зберігання палива).

Стічні води хімічних підприємств значно відрізняються за своїм складом, що зумовило необхідність проведення широкого спектра досліджень із впливу їх домішок на фізико-хімічні властивості, рівень безпеки створення, зберігання та використання дисперсних палив на їх основі.

3.3.1. Вплив рН стічної води та вмісту домішок на властивості дисперсних вугільних палив

Висококонтровані водовугільні суспензії створювали із використанням стічних вод промислового підприємства «Зоря» (сепараторна вода (зразок 1) та стічна вода виробництва лужних реагентів (зразок 2). Дисперсна фаза – буре вугілля марки «Б» (Олександрія), вугілля марки «Г» (Львівська область), вугілля марки «Т» (Донбас), антрацит марки «А» (Донбас), технічний пірокарбон (тверді залишки піролізу полімерних відходів).

Аналізуючи початкові характеристики використаних стічних вод, зроблено висновок, що основним технологічним лімітувальним чинником їх використання як дисперсійного середовища для вугільного палива є відхилення значень рН від нейтрального. Сильнокисле середовище призводить до прискореної корозії та руйнування металевих елементів обладнання і конструкцій. Відомо, що вугілля має значну адсорбційну здатність, зокрема іонообмінну. Висловлена гіпотеза, що введення вугілля до сильнокислих чи лужних розчинів зумовить їх поступову нейтралізацію.

Перед проведенням досліджень зразки вугілля механічно подрібнювали у кульовому млині та із допомогою набору сит відбирали зразки із розміром частинок до 250 мкм.

Адсорбційні властивості твердих адсорбентів дуже залежать від питомої поверхні. Як видно із даних (табл. 3.12), після проведення помелу бурого вугілля та вугілля марки «Т» утворюються більше дрібнодисперсні частинки, ніж під час помелу вугілля марки «Г» і антрациту. Отже, найрозвиненіша поверхня утворюється під час помелу бурого вугілля та вугілля марки «Т». Це викликано меншою твердістю бурого вугілля та вугілля марки «Т», а також їх меншою густиною. Враховуючи велику кількість функціональних груп на поверхні і пористість частинок бурого вугілля та вугілля марки «Т», зроблено припущення, що саме їх можна використовувати для створення вугільних суспензій.

Таблиця 3.12

Розподіл частинок вугілля за розмірами після помелу

Межа фракцій, (d, мкм)	Буре вугілля, вміст фракції (% мас.)	Вугілля «Г», вміст фракції (% мас.)	Вугілля «Т», вміст фракції (% мас.)	Антрацит, вміст фракції (% мас.)
250 ÷ 100	31,4	44,3	39,1	49,3
100 ÷ 80	14,4	10,9	11,1	8,3
80 ÷ 40	16,2	15,8	15,3	11,3
40 ÷ 30	5,3	6,2	4,7	4,9
30 ÷ 20	7,2	6,2	8,7	6,7
20 ÷ 10	7,2	5,8	4,2	6,0
10 ÷ 5	6,1	3,2	5,3	5,6
5 ÷ 2	4,1	2,1	5,3	3,5
2 ÷ 1	4,1	2,4	5,1	2,9
1 ÷ 0	4,0	3,1	1,2	1,5

Для визначення адсорбційно-нейтралізаційної здатності зразків вугілля різного ступеня метаморфізму були приготовлені розчини хлоридної кислоти з рН від 3 до 6 і розчини натрію гідроксиду з рН від 8 до 12. До 100 мл кожного розчину додавали по 5 г (перша серія) і 10 г (друга серія) вугілля і залишали на 24 год.

Як показали проведені дослідження, водні розчини екстрагують із вугілля розчинні речовини. У розчинах із рН від 2 до 6 слабо змінюється забарвлення, але вугілля в них збільшує свою об'ємну частку (відбувається «набухання» зразків). Розчини з рН від 8 до 12 забарвлюються у коричневий колір різної інтенсивності (найінтенсивніше забарвлюється система із бурим вугіллям, найменше – із антрацитом). Зазначені зміни супроводжуються зміною рН дисперсійного середовища (табл. 3.13).

Наведені дані свідчать (табл. 3.13), що після контакту вугілля із розчинами кислоти чи лугу відбувається поступове зміщення рН розчинів до нейтрального, найкращі результати досягаються із використанням бурого вугілля, вугілля марок «Г» й «Т». Антрацит мінімально змінює рН розчинів, пірокарбон практично не змочується водою, що робить його неприйнятним для застосування.

Враховуючи, що у водовугільних суспензіях концентрація дисперсної фази досягає 59÷65 % (мас.) можна стверджувати, що рН у таких системах так само буде змінюватися до нейтральних значень, і

швидкість корозії обладнання, порівняно з дією технічної води, збільшуватися не буде.

Таблиця 3.13

Значення рН контрольних розчинів після контакту з вугіллям
різного ступеня метаморфізму

рН	Вугілля марки «Г»		Буре вугілля		Вугілля марки «Т»		Антрацит		Пірокарбон
	5 г	10 г	5 г	10 г	5 г	10 г	5 г	10 г	
2	5,18	5,28	2,90	2,95	6,24	7,16	3,03	3,03	2,27
3	5,39	5,59	3,39	3,03	7,05	7,15	5,94	6,29	3,08
4	5,44	5,72	3,84	3,12	7,36	7,38	6,58	6,73	4,13
5	5,56	5,85	3,31	3,22	7,32	7,24	6,77	6,89	5,33
6	6,11	6,64	3,84	3,43	7,35	7,35	7,15	7,02	7,03
8	6,50	6,87	3,89	3,49	7,53	7,50	7,34	7,40	7,46
9	7,80	7,65	7,60	7,55	7,70	7,75	7,44	7,41	7,38
10	7,85	7,80	7,65	7,60	7,97	7,89	7,58	7,54	7,46
11	7,95	7,85	7,85	7,70	7,38	7,43	8,05	8,12	8,55
12	8,15	8,00	8,18	8,20	9,60	10,01	8,17	8,15	8,43

Для визначення характеру зміни рН стічних вод у висококонцентрованих системах були створені дисперсні системи шляхом механічним змішуванням подрібненого вугілля зі стічними водами. Концентрація дисперсної фази дорівнювала 60 % (мас.) для вугілля марок «Г» і «Т» і 35 % (мас.) для бурого вугілля. Визначені закономірності зміни рН у концентрованих вугільних суспензіях аналогічні одержаним залежностям для розведених систем (табл. 3.14). Це дало можливість рекомендувати для подальших досліджень буре вугілля та вугілля марок «Г» і «Т».

Таблиця 3.14

Значення рН стічних вод до і після контакту з вугіллям

До контакту	Після контакту			
	Буре вугілля	Вугілля «Г»	Вугілля «Т»	Антрацит
Зразок №1 (рН=3,5)	6,40	6,15	6,10	4,90
Зразок №2 (рН=11,5)	7,80	8,15	8,05	8,95

Як видно з даних (табл. 3.15), характеристики ВВС, створених на основі стічних вод підприємства «Зоря», незначно відрізняються від контрольного експерименту, їх фізико-хімічні властивості залишаються задовільними, тож можна рекомендувати таку стічну воду для приготування водовугільного палива.

Таблиця 3.15

Параметри ВВС на основі технічної води та стічних вод підприємства «Зоря»

Склад дисперсійного середовища	Технічна вода		Вода лужного виробництва		Сепараторна вода	
	Вугілля «Г»	Вугілля «Т»	Вугілля «Г»	Вугілля «Т»	Вугілля «Г»	Вугілля «Т»
Параметри						
η , Па·с	1,40	1,25	1,54	1,35	1,25	1,10
d , мкм	25,9	15,7	34,9	20,9	24,9	16,3
ζ , мВ	-57,6	-54,1	-55,0	-37,6	-65,0	-57,6

Проведені дослідження дасть змогу стверджувати, що застосування промислових стічних вод, які містять переважно органічні домішки, для виготовлення ВВС сприяє розв'язанню проблеми їх утилізації при збереженні характеристик водовугільного палива. Отримані результати можуть бути використані як для створення ВВС, так і у процесах утилізації промислових стічних вод. Водночас, як показали проведені нами дослідження, як самостійне паливо, придатне для безпосереднього спалювання у котлоагрегатах,

можна послуговуватися тільки системами на основі вугілля «Г». Суспензії на основі вугілля «Т» і бурого вугілля самостійно можна використовувати як допоміжне паливо, без постійного підсвічування іншими теплоносіями ці суспензії не горять.

Проведені дослідження зі створення вугільних суспензій із використанням стічних вод фармацевтичного та коксохімічного виробництва повністю підтвердили одержані результати.

3.3.2. Виготовлення водовугільного палива на основі твердих відходів і стічних вод коксохімічного виробництва

Потужним споживачем кам'яного вугілля є коксохімічне виробництво. На коксування направляють вугілля, здатне самостійно та у суміші з іншими видами вугілля спікатися, тобто утворювати кокс. Виготовлення коксу супроводжується утворенням значної кількості твердих відходів (часто із концентрацією паливної складової 55÷60 % (мас.)) і стічних вод. Доцільне, з погляду створення маловідходних технологічних циклів, застосування для створення водовугільного палива твердих відходів та стічних вод одного підприємства.

Об'єктом дослідження були відходи Ясіновського коксохімічного заводу – тверді залишки та стічна вода коксохімічного виробництва (КХВ).

Для дослідження адсорбції зі стічних вод на поверхні частинок дисперсної фази водовугільних суспензій до еквівалентного об'єму стічної води додавали різну масу адсорбенту (від 0.5 до 5 г) і ретельно перемішували. Після перемішування системи витримували протягом 24 годин. Дисперсну фазу відфільтровували і досліджували отриманий фільтрат. Паралельно проводили холостий дослід.

Як показали дослідження, фільтрування значно зменшує величини оптичної густини та хімічного споживання кисню всіх досліджуваних зразків стічної води КХВ (табл. 3.16). Чітко відстежується антибатний взаємозв'язок між концентрацією адсорбенту та вимірюваними параметрами. У першому випадку це зумовлено відокремленням завислих частинок, у другому – адсорбцією домішок поверхнею частинок дисперсної фази.

Таблиця 3.16

Залежність оптичної густини та ХСК зразків стічних вод від концентрації адсорбенту

$C_{адс} \cdot 10^2,$ кг/м ³	До фільтрації	Після фільтрації	11.9	33.8	77.6	111.4	115.2	119.0
D	0.199	0.100	0.052	0.04 1	0.03 4	0.028	0.023	0.021
ХСК, мгО ₂ /л	2350	2150	2110	2100	1660	1540	1520	1490

Для стічної води початкові та кінцеві значення оптичної густини відрізняються у десять разів. Дані по біхроматному окисненню фільтратів повністю підтвердили отримані залежності оптичної густини від концентрації адсорбенту. У реальних умовах концентрація дисперсної фази ВВС значно більша, і це дає змогу стверджувати, що абсолютна більшість домішок зв'язується частинками дисперсної фази. Отже, одна з головних умов застосування стічних вод для створення ВВС виконується.

Проведені спектрофотометричні дослідження зразків стічної води після адсорбції (рис. 3.6) підтвердили, що якісний склад досліджуваних зразків до і після адсорбції не змінюється. Стічна вода КХВ має яскраво виражену смугу поглинання в діапазоні довжин хвиль 270÷290 нм, що пов'язано з вмістом у зразках фенолу. Після фільтрації та адсорбції інтенсивність поглинання зменшується, але характер закономірностей не змінюється.

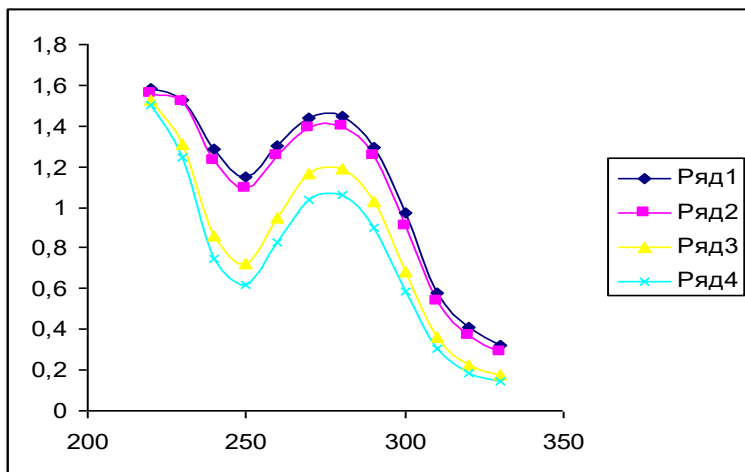


Рис. 3.6. Залежність оптичної густини D від довжини хвилі λ , для:

- 1 – вихідна стічна вода КХВ, розведення 1:10;
- 2 – стічна вода КХВ, розведення 1:10, відфільтрована;
- 3 – стічна вода КХВ, розведення 1:10, відфільтрована, після адсорбції $C_{\text{адс.}} = 7.7 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$;
- 4 – стічна вода КХВ, розведення 1:10, відфільтрована, після адсорбції $C_{\text{адс.}} = 15.2 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$

Проведені спектрофотометричне дослідження зразків, утворених під час центрифугування зразків шламовугільних суспензій, отриманих на основі стічної води коксохімічного виробництва та на технічній воді. Як впливає з даних, наведених на рисунку 3.7, склад фугатів практично ідентичний, про що свідчить характер спектрів поглинання. Більші значення оптичної густини для зразка дисперсійного середовища, виділеного із суспензії створеної на основі стічної води, можуть зумовлюватися як збереженням певної кількості домішок у дисперсійному середовищі, так і більшим виходом гумінових речовин унаслідок інтенсивнішого диспергування вугілля та збільшення міжмолекулярної взаємодії молекул гуматів, які містяться у вугільних частинках з молекулами фенолу та інших домішок.

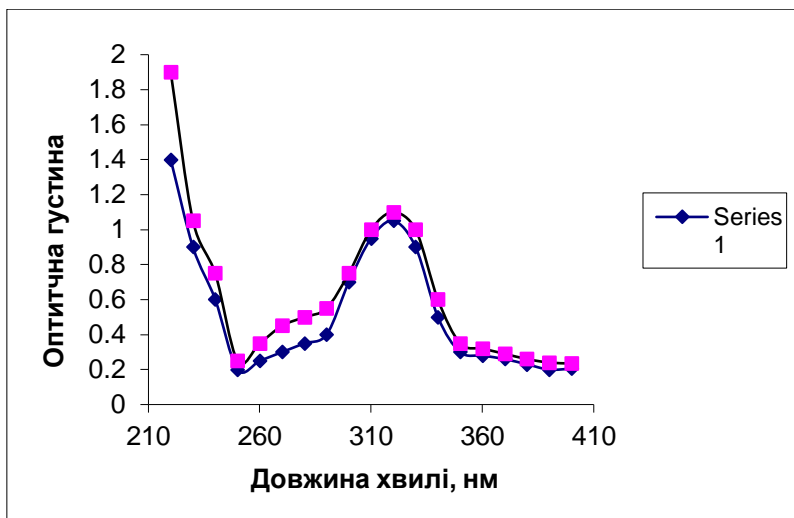


Рис. 3.7. Залежність оптичної густини D від довжини хвилі λ , для:

- 1 – фугат суспензії на основі технічної води, розведення 1:10;
- 2 – фугат суспензії на основі стічної води КХВ, розведення 1:10

Отримані результати дали змогу рекомендувати створення ВВС на основі відходів коксохімічного виробництва.

Враховуючи наявність у дисперсійному середовищі широкого спектра речовин різної природи, визначали оптимальну концентрацію добавки пластифікатора для систем, створених на відходах КХВ. Ми створили суспензії з концентрацією дисперсної фази 61, 63 і 65 % (мас.). Встановлено, що, як і у випадку виготовлення шламо-вугільних суспензій на технічній воді, оптимальна концентрація добавки дорівнює $1,0 \div 1,1$ % від маси твердої фази. Нами показано, що у вугільних суспензіях на основі різних енергоносіїв (вугілля, шлами вуглезбагачення) та різних дисперсійних середовищ (технічна вода, промислові стоки) оптимальні концентрації пластифікатора ЛСУ перебувають в одному інтервалі. Можна припустити, що механізм дії пластифікатора полягає в утворенні просторової коагуляційної сітки в об'ємі дисперсної системи і мало залежить від природи дисперсної фази.

У зв'язку з тим, що перед спалюванням у котлоагрегатах шламо-вугільні суспензії можуть протягом певного часу зберігатися у статичних умовах, досліджено зміну реологічних характеристик створених систем у часі та їх седиментаційну стійкість. Ураховуючи, що під час зберігання концентрація дисперсної фази в різних шарах дисперсної системи суспензії може змінюватися за через осідання найбільших частинок, перед вимірюванням в'язкості суспензію ретельно перемішували.

Нами виготовлені шламо-водовугільні системи з концентрацією дисперсної фази 59, 61, 63 і 65 % (мас.). Збільшення концентрації дисперсної фази (рис. 4.8) призводить до збільшення в'язкості дисперсних систем. Критична концентрація твердої фази суспензії, за якої починає різко збільшуватися її в'язкість, дорівнює 64÷65 % (мас.). У цьому разі збільшення в'язкості зумовлене реалізацією у дисперсній системі щільнішої упаковки частинок дисперсної фази, що призводить до збільшення інтенсивності міжчастинкової взаємодії у системі.

Аналіз реологічних характеристик створених систем, показав їх придатність для транспортування трубами в широкому діапазоні швидкостей і напруг зсуву (табл. 3.17).

Збільшення швидкості зсуву зумовлює зменшення в'язкості, а для швидкостей, більших 10 c^{-1} , встановлюється лінійна залежність в'язкості від швидкості зсуву (рис. 3.9).

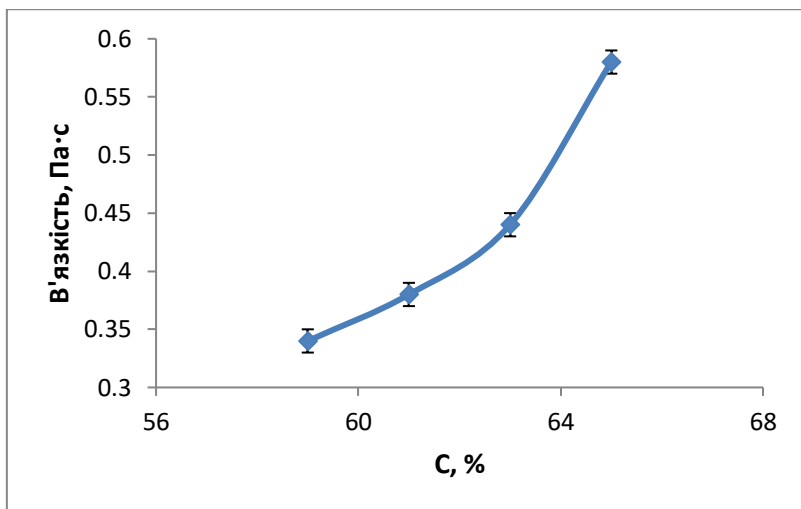


Рис. 3.8. Залежність в'язкості шламо-вугільних суспензій на основі відходів коксохімічного виробництва від концентрації дисперсної фази

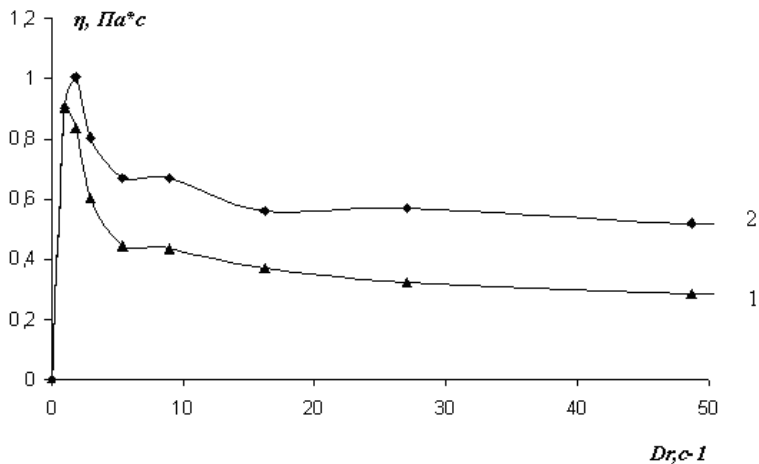


Рис. 3.9. Залежність в'язкості суспензії на основі шламів і стічних вод Ясинівського коксохімічного заводу (Ст.ф.= 63 %, (мас.)) від швидкості зсуву:

1 – свіжовиготовлена; 2 – через 24 години після виготовлення

Таблиця 3.17

Реологічні параметри шламо-вугільної суспензії, на основі
шламів і стічних вод Ясинівського коксохімічного заводу
(Ст.ф.=63 %).

Градiєнт швидкості, D_r, c^{-1}	Час зберігання суспензії, годинис									
	0		2		24		48		120	
	$\tau, \text{Па}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\tau, \text{Па}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\tau, \text{Па}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\tau, \text{Па}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\tau, \text{Па}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$
1,0	0,9	0,9	0,81	0,81	0,9	0,9	1,02	1,02	1,18	1,18
1,8	1,51	0,84	1,66	0,92	1,81	1,01	2,05	1,14	2,34	1,3
3,0	1,81	0,60	2,1	0,7	2,41	0,8	2,79	0,93	3,24	1,08
5,4	2,41	0,45	2,97	0,55	3,62	0,67	3,78	0,7	5,3	0,98
9,0	3,92	0,44	4,5	0,5	6,03	0,67	6,66	0,74	8,1	0,9
16,2	6,03	0,37	7,45	0,46	9,05	0,56	11,1 2	0,69	13,4 5	0,83
27,0	8,74	0,32	11,88	0,44	15,38	0,57	18,1	0,67	21,6	0,8
48,6	13,8 7	0,29	18,95	0,39	25,33	0,52	30,1	0,62	36,9	0,76
81,0	21,1 1	0,26	29,2	0,36	40,4	0,5	47,8	0,59	56,7	0,73
145,8	33,1 7	0,23	48,11	0,33	65,73	0,45	81,6	0,56	102, 1	0,7
243,0	45,2 3	0,19	72,9	0,3	97,03	0,4	131, 2	0,54	165, 2	0,68
437,4	71,9 9	0,16	122,5	0,28	169,0	0,39	218, 7	0,5	284, 3	0,65

За великих швидкостей зсуву відбувається руйнування структури, і система починає поводитися як ньютонівська рідина. Поступове зменшення напруги сприяє відновленню об'ємної структури в дисперсній системі. Проте повернення системи в початковий стан відбувається іншим способом (рис. 3.10.).

Аналіз реологічних характеристик виготовлених нами систем свідчить про їх придатність для транспортування трубами у широкому діапазоні швидкостей і напруги зсуву. Седиментаційна стійкість дисперсних систем, яка визначається як час до її розшарування, зростає зі збільшенням концентрації дисперсної фази, ймовірно, через досягнення щільнішого пакування частинок у системі (табл. 3.18).

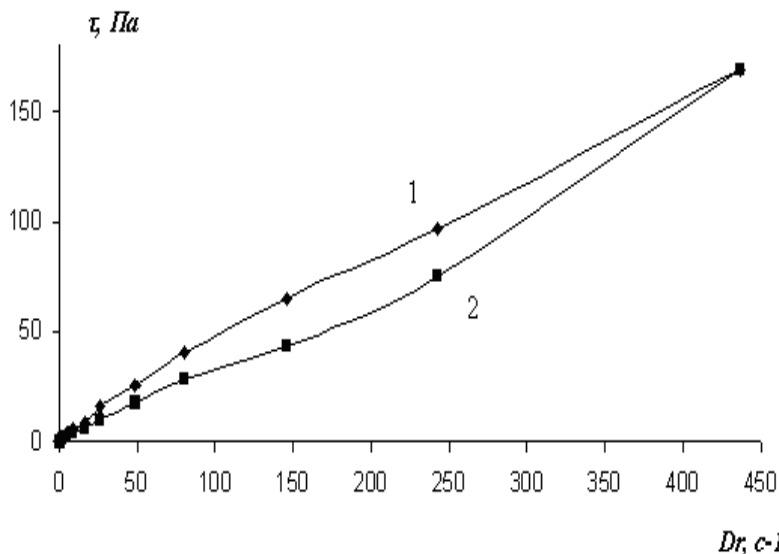


Рис. 3.10. Крива гістерезису для суспензії на основі шламів і стічних вод Ясинівського коксохімічного заводу (Ст.ф.=63%, (мас.)):

- 1 – прямий хід (збільшення швидкості зсуву);
- 2 – зворотній хід (зменшення швидкості зсуву).

Таблиця 3.18

Значення седиментаційної стійкості шламо-вугільних суспензій на основі відходів коксохімічного виробництва для різної концентрації твердої фази

C,%, (мас.)	59	61	63	65
Седиментаційна стійкість, доба	4	4,5	4,5	5

Седиментаційна стійкість створених систем менша, ніж для аналогічних систем, виготовлених із використанням технічної води. Зменшення седиментаційної стійкості може зумовлюватись утворенням агрегатів частинок дисперсної фази через зміни значень електрокінетичного потенціалу, збільшення енергії міжчастинкової взаємодії у системі та утворення на поверхні частинок щільних адсорбційних шарів.

Згідно з проведеними нами дослідженнями, в'язкість дисперсних систем збільшується не тільки внаслідок зростання концентрації дисперсної фази, але й через зміну її гранулометричного складу. Зміни умов помелу при збільшенні концентрації дисперсної фази призводять до збільшення частки високодисперсних частинок у системі. Розподіл частинок за розмірами наближається до моноmodalного (табл. 3.19).

Таблиця 3.19

Розподіл за розмірами частинок дисперсної фази шламо-вугільних суспензій на основі шламів і стічних вод Ясинівського коксохімічного заводу

Границі фракції, (d, мкм)	Вміст фракції (%; мас.); C _{т.ф.} =59 %	Вміст фракції (%; мас.); C _{т.ф.} =61 %	Вміст фракції (%; мас.); C _{т.ф.} =63 %	Вміст фракції (%; мас.); C _{т.ф.} =65 %
250 ÷ 100	40,4	39,1	38,3	34,3
100 ÷ 80	14,4	11,1	10,9	8,3
80 ÷ 40	16,2	15,3	17,8	16,3
40 ÷ 30	5,3	4,7	6,2	4,9
30 ÷ 20	7,2	8,7	8,2	9,7
20 ÷ 10	6,2	4,2	7,8	9,0
10 ÷ 5	4,1	5,3	3,2	7,6
5 ÷ 2	4,1	5,3	2,1	5,5
2 ÷ 1	1,1	5,1	2,4	2,9
1 ÷ 0,1	1,0	1,2	3,1	1,5

Збільшення концентрації дисперсної фази під час помелу призводить до інтенсивного диспергування твердої фази. Зазначимо, що наявність у стічній воді широкого спектра речовин зумовлює збільшення розклинювального тиску, внаслідок чого збільшується інтенсивність подрібнення частинок вугільних шламів порівняно із системами, виготовленими з використанням технічної води. Імовірно, це пов'язане з адсорбцією домішок, які містяться у стічній воді як на поверхні, так і у порах і мікротріщинах частинок дисперсної фази.

Спалювання висококонцентрованих водовугільних суспензій на основі стічних вод

Висококонцентровані шламо-вугільні суспензії призначені для використання енергогенеруючими підприємствами як палива, тому

головна вимога до виготовлених систем – це їх згорання із достатнім тепловим ефектом і ступенем вигорання паливної складової.

Нами визначені калориметричним методом теплові ефекти спалювання зразків вихідного шламу, шламо-вугільних суспензій за участю технічної води та стічної води Ясинівського коксохімічного виробництва з концентрацією твердої фази 63 % (мас.) і 65 % (мас.) (табл. 3.20). Під час спалювання шламів коксохімічного виробництва у вигляді суспензій на основі технічної води тепловий ефект, після перерахунку на сухе паливо, збільшується на 12÷15 % та до 20 % – на основі стічної води. Цей ефект досягається повнішим вигоранням паливної складової. Під час спалювання суспензій на основі стічних вод тепловий ефект дещо більший, що зумовлено згоранням органічних домішок.

Технологічна схема створення вугільного суспензійного палива на основі стічних вод принципово не відрізняється від схеми з використанням технічної води.

Таблиця 3.20

Теплота спалювання шламів Ясинівського коксохімічного виробництва і суспензій на їх основі

Вид палива	Теплота спалювання, кДж/кг
Шлами коксохімічного виробництва	10490
ВВС на технічній воді, $C_{тф} = 63 \%$, (мас.)	6370 / 10680
ВВС на технічній воді, $C_{тф} = 65 \%$, (мас.)	6800 / 10690
ВВС на стічній воді, $C_{тф} = 63 \%$, (мас.)	6490 / 10870
ВВС на стічній воді, $C_{тф} = 65 \%$, (мас.)	6900 / 10850

*– у графі «Теплота спалювання» перше значення відповідає тепловому ефекту спалювання суспензії, друге – перерахунок на тверду фазу

Проведені дослідження процесу спалювання водовугільного палива на основі стічних вод підприємства не показали зміни у якісному та кількісному складі газоповітряних викидів, порівняно із системами, створеними на основі технічної води. Зберігаються загальні тенденції щодо скорочення викидів в атмосферне повітря, порівняно зі спалюванням вихідної сировини у твердому стані.

3.4. Напрями підвищення стійкості та рівня екологічної безпеки використання дисперсних вугільних палив на основі твердих відходів та стічних вод підприємств паливо енергетичного комплексу України

Вібраційна обробка дисперсних вугільних палив

Проведені нами дослідження показали ефективність проведення вібраційної обробки. Як і у випадках з дисперсними паливами на основі вугілля в'язкість створених систем практично не зростає (рис. 3.10), седиментаційна стійкість збільшується (рис. 3.11), що дає можливість рекомендувати її для збереження прийнятних фізико-хімічних властивостей дисперсних вугільних палив у часі.

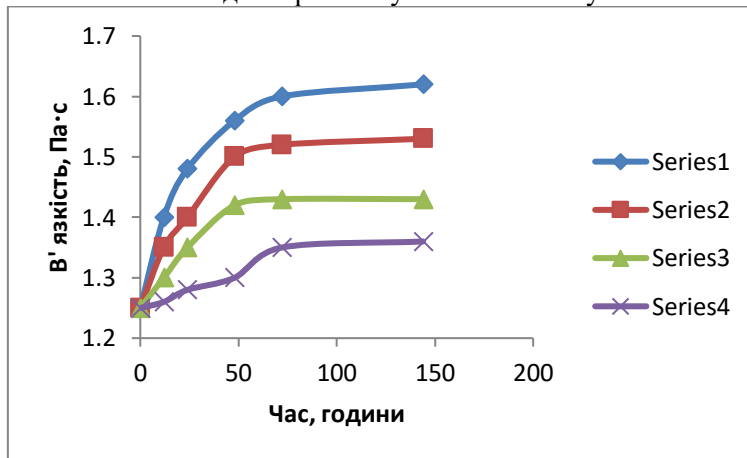


Рис. 3.10. Залежність в'язкості водовугільних суспензій на основі відходів вуглезбагачення вугілля марки «Т» від часу зберігання: 1 – без вібраційної обробки; 2 – швидкість обертання 20 обертів за хвилину; 3 – 30 обертів за хвилину; 4 – 40 обертів за хвилину

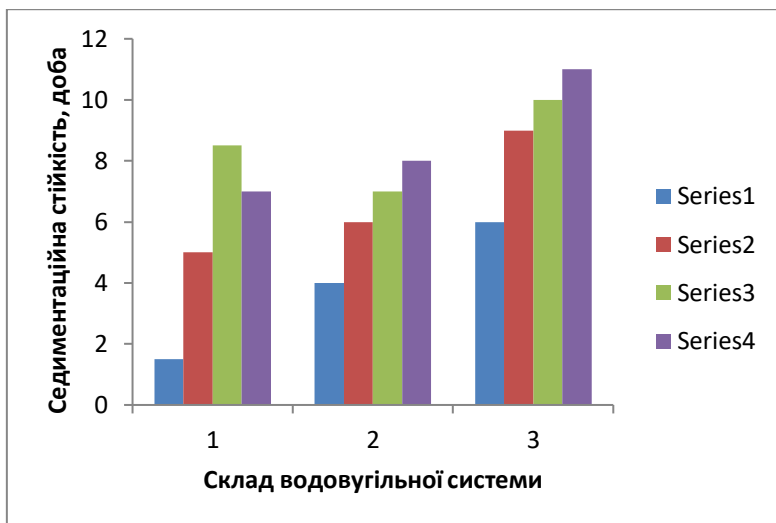


Рис. 3.11. Залежність седиментаційної стійкості водовугільних суспензій: на основі вугілля марки «Т» для: 1 – без вібраційної обробки; 2 – швидкість обертання 20 обертів за хвилину; 3 – 30 обертів за хвилину; 4 – 40 обертів за хвилину

Підвищення рівня екологічної безпеки використання дисперсних вугільних палив на основі твердих відходів та стічних вод підприємств паливо-енергетичного комплексу України

Проведені дослідження підтвердили доцільність введення до складу дисперсних вугільних палив на основі відходів дисперсних карбонатних мінералів. Введення у дисперсне паливо карбонатів у вигляді солей (Na_2CO_3 , CaCO_3) супроводжується різким збільшенням в'язкості створених систем і швидкою втратою ними седиментаційної стійкості, фізико-хімічні властивості систем із введенням до їх складу подрібнених мінералів порівняно з контрольним дослідом не погіршуються. Викиди кислотоутворювальних газів скорочуються до 80 % (табл. 3.21).

Як показали проведені нами дослідження, в'язкість водовугільних суспензій, які містять як сульфуропоглинальні добавки карбонати у вигляді натрієвих та кальцієвих солей із часом значно збільшується через агрегацію частинок дисперсної фази.

Таблиця 3.21

Характеристики водовугільних суспензій ($C_{\text{тв}} = 63 \%$) на основі відходів коксохімічного виробництва

Вид палива	В'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба	Тепло - творна здатність, кДж/кг	Ступінь вигорання палива, %, мас.
Вихідна вугільна сировина	–	–	10740	89,3
ВВС ($C_{\text{тв.}}=63 \%$)	0,90	7,5	6370	99,3
ВВС ($C_{\text{тв.}}=62 \%$ вугілля + 1 % натрію карбонату)	1,05	7,0	6170	98,3
ВВС ($C_{\text{тв.}}=61 \%$ вугілля + 2 % натрію карбонату)	1,20	5,5	6080	94,2
ВВС ($C_{\text{тв.}}=60 \%$ вугілля + 3 % натрію карбонату)	1,45	4,5	6020	93,2
ВВС ($C_{\text{тв.}}=58 \%$ вугілля + 5 % натрію карбонату)	1,60	3,5	5950	93,0
ВВС ($C_{\text{тв.}}=53 \%$ вугілля + 10 % натрію карбонату)	1,75	3,0	5840	92,7
ВВС ($C_{\text{тв.}}=62 \%$ вугілля + 1 % кальцію карбонату)	1,15	6,0	6180	98,7
ВВС ($C_{\text{тв.}}=61 \%$ вугілля + 2 % кальцію карбонату)	1,40	4,5	6120	97,5
ВВС ($C_{\text{тв.}}=60 \%$ вугілля + 3 % кальцію карбонату)	1,80	3,5	6080	96,2
ВВС ($C_{\text{тв.}}=58 \%$ вугілля + 5 % кальцію карбонату)	1,90	3,0	6000	93,0
ВВС ($C_{\text{тв.}}=53 \%$ вугілля + 10% кальцію карбонату)	1,95	2,5	5900	92,5
ВВС ($C_{\text{тв.}}=62 \%$ вугілля + 1 % доломіту)	0,95	7,0	6350	99,4
ВВС ($C_{\text{тв.}}=61 \%$ вугілля + 2 % доломіту)	1,00	7,0	6300	99,1
ВВС ($C_{\text{тв.}}=60 \%$ вугілля + 3 % доломіту)	1,02	7,0	6200	98,9
ВВС ($C_{\text{тв.}}=58 \%$ вугілля + 5 % доломіту)	1,04	6,5	6150	98,9
ВВС ($C_{\text{тв.}}=52 \%$ вугілля + 10 % доломіту)	1,05	6,5	6100	98,9

Властивості систем з мінеральною сульфуропоглинальною компонентою за своїми характеристиками мало відрізняються від контрольного досліду, тобто частинки мінералу майже не взаємодіють із іншими інгредієнтами дисперсної фази водовугільної суспензії і не беруть участь у процесах структуроутворення у таких системах.

Проведені дослідження впливу ряду речовин, здатних зв'язувати сульфур(IV) оксид, на фізико-хімічні властивості водовугільних суспензій дали змогу рекомендувати для практичного застосування дисперсний мінерал. Визначальними характеристиками створених систем є експлуатаційні, а саме: теплотворна здатність, ступінь вигорання паливної складової. Це зумовило необхідність визначення вищевказаних параметрів.

Встановлено, що введення до складу водовугільних суспензій карбонатів у вигляді солей зумовлює до поступове зменшення ступеня вигорання паливної складової. Це пов'язано з тим, що за температури спалювання палива (понад 1000 K) використані солі здатні разом із мінеральною складовою утворювати розплав, який погіршує контакт палива із киснем повітря. Такий ефект спостерігали візуально. Крім того, під час охолодження зольних залишків таких суспензій відбувалося розтріскування кварцевих «човників», у яких проводили спалювання, що свідчить про утворення розплавленої речовини. В охолодженій склоподібній масі чітко виділяються чорні залишки незгорілих вугільних частинок.

Виявлені закономірності підтвердилися під час визначення теплотворної здатності створених зразків. Спостерігається стійке зменшення калорійності палива під час збільшення концентрації добавки. Ступінь зменшення теплотворної здатності, більший за очікуваний, зумовлений зменшенням вмісту паливної складової (табл. 3.22).

Фіксація сульфур(IV) оксиду у зольних залишках у формі стійких сполук підтверджена дослідженнями якісного та кількісного аналізу золи, отриманої спалюванням суспензій. Дослідження проводили за допомогою спектрометра Spectrometrie EDX, Сучавського Штефан чел Маре університету (Румунія) у рамках програми транскордонного співробітництва.

Таблиця 3.22

Концентрація сульфур(IV) оксиду в газових викидах, які утворюються під час спалювання твердих відходів коксохімічного виробництва у вигляді пилу та вугільних суспензій

Вид палива	Маса кислих газів (кг на 1 т палива)	Маса кислих газів (кг на 1 ГДж енергії)
Вихідна вугільна сировина	72,52 / 26,15	1,756 / 0,781
BBC (C _{тв.} = 63 %)	43,54 / 16,57	1,486 / 0,653
BBC (C _{тв.} =62 % вугілля + 1 % натрію карбонату)	38,57 / 15,14	1,327 / 0,604
BBC (C _{тв.} =61 % вугілля + 2 % натрію карбонату)	27,86 / 13,54	0,968 / 0,550
BBC (C _{тв.} =60 % вугілля + 3 % натрію карбонату)	18,34 / 10,56	0,672 / 0,438
BBC (C _{тв.} =58 % вугілля + 5 % натрію карбонату)	13,23 / 6,33	0,515 / 0,272
BBC (C _{тв.} =53 % вугілля +10 % натрію карбонату)	7,56 / 3,09	0,325 / 0,145
BBC (C _{тв.} =62 % вугілля +1 % кальцію карбонату)	36,84 / 16,08	1,270 / 0,643
BBC (C _{тв.} =61 % вугілля +2 % кальцію карбонату)	25,51 / 13,29	0,893 / 0,547
BBC (C _{тв.} =60 % вугілля +3 % кальцію карбонату)	18,53 / 9,67	0,724 / 0,430
BBC (C _{тв.} =58 % вугілля +5 % кальцію карбонату)	12,73 / 5,84	0,549 / 0,268
BBC (C _{тв.} =53 % вугілля +10% кальцію карбонату)	6,83 / 2,84	0,304 / 0,137
BBC (C _{тв.} =62 % вугілля +1 % доломіту)	39,81 / 16,75	1,368 / 0,666
BBC (C _{тв.} =61 % вугілля +2 % доломіту)	28,12 / 14,54	0,975 / 0,584
BBC (C _{тв.} =60 % вугілля +3 % доломіту)	19,76 / 11,58	0,691 / 0,468
BBC (C _{тв.} =58 % вугілля +5 % доломіту)	14,83 / 7,15	0,527 / 0,294
BBC (C _{тв.} =53 % вугілля +10 % доломіту)	8,44 / 4,08	0,310 / 0,175

Проведені дослідження підтвердили вищий рівень екологічної безпеки створення та спалювання дисперсного вугільного палива порівняно із безпосереднім спалюванням твердих енергоносіїв.

Висновки за розділом

Встановлено оптимальні технологічні режими створення суспензійного водовугільного палива на основі відходів паливодобувної промисловості, шламів вуглезбагачувальних фабрик.

1. Водні суспензії на основі шламів вуглезбагачення із бімодальним розподілом частинок дисперсної фази за розмірами можна створити за одностадійною схемою. Концентрація дисперсної фази дорівнює $65\div 66\%$ (мас.), пластифікатора ЛСУ – $1,0\div 1,1\%$ (мас.). Підвищення концентрації твердої фази суспензії призводить до різкого збільшення в'язкості. Показано, що шламовугільні водні дисперсні системи можна використовувати лише як допоміжне паливо.

2. Збільшення концентрації дисперсної фази призводить до поступового зменшення електрокінетичного потенціалу поверхні частинок, що супроводжується їх агрегацією і втратою седиментаційної стійкості.

3. Між фізико-хімічними характеристиками водних суспензій на основі шламів вуглезбагачення існує функціональний зв'язок, який можна описати рівнянням першого порядку, застосування якого дає змогу з високим ступенем достовірності прогнозувати властивості таких систем.

4. Показано, що створення та впровадження шламо-вугільних суспензій допомагає скоротити антропогенний вплив за трьома напрямками:

- скорочення викидів з місць зберігання (вторинні потоки забруднюючих речовин);

- скорочення потреби у первинній сировині (скорочення викидів зумовлених її видобуванням);

- створення та впровадження палива, використання якого сприяє значному зменшенню викидів енергогенеруючих підприємств.

4. Охарактеризована можливість застосування стічних вод, насамперед забруднених органічними речовинами, як дисперсійного середовища для створення висококонцентрованих водовугільних

систем, що допомагає розв'язати проблему їх утилізації. Домішки стічних вод розкладаються за умов високої температури та наявності вільного кисню під час спалювання водовугільного палива.

5. Запропоновано технологічний режим створення водовугільного палива на основі твердих і рідких відходів коксохімічного виробництва, що дає змогу проводити їх комплексну переробку.

6. Показана ефективність вібраційної обробки екологічно прийнятних дисперсних палив, яка відкриває можливість її проведення для збереження прийнятних фізико-хімічних властивостей.

7. Показано, що введення подрібнених карбонатних мінералів (доломіту, мармуру) до водовугільних систем сприяє значному зменшенню викидів сульфур(IV) оксиду; при цьому не відбувається погіршення фізико-хімічних властивостей створених дисперсних систем.

Проведені дослідно-промислові випробування та результати впровадження свідчать про екологічну безпеку та економічну доцільність переведення виробництв на палива розроблених складів.

РОЗДІЛ 4. СТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕКОЛОГІЧНО ПРИЙНЯТНИХ ДИСПЕРСНИХ ПАЛИВ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ ДИСПЕРСІЙНИХ СЕРЕДОВИЩ

Створення суспензій із задовільними фізико-хімічними властивостями не розв'язує проблему їх використання як палива. Для безпосереднього спалювання у котлоагрегатах можна застосовувати тільки водовугільні системи на основі збагаченого вугілля марок «Г» і «Д». Суспензії на основі інших марок вугілля та вторинних паливних енергоносіїв самостійно, без постійного «підсвічування» іншими теплоносіями, не горять (табл. 4.1.).

Таблиця 4.1

Характеристики водовугільних суспензій на основі твердих енергоносіїв різної природи

Вугільна сировина	Зольність, %, мас.	Теплотворна здатність, кДж/кг	Вихід летких речовин, %, мас.	Концентрація дисперсної фази, %, мас.	Здатність до самостійного горіння
вугілля марки «Г» ДХК «Донвугілля»	5,7	34800	38,7	63	так
вугілля марки «Г» ДХК «Донвугілля»	21,8	33350	15,4	65	ні
антрацит «А» ДХК «Донбасантрацит»	41,4	32720	6,7	68	ні
відходи вуглезабагачення вугілля марки «Г», ДХК «Донвугілля»	63,0	14850	22,4	66	ні
відходи вуглезабагачення вугілля марки «Г», «Донвугілля»	62,4	12250	6,8	67	ні
тверді відходи Ясинівського коксохімічного заводу	58,4	10740	39,6	65	ні
буре вугілля «Б», (ДХК) «Олександріввугілля»	54,7	29400	60,9	33	ні

Розв'язати таку проблему можна введенням до складу вугільного суспензійного палива горючих речовин. Експериментальні зразки суспензійного вугільного палива із введенням до його складу органічних летких речовин ми створювали на основі бурого вугілля, відходів вуглезбагачення та інших некондиційних енергоносіїв.

4.1 Фізико-хімічні основи створення екологічно прийнятних дисперсних палив із використанням органічних дисперсійних середовищ

4.1.1. Процеси міжчастинкової взаємодії у дисперсних системах на основі органічних дисперсійних середовищ

Для розробки обґрунтованих, наукових засад створення композиційного суспензійного вуглецевого палива необхідно дослідити процеси структурування дисперсних систем на основі дисперсійних середовищ різної природи. Зокрема, запропоновані нами як компоненти паливних сумішей, нафтові шлами та продукти піролізу містять воду, полярні та неполярні органічні речовини. Це зумовлює актуальність досліджень процесів міжчастинкової взаємодії в таких системах.

Ефективність дії застосовуваних під час створення водовугільних систем пластифікаторів при переході до органічних дисперсійних середовищ може суттєво змінюватися. Для встановлення їх впливу на властивості вугільних суспензій на основі органічних дисперсійних середовищ визначали взаємодію частинок у системах: крупна фракція (КФ) вугілля – дрібна фракція (ДФ) вугілля; крупна фракція вугілля – аргіліт (А); дрібна фракція вугілля – аргіліт.

Проведені нами дослідження (розділ 2) допомогли встановити характер впливу добавок пластифікаторів на інтенсивність міжчастинкової взаємодії у водних висококонцентрованих вугільних дисперсних системах. Нами з'ясовано, що в органічних середовищах (етанол, толуен) відбувається зниження інтенсивності міжчастинкових взаємодій у всіх досліджуваних системах, порівняно з водними дисперсними системами (табл. 4.2). Характер залежностей залишається незмінним. Отже, природа дисперсійного середовища впливає на ефективність дії добавок, характер впливу визначається будовою молекул пластифікаторів. Зменшення інтенсивності міжчастинкової взаємодії зумовлене більшою спорідненістю

поверхневих шарів частинок вугілля й органічних середовищ, порівняно з водою. Гідрофобна поверхня частинок вугільної складової у воді не сприяє утворенню суцільної сольватної оболонки, що підвищує імовірність ефективного зіткнення частинок дисперсної фази з утворенням седиментаційно нестійких агрегатів частинок. Це підтверджується збільшенням значень седиментаційної стійкості дисперсних систем при переході до органічних дисперсійних середовищ. Седиментаційна стійкість більше зростає у дисперсних системах, створених на основі толуолу, що підтверджує гіпотезу про більшу спорідненість поверхневих шарів вугільних частинок та неполярних розчинників. Тобто у системі утворюється стійка структура, елементи якої надійно фіксуються на відстані, яка запобігає їх взаємодії та наступній агрегації. Відстань між частинками підтримується завдяки прошаркам дисперсійного середовища, молекули якого взаємодіють із поверхнею. У таких системах дрібнодисперсніші частинки мінеральної складової (аргіліт), які мають гідрофільну поверхню, імовірніше, фіксуються у структурних порожнинах, не беручи безпосередньої участі в формуванні структури. Водночас їх наявність збільшує стійкість самої системи через досягнення щільнішого пакування частинок. Тобто у результаті такої дії добавки у дисперсійній системі реалізується структура, за якої агрегати вугільних частинок будуть відокремлені частинками мінеральної складової.

Введення у систему добавок ЛСТNa та ЛСУ, молекули яких мають просторову будову, зумовлює зменшення кількості ефективних зіткнень між частинками, які спричиняють утворення їх агрегатів, можливо, через створення певних просторових ускладнень. Причому ЛСУ ефективніше діє у водних розчинах. Імовірно, це пов'язано з ефективною диспергуючою дією додатково введеного луку. Інтенсифікація процесів вимивання гумінових речовин із частинок вугільної складової призводить до зменшення їх механічної міцності та руйнування.

Таблиця 4.2

Значення ефективного коефіцієнта налипання ($K_{\text{эф}}$) в різних дисперсійних середовищах

Дисперсійне середовище	Добавка	Концентрація, кг/м^3	$K_{\text{эф}}$		
			КВ–МВ	КВ –А	МВ – А
Етанол	ЛСУ	0,00	1,60	1,30	2,10
		0,01	0,80	0,50	1,10
		0,02	0,20	0,10	0,60
		0,04	0,05	0,05	0,15
		0,06	0,00	0,05	0,05
		0,08	– 0,05	0,00	0,00
		0,10	– 0,07	–0,01	–0,02
		0,12	–0,08	–0,05	–0,05
	0,15	–0,10	–0,05	–0,05	
	ЛСТNa	0,01	0,70	0,40	0,90
		0,02	0,10	0,01	0,40
		0,04	0,00	0,00	0,05
		0,06	– 0,05	–0,05	–0,05
		0,08	–0,10	–0,1	–0,10
		0,10	–0,15	–0,12	–0,12
0,12		–0,17	–0,15	–0,15	
0,15	–0,18	–0,15	–0,15		
Толуен	ЛСУ	0,00	0,70	0,65	1,10
		0,01	0,40	0,30	0,50
		0,02	0,10	0,05	0,20
		0,04	0,05	0,00	0,15
		0,06	0,05	–0,05	0,10
		0,08	0,00	–0,07	0,05
		0,10	–0,02	–0,10	0,00
		0,12	–0,05	–0,10	–0,05
	0,15	–0,05	–0,10	–0,05	
	ЛСТNa	0,01	0,30	0,20	0,30
		0,02	0,00	0,00	0,10
		0,04	–0,05	–0,05	0,05
		0,06	–0,05	–0,10	0,00
		0,08	–0,07	–0,12	–0,05
		0,10	–0,1	–0,15	–0,05
0,12		–0,1	–0,15	–0,07	
0,15	–0,1	–0,15	–0,10		

Своєю чергою ЛСТНа більш ефективна у дисперсних системах на основі органічних середовищ, найперше у толуені. Це підтверджує гіпотезу про зменшення ролі електростатичної взаємодії у системах на основі неполярних дисперсійних середовищ. Крім цього, стабілізаційна дія добавок зумовлена утворенням на поверхні частинок адсорбційного шару, який формує додаткові просторові ускладнення для агрегації частинок. У цьому разі частинки мінеральної складової після утворення на них адсорбційного шару беруть участь у формуванні структури, підвищуючи її стійкість.

Тобто, показано, що при переході до органічних дисперсійних середовищ процеси структуроутворення визначаються, переважно молекулярною складовою розклинювального тиску. Утворення стійких зв'язків у таких системах найімовірніше між співрозмірними частинками різної природи (глиниста складова – вугільна складова). Саме взаємодія між такими частинками визначає основні властивості вугільних систем.

Одним із основних факторів, які розкривають інтенсивність міжчастинкової взаємодії, – електростатична взаємодія, тому необхідно було дослідити вплив природи дисперсійного середовища на ефективність дії речовин пластифікаторів на заряд частинок.

Раніше (розділ 2) нами показано, що у водному дисперсійному середовищі наявність у системі ЛСТНа і ЛСУ призводить до незначного збільшення значень електрокінетичного потенціалу частинок дисперсної фази як вугільної, так і мінеральної природи. В органічних дисперсійних середовищах характер дії використаних речовин не змінюється. Значно змінюється ступінь їх впливу на значення електрокінетичного потенціалу частинок (табл. 4.3). Це пов'язане зі зміною діелектричної проникності органічних дисперсійних середовищ.

Отже, у вугільних суспензіях на основі органічних дисперсійних середовищ процеси структуроутворення дисперсної фази характеризуються головно, молекулярною складовою розклинювального тиску. Седиментаційна стійкість вугільних систем на основі етанолу та толуолу зростає, порівняно зі системами на основі води через утворення у системі стійкої просторової структури.

Таблиця 4.3

Значення електрокінетичного потенціалу частинок вугільної та мінеральної складової в різних дисперсійних середовищах

Дисперсійне середовище	Добавка	Концентрація, кг/м ³	Електрокінетичний потенціал, мВ	
			Вугільна складова	Аргіліт
Етанол	ЛСУ	0,00	- 29	- 17
		0,01	- 37	- 23
		0,02	- 43	- 27
		0,04	- 48	- 29
		0,06	- 51	- 32
		0,08	- 54	- 36
		0,10	- 56	- 38
		0,12	- 57	- 41
	0,15	- 58	- 42	
	ЛСТNa	0,01	- 35	- 21
		0,02	- 38	- 24
		0,04	- 42	- 26
		0,06	- 45	- 28
		0,08	- 47	- 31
		0,10	- 50	- 32
		0,12	- 51	- 34
0,15		- 52	- 37	
Толуен	ЛСУ	0,00	- 14	- 9
		0,01	- 21	- 12
		0,02	- 25	- 15
		0,04	- 27	- 17
		0,06	- 29	- 20
		0,08	- 32	- 22
		0,10	- 34	- 24
		0,12	- 36	- 26
	0,15	- 37	- 27	
	ЛСТNa	0,01	- 17	- 11
		0,02	- 22	- 12
		0,04	- 25	- 14
		0,06	- 26	- 15
		0,08	- 28	- 17
		0,10	- 29	- 19
		0,12	- 31	- 20
0,15		- 32	- 21	

Встановлено, що введення у систему добавок ЛСТНа ЛСУ, молекули яких мають просторову будову, призводить до зменшення кількості ефективних зіткнень між частинками, які спричиняють до утворення їх агрегатів. Показано, що ЛСУ ефективніше діє у водних розчинах, ЛСТНа ефективніша у дисперсних системах на основі органічних середовищ. Показано, що в дисперсних системах на основі органічних дисперсійних середовищ зменшується роль електростатичної взаємодії між частинками, а процеси структуроутворення визначаються переважно молекулярною складовою розклинювального тиску.

4.1.2. Вплив хімічної спорідненості поверхні частинок та дисперсійного середовища на седиментаційну стійкість дисперсних систем

Урахування спорідненості дисперсійного середовища до поверхні твердої фази під час модифікування дає змогу у багатьох випадках передбачити властивості дисперсних систем і цілеспрямовано впливати на їх властивості.

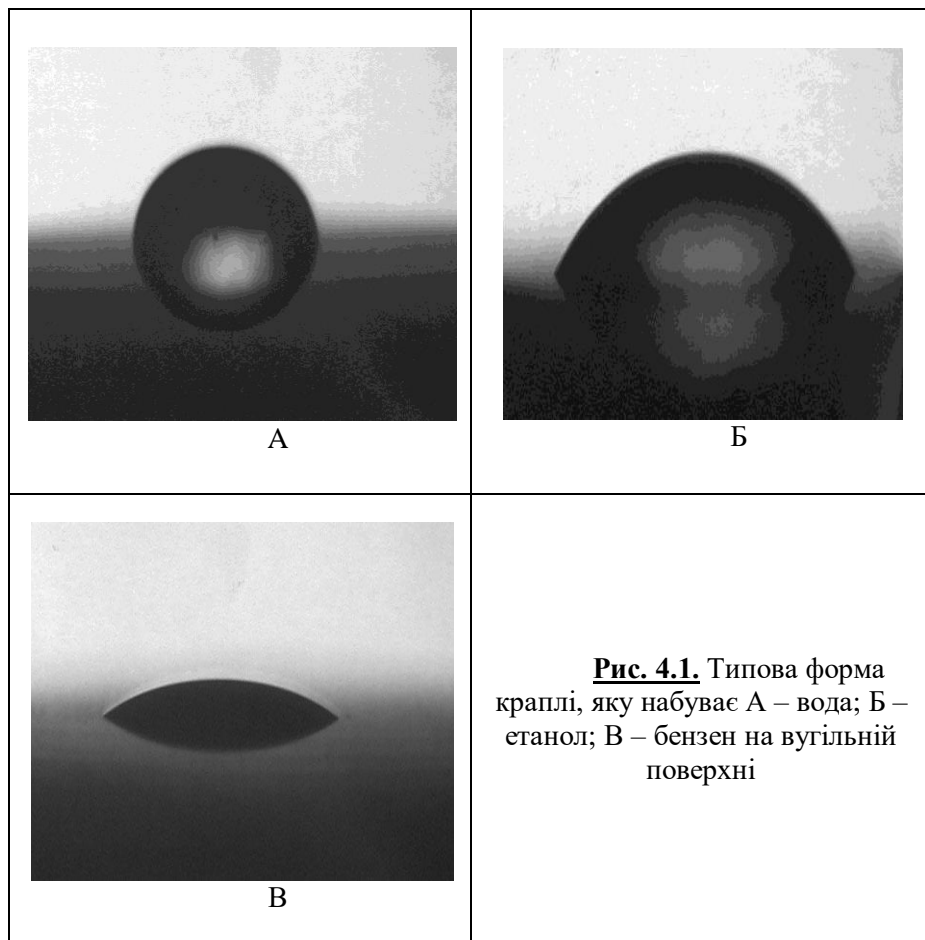
Проведений нами аналіз впливу будови молекули дисперсійного середовища на енергію адгезійної взаємодії в системі «дисперсійне середовище – вугільна поверхня» свідчить, що максимальними значеннями роботи адгезії характеризуються системи «вода – вуглецева поверхня» (табл. 4.4). Незважаючи на інтенсивну адгезійну взаємодію в системі розтікання краплі поверхнею не відбувається, що зумовлено великим значенням поверхневого натягу води (рис. 4.1 А).

Таблиця 4.4

Значення роботи адгезії в системі «дисперсійне середовище – вугільна поверхня»

Дисперсійне середовище	$\cos \Theta$	Поверхневий натяг, мДж/м ²	Робота адгезії, мДж/м ²
Вода	0,814	72,75	131,98
Етанол	0,976	22,61	44,67
Бензен	0,976	28,83	59,97

У системах «етанол – вугілля», «бензен – вугілля» значення енергії адгезійної взаємодії значно зменшуються, порівняно із системою «вода – вугілля». Краплі органічних речовин розтікаються поверхнею зразків вугілля, причому чим неполярніша речовина, тим більше розтікання краплі (рис. 4.1 Б,В). Розтікання (порівняно з водою) може бути також пояснено меншими значеннями поверхневого натягу рідин.



З одержаних даних можна дійти висновку, що ступінь розтікання краплі поверхнею вугільних зразків пропорційна магнітному моменту молекул потенційного дисперсійного середовища. Тобто вугільні суспензії на основі органічних речовин повинні бути більш стійкішими.

Як показали проведені дослідження, фізико-хімічні властивості водовугільних суспензій дають змогу використовувати їх як паливо. В діапазоні концентрацій 59 ÷ 63 % (мас.) в'язкість перебуває у межах 1,6 – 2,05 Па·с. Седиментаційна слугує дозволяє транспортуванню їх як автомобільним транспортом, так і трубами (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

Фізико-хімічні властивості водовугільних суспензій

Концентрація твердої фази, %, мас.	В'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
59	1,60	11,0
61	1,75	14,5
63	2,05	22,0

У системах чітко відстежується зростання в'язкості та седиментаційної стійкості при збільшенні концентрації дисперсної фази, що підтверджує наявність функціонального зв'язку між основними параметрами, які характеризують висококонцентровані вугільні суспензії.

За використання як дисперсійного середовища етанолу відбувається незначне збільшення в'язкості суспензій (до 5÷6 %), значно (в 1,5 рази) зростає їх седиментаційна стійкість. Збільшення в'язкості зумовлене інтенсивнішим вимиванням органічних речовин із вугільних частинок у середовищі етанолу, ніж у водному середовищі. Це призводить як до збільшення в'язкості дисперсійного середовища, так і до збільшення інтенсивності взаємодії між частинками, що сприяє утворенню стійкішої структури. Саме інтенсифікацією процесів структурування можна пояснити значне збільшення седиментаційної стійкості дисперсних систем (табл. 4.6).

Таблиця 4.6

Фізико-хімічні властивості вугільних суспензій на основі етанолу

Концентрація твердої фази, %, мас.	В'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
59	1,70	16,0
61	1,90	22,5
63	2,20	28,0

Під час використання як дисперсійного середовища бензену відбувається ще більше зростання в'язкості та седиментаційної стійкості суспензій (табл. 4.7). Імовірно, процеси вимивання органічних речовин у середовищі бензену відбуваються ще інтенсивніше. Це супроводжується не лише збільшенням в'язкості дисперсійного середовища та інтенсивності процесів міжчастинкової взаємодії, але призводить до набухання зовнішніх шарів вугільних частинок зі зростанням об'ємної частки дисперсної фази, і, як наслідок, збільшення сил внутрішнього тертя. Крім цього, імовірні процеси подальшої диспергації (руйнування) частинок у середовищі бензену. Це причина збільшення частки дрібнодисперсних частинок, що не бажано.

Таблиця 4.7

Фізико-хімічні властивості вугільних суспензій на основі бензену

Концентрація твердої фази, %, мас.	В'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
59	1,80	17,0
61	2,05	24,5
63	2,40	35,0

Проведені дослідження дають змогу стверджувати, що для створення вугільних суспензій фізико-хімічна природа дисперсійного середовища має велике значення. Системи з оптимальними характеристиками можна створити за певних значеннях хімічної спорідненості між молекулами дисперсійного середовища та частинками поверхні дисперсної фази. За недостатньої взаємодії (водні суспензії) системи мають меншу в'язкість, але відносно малу седиментаційну стійкість. За великої спорідненості відбувається псевдорозчинення частинок дисперсної фази, утворення однорідної

системи з великою в'язкістю. Імовірно, що в цьому разі змінюється тип структури. У водному та спиртовому середовищах частинки фіксуються у структурі завдяки утворенню місткових зв'язків. У бензені – через руйнування частинок, їх набухання та збільшення дрібнодисперсних частинок, взаємодія між частинками – за механізмом пружних сфер.

Порівняльний аналіз параметрів вугільних систем, створених з використанням різних дисперсійних середовищ наведена на рис. 4.2.

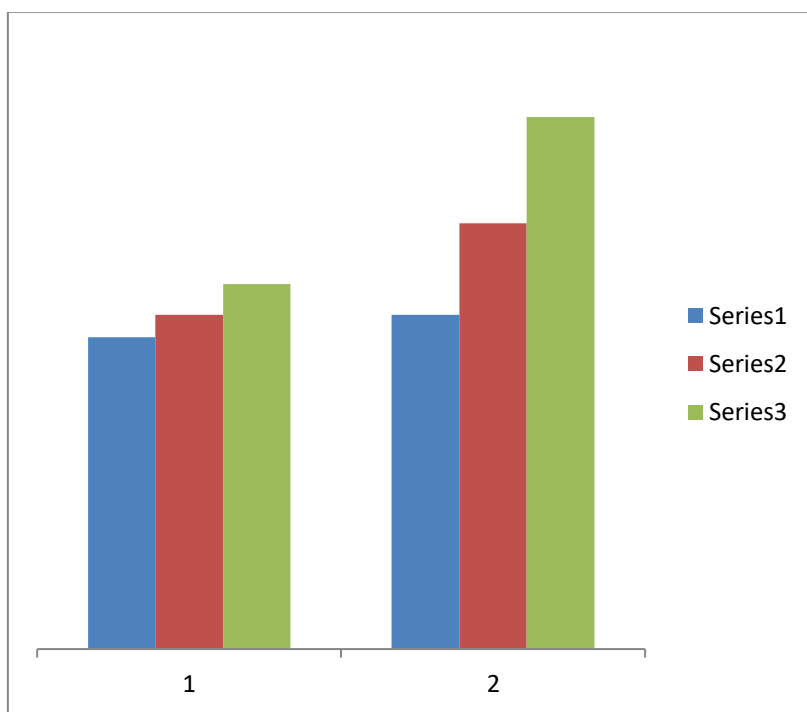


Рис. 4.2. В'язкість (1) та седиментаційна стійкість (2) вугільних суспензій ($C_{\text{тв}}=63\%$) на основі води (ряд 1); етанолу (ряд 2); бензену (ряд 3)

Отже, стійкість дисперсних систем на основі вугільних суспензій залежить від фізико-хімічних характеристик дисперсійного середовища, насамперед ступеня спорідненості молекул дисперсійного середовища до поверхні вугільних частинок. При переході від води до органічних дисперсійних середовищ процеси структуроутворення визначаються, здебільшого вимиванням органічних речовин з частинок дисперсної фази, що призводить до збільшення в'язкості та седиментаційної стійкості дисперсних систем. Седиментаційна стійкість вугільних систем на основі етанолу та бензену значно збільшується, порівняно із системами на основі води завдяки утворенню у системі стійкої просторової структури. Системи з оптимальними характеристиками можна створити за певних значень хімічної спорідненості між молекулами дисперсійного середовища та частинками поверхні дисперсної фази. За недостатньої взаємодії системи мають малу седиментаційну стійкість, а за великої – в'язкість.

Одержані результати важливі під час створення альтернативних суспензійних палив на основі органічних дисперсійних середовищ.

Для визначення впливу органічних дисперсійних середовищ на фізико-хімічні властивості вугільних суспензій найзручніший об'єкт буре вугілля. Його розвинута поверхня допомагає проводити модифікацію поверхні частинок дисперсної фази, поступово змінюючи тип структури, яка реалізується в дисперсній системі.

4.2. Створення екологічно прийнятних дисперсних палив на основі органічних дисперсійних середовищ

4.2.1. Виготовлення вугільного суспензійного палива на основі бурого вугілля

Буре вугілля тривалий час не мало великого товарного попиту і використовувалося, як правило, тільки у районах залягання його основних родовищ. Це зумовлено нерентабельністю транспортування малокалорійного енергоносія на великі відстані. Наприкінці ХХ століття в Україні зроблені спроби створення висококонцентрованих суспензій на основі бурого вугілля. Питання про безпосереднє застосування суспензій як палива через малу теплотворну здатність бурого вугілля не розглядалося. Для створення вугільних суспензій на основі бурого вугілля, придатних для безпосереднього спалювання у

топках котлоагрегатів, необхідно збільшити енергетичну цінність таких систем.

Для зменшення природної вологості бурого вугілля з метою подальшого його використання для приготування суспензійного вугільного палива доцільно попередньо висушувати вихідне вугілля і потім модифікувати легкозаймистими речовинами. Проведення такої модифікації допомагає збільшити вміст у системі паливної складової, не збільшуючи вміст дисперсної фази.

Під час створення суспензій для їх транспортування та безпосереднього застосування як палива необхідно досягнути максимальної концентрації паливної складової суспензії за збереження незначної в'язкості та високої седиментаційної стійкості.

Враховуючи фізико-хімічні характеристики бурого вугілля, можливі два варіанти застосування енергетичних добавок:

- безпосереднє застосування як дисперсійного середовища або змішування з водою під час помелу;

- модифікування частинок бурого вугілля після попереднього просушування, через заповнення пор частинок дисперсної фази.

Об'єкт дослідження – буре вугілля марки «Б» Олександрійського родовища; модифікатори – різні органічні речовини та відходи їх виробництва.

Виявлено, що поглинання модифікатора відбувається як внутрішніми порами частинок вугілля, так і їх поверхнею. Кількість поглиненої речовини показала, що буре вугілля характеризується великим об'ємом внутрішніх пор. Природа речовини модифікатора мало впливає на поглинальну здатність частинок бурого вугілля, що свідчить про неупорядковану будову поверхні його частинок і наявність пор різного діаметра й об'єму. У середньому поглинальна здатність становить 0,8 мл рідкого модифікатора на 1 г вугілля (табл. 4.8). За збільшення кількості модифікатора поглинання порами більше не відбувається, і надлишковий модифікатор візуально спостерігається у бюксі у вигляді крапель. Збільшення розмірів молекул модифікатора у ряду «вода – етанол – бутанол – сивушні масла» призводить до незначного зменшення об'єму поглиненої речовини. При збільшенні розмірів молекул модифікатора збільшується їх частина, адсорбована поверхнею частинок, про що свідчить поява характерного блиску поверхні частинок і результати

експериментів із відмивання адсорбованої речовини іншими розчинниками. Під час модифікації нафтою велика її частина адсорбується саме поверхнею частинок, і після досягнення насичення утворюється конгломерат частинок, пов'язаних між собою адсорбційними шарами молекул нафтових вуглеводнів.

Для визначення ступеня модифікації поверхні частинок модифікованого бурого вугілля визначали теплоту змочування їх поверхні. Тепловий ефект розраховували з урахуванням теплових ефектів взаємодії бурого вугілля та модифікатора з водою.

Таблиця 4.8

Поглиналина здатність зразків бурого вугілля (мл/г)

№ зразка	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Об'єм модифікатора (мл)	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	7,0	8,0
Вода	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
Етанол	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Бутанол-1	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
Сивушні масла	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
Нафта	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+

«-» – відсутність рідкої фази; «+» – наявність рідкої фази

Результати дослідження (рис. 4.3) дають змогу стверджувати, що модифікація частинок вугілля призводить до зменшення теплоти їх змочування, тобто гідрофобізацію їх поверхні. Гідрофобізація поверхні зумовлена тим, що молекули добавок, які мають дифільну будову, адсорбуються переважно через взаємодію функціональних (як правило, гідрофільних) груп із гідрофільними ділянками поверхні частинок дисперсної фази. Гідрофобна частина молекули орієнтована до розчину, що спричинює зменшення площі гідрофільних ділянок на мозаїчній поверхні частинок бурого вугілля. Збільшення гідрофобності поверхні унеможлиблює участь у процесі структуроутворення гідрофільних речовин, тобто в системі реалізується лише один вид структури.

Для визначення можливості практичного застосування суспензійного вугільного палива на основі бурого вугілля нами були виготовлені системи із концентрацією дисперсної фази 30 % (мас.). Суспензії формували, використовуючи модифіковане та вихідне буре вугілля. Як видно з даних (табл. 4.9), модифікація дисперсної фази етанолом, бутанолом і сивушними маслами мало впливає на в'язкість виготовлених систем порівняно з контрольним експериментом. Ці системи характеризуються малою седиментаційною стійкістю, найперше під час застосування модифікаторів, обмежено розчинних у воді.

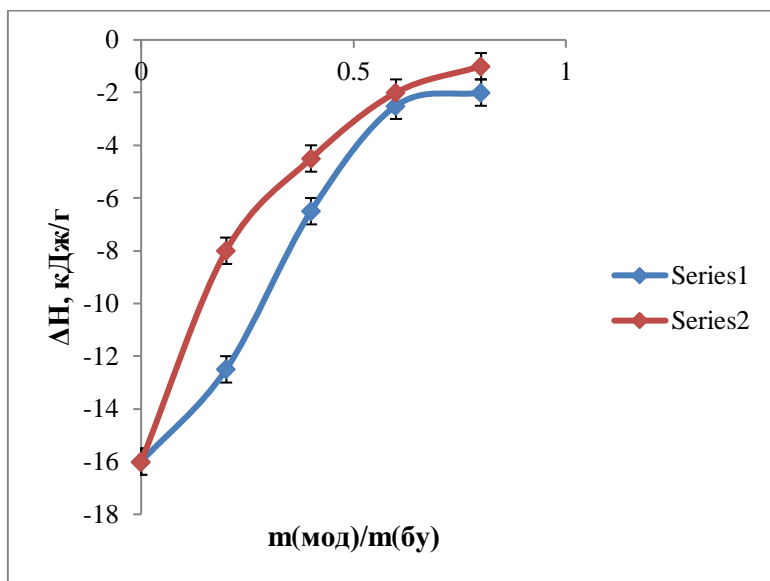


Рис. 4.3. Вплив співвідношення модифікатор – буре вугілля на теплоту змочування водою поверхні його частинок: 1 – ізопропанол; 2 – бутанол-1.

Зміна в'язкості створених систем зумовлена як модифікацією поверхні частинок дисперсної фази через утворення адсорбційних шарів, так і через зміни характеристик дисперсійного середовища внаслідок надходження до нього молекул модифікатора як з поверхні частинок, так і з внутрішніх пор, під час руйнування частинок в

процесі помелу. У разі застосування обмежено розчинних у воді модифікаторів (бутанол, сивушні масла) відбувається утворення емульсії.

Зміна характеристик поверхневого шару частинок і властивостей дисперсійного середовища впливає на інтенсивність взаємодії між частинками, ступінь структурування системи, і у кінцевому рахунку на в'язкість створюваних систем. Після модифікування вихідного вугілля індивідуальними речовинами (етанол, бутанол) в'язкість систем дещо збільшується порівняно з водними суспензіями, натомість за модифікації сивушними маслами відбувається незначне зменшення в'язкості. Тобто необхідно, щоб речовини, запропоновані як пластифікатори під час виготовлення ВВС, містили низько- і високомолекулярні компоненти.

Застосування обмежено розчинних у воді модифікаторів призводить до утворення емульсії, що супроводжується розшаруванням суспензій за відсутності перемішування, втратою седиментаційної стійкості. На поверхні системи утворюється шар речовини-модифікатора. Вугільна складова (дисперсна фаза суспензій) залишається у водно-спиртовій частині. Після повторного перемішування система швидко відновлює свої характеристики, причому збільшення в'язкості при зберіганні у герметичному посуді не спостерігається.

Зміна реологічних характеристик і седиментаційної стійкості виготовлених систем зумовлені процесами адсорбції-десорбції молекул речовин-модифікаторів із поверхні вугільних частинок, а також із пор під час руйнування частинок дисперсної фази.

Ефективність помелу при застосуванні всіх досліджуваних речовин (крім нафти) збільшується, про що свідчить гранулометричний склад створених систем (табл. 4.10). Збільшення інтенсивності подрібнення, імовірно, відбувається через збільшення адсорбційної складової розклинювального тиску, що дало змогу зменшити час помелу до 20 хвилин. Зменшення седиментаційної стійкості систем, крім випадків розшарування паливної суміші, може бути наслідком зниження значень електрокінетичного потенціалу частинок дисперсної фази суспензій за рахунок утворення на їх поверхні адсорбційного шару (табл. 4.11).

Таблиця 4.9

Характеристики суспензій на основі модифікованого бурого вугілля

Склад суспензій	Концентрація твердої фази, % (мас.)	Концентрація паливної складової, % (мас.)	В'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
Буре вугілля – 120 г; Вода – 280 г; ЛСУ – 1,2 г	30	23,25	1,22	4,5
Буре вугілля – 120 г; Етанол – 96 г; Вода – 184 г; ЛСУ – 1,2 г	30	47,25	1,35	4,0
Буре вугілля – 120 г; Ізопропанол – 96 г; Вода – 184 г; ЛСУ – 1,2 г	30	47,25	1,30	4,0
Буре вугілля – 120 г; Бутанол – 96 г; Вода – 280 г; ЛСУ – 1,2 г	30	47,25	1,42	2,5
Буре вугілля – 120 г; Вода – 280 г; Сивушні масла – 96 г; ЛСУ – 1,2 г	30	47,25	1,12	3,0
Буре вугілля – 120 г; Вода – 280 г; Нафта – 96 г; ЛСУ – 1,2 г	30	47,25	3,9	12

Таблиця 4.10

Розподіл частинок вугільної суспензії на основі бурого вугілля
за розмірами, % (мас.)

Границі фракції, (г, мкм)	Немодифіковане вугілля	Модифіковане етанолом	Модифіковане бутанолом	Модифіковане сивушним і маслами	Модифіковане нафтою
125 ÷ 15	42,5	36,4	32,6	28,7	47,5
15 ÷ 10	16,3	14,6	14,8	13,6	14,4
10 ÷ 7,5	15,7	16,2	16,0	19,5	13,9
7,5 ÷ 5,0	9,4	12,3	10,2	13,2	7,5
5,0 ÷ 3,5	7,3	7,8	9,5	12,3	6,2
3,5 ÷ 2,0	6,3	8,8	12,1	9,7	7,3
2,0 ÷ 1,0	2,5	3,9	4,2	3,0	3,2

З метою збільшення седиментаційної стійкості систем, створюваних із застосуванням модифікаторів, обмежено розчинних у воді (бутанол, сивушні масла) у систему вводили емульгатор ОП-10. Застосування цієї речовини дало змогу значно збільшити седиментаційну стійкість суспензій. В'язкість систем при цьому практично не змінюється (табл. 4.12).

Таблиця 4.11

Значення електрокінетичного потенціалу частинок дисперсної фази вугільної суспензії на основі бурого вугілля

Модифікатор	Електрокінетичний потенціал, мВ
-	- 44
Етанол	- 35
Бутанол	- 27
Сивушні масла	- 22
Нафта	- 12

Суспензії, виготовлені на основі вугілля, модифікованого нафтою, характеризуються значною в'язкістю і високою седиментаційною стійкістю. Це зумовлено утворенням у системі просторової структури внаслідок інтенсивної міжмолекулярної взаємодії складових органічних речовин нафти та вугілля. Такі системи зберігають структуру у часі, але їх транспортування трубами неможливе.

Таблиця 4.12

Характеристики суспензій на основі бурого вугілля за участю емульгатора

Склад	В'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
Буре вугілля – 120 г; Бутанол – 96 г; Вода – 280 г; Пластифікатор – 1,2 г; ОП-10 – 0,2 г	1,44	3,5
Буре вугілля – 120 г; Бутанол – 96 г; Вода – 280 г; Пластифікатор – 1,2 г; ОП-10 – 0,4 г	1,39	4,5
Буре вугілля – 120 г; Бутанол – 96 г; Вода – 280 г; Пластифікатор – 1,2 г; ОП-10 – 0,6 г	1,41	5,0
Буре вугілля – 120 г; Вода – 280 г; Сивушні масла – 96 г; Пластифікатор – 1,2 г; ОП-10 – 0,2 г	1,18	4,5
Буре вугілля – 120 г; Вода – 280 г; Сивушні масла – 96 г; Пластифікатор – 1,2 г; ОП-10 – 0,4 г	1,22	5,5
Буре вугілля – 120 г; Вода – 280 г; Сивушні масла – 96 г; Пластифікатор – 1,2 г; ОП-10 – 0,6 г	1,23	6,0

Встановлено, що порядок введення речовин-модифікаторів помітно впливає на властивості створених систем. Фізико-хімічні характеристики систем на основі попередньо модифікованого вугілля значно відрізняються від систем, виготовлених із введенням модифікатора безпосередньо у дисперсійне середовище перед проведенням помелу. Виявлення впливу рівня модифікації на властивості системи допоможе цілеспрямованіше й ефективніше змінювати їх показники у необхідному напрямку.

Нами створені системи на основі немодифікованого та модифікованого різною мірою бурого вугілля; модифікатор – ізопропіловий або бутиловий спирти. Модифікатор вводили у систему в таких пропорціях (табл. 4.14).

Таблиця 4.13

Ступінь вигорання паливної складової бурого вугілля при спалюванні у твердому вигляді та у вигляді концентрованої суспензії

Зразок	Маса зразка (г)	Маса сухої речовини (г)	Маса паливної складової до спалювання (г)	Маса золи після спалювання (г)	Маса паливної складової після спалювання (г)	Ступінь вигорання паливної складової (%) *
Буре вугілля (W=14 %)	20	17,2	13,3	5,7	1,8	86,5
ВВС на основі бурого вугілля (немодифіковане)	50	15,0	23,6 (11,6+12)	3,65	0,25	99,0 / 97,9
ВВС на основі бурого вугілля (модифіковане етанолом)	50	15,0	23,6 (11,6+12)	3,6	0,2	99,2 / 98,3
ВВС на основі бурого вугілля (модифіковане бутанолом)	50	15,0	23,6 (11,6+12)	3,62	0,22	99,1 / 98,2
ВВС на основі бурого вугілля (модифіковане сивушними маслами)	50	15,0	23,6 (11,6+12)	3,58	0,18	99,4 / 98,5

* – ступінь вигорання визначали від загальної кількості паливної складової (перше значення) та від вугільної паливної складової (друге значення)

Таблиця 4.14

Співвідношення маси модифікатора, використаної на попередню модифікацію, і безпосередньо введеної у дисперсійне середовище

№ зразка	Частка модифікатора, витрачена на попереднє модифікування	Частка модифікатора, введеного у дисперсійне середовище
1	1	0
2	0,75	0,25
3	0,50	0,50
4	0,25	0,75
5	0	1

Проведені дослідження показали (табл. 5.14), що збільшення частки модифікатора, використаного на попереднє модифікування, сприяє зменшенню в'язкості створених систем і часу до початку розшарування системи. При модифікації частинок бурого вугілля збільшується гідрофобність їх поверхні у водному дисперсійному середовищі. Це зумовлює зниження інтенсивності контактних взаємодій між частинками дисперсної фази, і, як наслідок, відбувається зменшення в'язкості таких систем і їх седиментаційної стійкості.

У дисперсних системах, створених способом безпосереднього введення добавок у дисперсійне середовище, реалізується інша структура. Частинки вугілля мають мозаїчну поверхню, а дисперсійне середовище складається з води, молекули якої легко адсорбуються на гідрофільних ділянках, і речовини-модифікатора, молекули якого адсорбуються на гідрофобних ділянках. Властивості створених систем наведено у табл. 4.15.

Таблиця 4.15

Параметри суспензій на основі бурого вугілля різного ступеня модифікації

№ зразка	В'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
Ізопропіловий спирт		
1	1,30	4,0
2	1,35	4,5
3	1,40	5,0
4	1,48	6,0
5	1,63	6,0
Бутиловий спирт		
1	1,42	2,5
2	1,45	4
3	1,48	7
4	1,52	7
5	1,56	7,5

Є підстави стверджувати, що в системі утворюється подвійна структура, у якій частинки дисперсної фази інтенсивно взаємодіють між собою. Така структура стійкіша у часі, спроможна чинити опір зовнішньому впливу та швидко відновлюватися після руйнування. Це зумовлює збільшення седиментаційної стійкості таких систем. Оптимальні експлуатаційні характеристики мають системи зі співвідношенням введення модифікатора до бурого вугілля і до дисперсійного середовища 0,25 : 0,75 для ізопропанолу та 0,5 : 0,5 для бутанолу (табл. 5.15). Такі системи мають в'язкість менше 1,5 Па·с, та високу седиментаційну стійкість (6 ÷ 7 діб), а також здатність швидко відновлювати структуру в разі її руйнування.

Проведені нами дослідження дали змогу запропонувати технологічний режим створення суспензійного вугільного палива на основі бурого вугілля через його попередню модифікацію (рис. 4.4) та продемонстрували можливість його використання як енергоносія. Встановлено, що попередня модифікація бурого вугілля часто трудомістка, ніж безпосереднє введення модифікатора у дисперсійне середовище перед помелом. Тому необхідно було дослідити вплив послідовності введення модифікатора на фізико-хімічні властивості створюваних дисперсних систем.

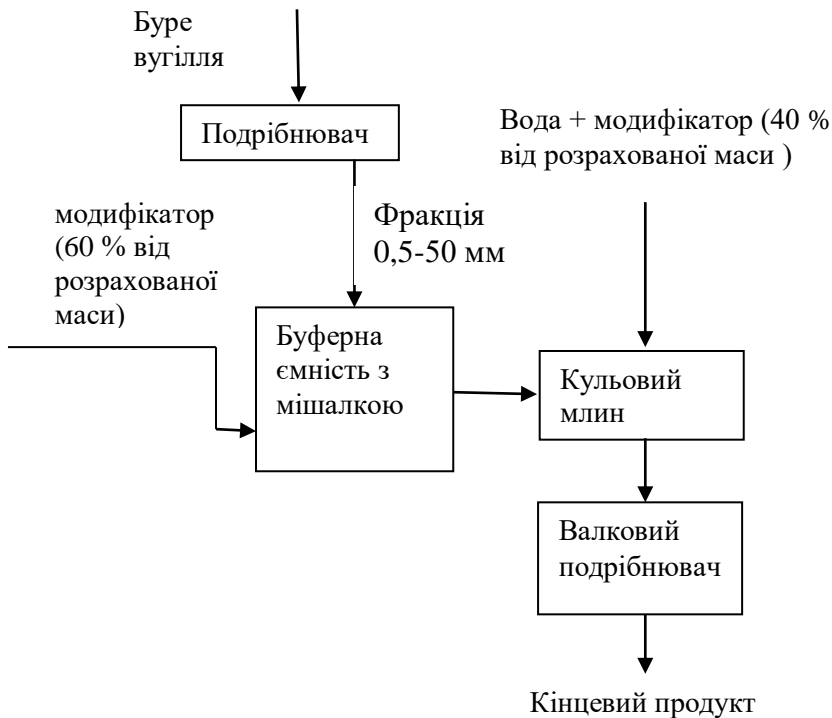


Рис. 4.4. Технологічна схема створення вугільного палива на основі модифікованого бурого вугілля

Вихідне буре вугілля масою відповідно 30 % (мас.) від розрахункової маси паливної суміші подавали на подрібнення для переведення вихідної сировини у стан, придатний для помелу (розмір частинок в межах 0,5 ÷ 50 мм). Подрібнене буре вугілля подавали до буферної ємності, куди за постійного перемішування вводили модифікатор (60 % від розрахункової маси). Модифікацію проводили впродовж 1 години, після чого модифіковане вугілля подавали до кульового млина разом із водою, у яку введена друга частина модифікатора. Проводили мокрий помел. Час помелу визначали

експериментально. Критерієм закінчення помелу була відсутність частинок розміром понад 300 мкм, вміст частинок більше 250 мкм – менше 0,1 % (мас.). Такий ступінь подрібнення модифікованого бурого вугілля досягався за 20 хвилин для 75 обертів корпусу млина за хвилину. Для запобігання потраплянню на пальник частинок більшого розміру, що може призвести до закупорювання форсунок, суміш пропускали через валковий подрібнювач з відстанню між барабанами 0,2 мм. Створена паливна суміш має в'язкість $\sim 1,5$ Па·с та седиментаційну стійкість ~ 7 діб.

4.2.2. Виготовлення і характеристики екологічно прийнятних дисперсних палив на основі низькокалорійних твердих енергоносіїв та органічних дисперсійних середовищ

Нами проведені дослідження доцільності застосування як дисперсійного середовища для виготовлення вугільних суспензій різних органічних середовищ, як індивідуальних речовин (етанол, ізопропанол, бутанол-1), так і відходів виробництва (суміш сивушних масел спиртового виробництва), нафти, рідких продуктів піролізу гуми. Зазначені середовища застосовували як індивідуально, так і у суміші з водою у різних пропорціях.

Як показали проведені дослідження, використання індивідуальних речовин (етанол, ізопропанол, бутанол-1) і відходів спиртового виробництва (сивушні масла) дає змогу виготовити стійкі вугільні суспензії. Проте всі зазначені середовища містять легкокиплячі компоненти, які легко випаровуються, насамперед під час помелу і утворюють із повітрям вибухонебезпечні суміші. Крім того, при застосуванні при застосуванні обмежено розчинних у воді модифікаторів (бутанол, сивушні масла), відбувається утворення емульсії і розшарування суспензій за відсутності перемішування, втрачається седиментаційна стійкість. Після модифікування вихідного вугілля індивідуальними речовинами в'язкість створюваних систем дещо збільшується, натомість під час модифікації сивушними маслами відбувається незначне зменшення в'язкості.

Використання дисперсійних середовищ, які мають самостійний товарний попит, недоцільне оскільки вони високовартісні. Указаного вище недоліку позбавлене застосування як дисперсійного середовища для вугільних суспензій рідких продуктів піролізу полімерних

відходів. Піроліз – один із найраціональніших, та, при дотриманні вимог безпеки, екологічно безпечний напрям переробки полімерних відходів.

Перспективний напрямок застосування конденсованого продукту піролізу як вторинного енергоносія – створення на його основі рідкого вугільного палива. Перевагою рідкого вугільного палива на основі відходів піролізу гуми є можливість використання високозольних шламів вуглезабагачення та інших низькокалорійних твердих енергоносіїв. Створені на їх основі водовугільні суспензії непридатні для безпосереднього спалювання. Проте введення у такі системи легкозаймистих речовин розв'язує цю проблему. Безпосереднє спалювання рідких продуктів піролізу полімерних відходів недоцільне, тому що вони характеризуються дуже малою температурою спалаху та вибухонебезпечні. Введення до них вугільних шламів з високою адсорбційною здатністю допомагає значно збільшити температуру їх спалаху.

Сумарно великий уміст паливної складової (вугілля + продукти піролізу) сприяє створенню палива, придатного для самостійного спалювання. В'язкість таких систем можна регулювати зміною концентрації дисперсної фази.

Вводити рідкі продукти піролізу як енергетичну добавку до водовугільних систем недоцільно. При застосуванні як дисперсійного середовища суміші продуктів піролізу гуми та води гомогенна система не формується. Під час помелу утворюється двофазна система, причому агрегати вугільних частинок (розміром 3÷5 см), насичені рідкими продуктами піролізу, окремо плавають у водному середовищі. Враховуючи малу розчинність продуктів піролізу у воді, неможливо отримати однорідну систему навіть після введення у дисперсні системи емульгаторів. Проведені нами дослідження підтвердили, що введення у вугільну суспензію на основі рідких продуктів піролізу води небажане, через швидке і незворотнє розшарування отриманих систем. Водночас необхідності у попередньому зневодненні вугілля немає. Невеликі кількості води тільки підвищують інтенсивність подрібнення частинок бурого вугілля, але використовувати суміш продуктів піролізу і води для отримання вугільних суспензій недоцільно.

Встановлено, що вугільні суспензії, створені при застосуванні як дисперсійне середовище продуктів піролізу полімерних відходів із концентрацією твердої фази 57÷66 % (мас.), для відходів вуглезабагачення вугілля марки «Т» і 29÷35 % (мас.) для бурого вугілля, за своїми фізико-хімічними характеристиками можна використати як паливо. Порівняно з водними суспензіями значно збільшується седиментаційна стійкість створених систем, навіть за довгострокового зберігання не відбувається їх розшарування. Це може бути наслідком значної спорідненості органічних продуктів, які містяться у продуктах піролізу, до вугілля (табл. 4.16).

Таблиця 4.16

Фізико-хімічні характеристики вугільних суспензій на основі рідких продуктів піролізу гуми

Вміст дисперсної фази, % (мас.)	В'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
Відходи вуглезабагачення вугілля марки «Т»		
57	0,75	7
59	0,88	11
61	1,05	14
63	1,23	25
65	1,45	25
Буре вугілля		
29	1,15	12
31	1,35	17
33	1,55	26
35	1,90	30

Як видно із даних, наведених в табл. 4.16, при досягненні певної концентрації дисперсної фази відбувається стрімке збільшення в'язкості суспензій, яке супроводжується симбатною зміною їх седиментаційної стійкості. Критична концентрація твердої фази сягає 65÷66 % (мас.) для відходів вуглезабагачення та 31 % (мас.) – для бурого вугілля. Седиментаційна стійкість створених дисперсних систем, яка оцінюється як час, який минає до її розшарування, зростає при збільшенні концентрації дисперсної фази, ймовірно, через досягнення щільнішої упаковки частинок у системі. В'язкість

дисперсних систем збільшується не тільки від зростання концентрації дисперсної фази, але і через зміну її гранулометричного складу.

Зміни умов помелу завдяки збільшенню концентрації дисперсної фази зумовлюють до зростання частки високодисперсних частинок у системі. Як встановлено (табл. 4.17, 4.18), внаслідок цього розподіл частинок за розмірами наближається до моноmodalного.

Таблиця 4.17

Розподіл за розмірами частинок дисперсної фази вугільних суспензій на основі відходів збагачення вугілля марки «Т» та рідких продуктів піролізу

Межа фракцій, (d,мкм)	Уміст фракції (%; мас.); C _{т.ф.} =59 %	Уміст фракції (%; мас.); C _{т.ф.} =61 %	Уміст фракції (%; мас.); C _{т.ф.} =63 %	Уміст фракції (%; мас.); C _{т.ф.} =65 %
250 ÷ 100	40,4	39,1	38,3	34,3
100 ÷ 80	14,4	11,1	10,9	8,3
80 ÷ 40	16,2	15,3	17,8	16,3
40 ÷ 30	5,3	4,7	6,2	4,9
30 ÷ 20	7,2	8,7	8,2	9,7
20 ÷ 10	6,2	4,2	7,8	9,0
10 ÷ 5	4,1	5,3	3,2	7,6
5 ÷ 2	4,1	5,3	2,1	5,5
2 ÷ 1	1,1	5,1	2,4	2,9
1 ÷ 0,1	1,0	1,2	3,1	1,5

Зі збільшенням концентрації дисперсної фази понад 65 % (мас.) (для відходів вуглезбагачення) та 31 % (мас.) (для бурого вугілля) відбувається інтенсивне диспергування твердої фази внаслідок щільнішого контакту між частинками твердої фази. Зауважимо, що проведення помелу в органічному середовищі підвищує інтенсивність подрібнення частинок вугільних шламів, порівняно зі системами, одержаними з використанням технічної води. Імовірно, це пов'язано з адсорбцією складових рідких продуктів піролізу як на поверхні, так і у порах і мікротріщинах частинок дисперсної фази. Це призводить до збільшення розклинювального тиску і диспергації крупних частинок та їх агрегатів.

Таблиця 4.18

Розподіл за розмірами частинок дисперсної фази вугільних суспензій на основі бурого вугілля та рідких продуктів піролізу

Межа фракцій, (d, мкм)	Уміст фракції (%; мас.); C _{т.ф.} =29 %	Уміст фракції (%; мас.); C _{т.ф.} =31 %	Уміст фракції (%; мас.); C _{т.ф.} =33 %	Уміст фракції (%; мас.); C _{т.ф.} =35 %
250 ÷ 100	42,5	36,4	32,6	28,7
100 ÷ 80	16,3	14,6	14,8	13,6
80 ÷ 40	15,7	16,2	16,0	19,5
40 ÷ 30	5,4	7,3	6,2	6,5
30 ÷ 20	4,0	5,0	4,0	6,7
20 ÷ 10	3,2	4,7	5,4	6,0
10 ÷ 5	4,1	3,1	4,2	6,3
5 ÷ 2	6,3	8,8	12,1	9,7
2 ÷ 1	1,4	2,9	3,0	2,1
1 ÷ 0,1	1,1	1,0	1,2	0,9

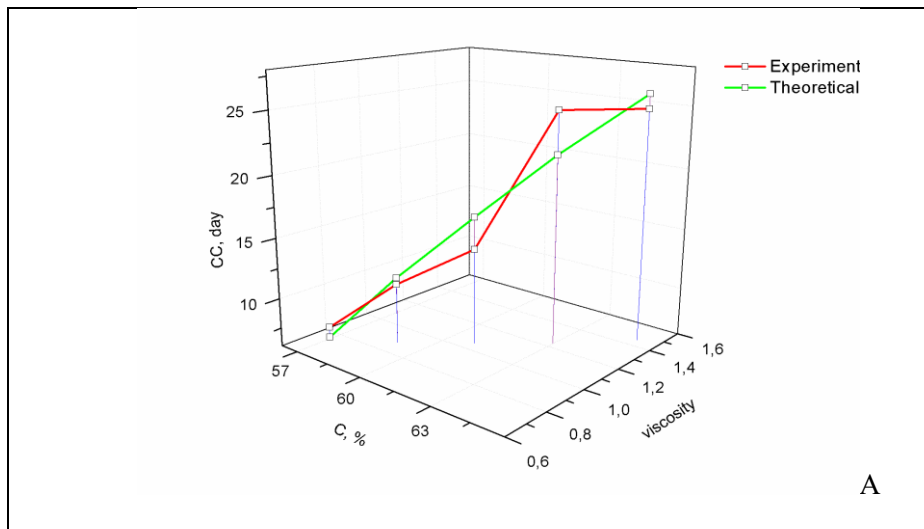
Аналіз (табл. 4.16) свідчить про існування для створених дисперсних систем функціональних залежностей між обраними параметрами, які можна описати за допомогою рівнянь різного порядку.

Результати парного регресійного аналізу встановлюють інтеграційну залежність седиментаційної стійкості системи «рідкі продукти піролізу – відходи вуглезбагачення» від концентрації дисперсної фази і в'язкості з високим ступенем достовірності ($R = 0,92$), яка описується рівнянням першого порядку:

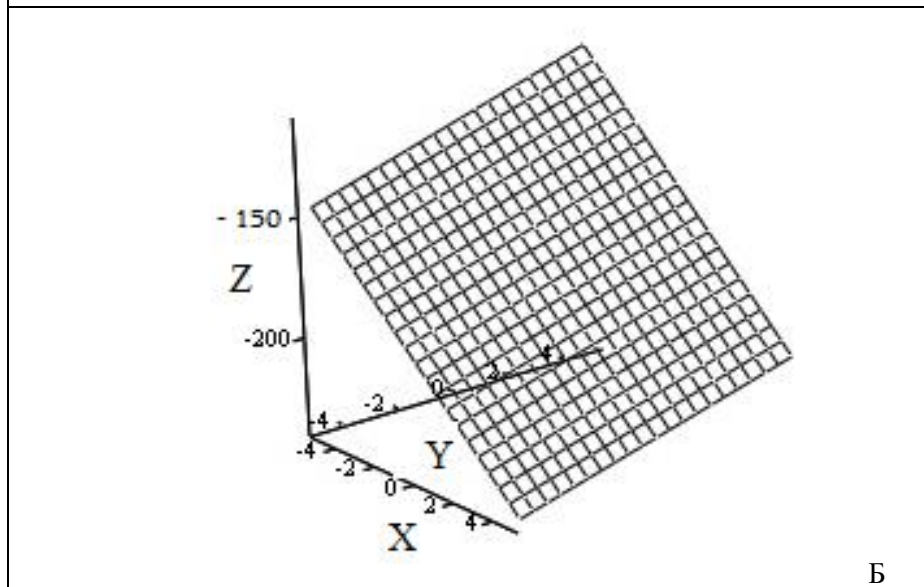
$$CC = -9,13 \cdot \eta + 3,30 \cdot C - 175,02 \quad (4.1)$$

Враховуючи високу достовірність для рівняння (4.1), а також те, що водовугільні системи добре описуються рівнянням першого порядку, можливість застосування рівнянь інших порядків не розглядалася.

Визначені за допомогою рівняння (4.1) значення седиментаційної стійкості, а також узгодження результатів моделювання впливу концентрації дисперсної фази на значення седиментаційної стійкості з визначеними експериментально, подано у табл. 4.19, 4.20 і на рис. 4.5.



А



Б

Рис. 4.5. Вплив вмісту дисперсної фази (C) і ефективної в'язкості (η) на значення седиментаційної стійкості системи «рідкі продукти піролізу – відходи збагачення вугілля «Т»» (А) та математична залежність параметрів стану між собою (Б)

Таблиця 4.19

Розраховані значення седиментаційної стійкості для заданих значень концентрації бурого вугілля та динамічної в'язкості у системі «рідкі продукти піролізу – відходи збагачення вугілля «Г»

Уміст дисперсної фази з кроком 0,2 %, (мас.)	В'язкість з кроком 0,02 Па·с	Прогнозований результат седиментаційної стійкості (доба)
61,0	1,05	16,6
61,2	1,07	17,1
61,4	1,09	17,6
61,6	1,10	18,2
61,8	1,12	18,6
62,0	1,14	19,1
62,2	1,16	19,6
62,4	1,18	20,1
62,6	1,19	20,6
62,8	1,21	21,1
63	1,23	21,6

Різницю між результатами моделювання і експериментальними вимірюваннями відображено у табл. 4.20.

Таблиця 4.20

Різниця між експериментальними та прогнозованими значеннями седиментаційної стійкості системи «РПП – відходи вуглезбагачення»

Уміст дисперсної фази (% мас.)	В'язкість Па·с	Седиментацій на стійкість, доба (експериментальні значення)	Седиментацій на стійкість, доба (прогнозований результат)	Різниця між експериментальними і прогнозованими значеннями
57	0,75	7	8,5	+ 1,5
59	0,88	11	12,3	+ 1,3
61	1,05	14	16,6	+ 2,6
63	1,23	25	21,6	- 3,4
65	1,45	25	26,9	+ 1,9

Отже, аналіз даних табл. 4.20 свідчить, що рівняння (4.1) можна застосовувати для прогнозування впливу концентрації дисперсної фази на седиментаційну стійкість системи «рідкі продукти піролізу – відходи збагачення вугілля марки «Г» за вищевказаних умов.

У дисперсних системах на основі бурого вугілля характер залежностей не змінюється. Дуже відрізняються лише діапазони концентрацій, що зумовлене розбіжністю фізико-хімічних властивостей бурого вугілля та відходів багачення вугілля марки «Г».

Інтеграційна залежність седиментаційної стійкості системи «рідкі продукти піролізу – відходи вуглезбагачення» від концентрації дисперсної фази і в'язкості з високою достовірністю ($R = 0,92$) описується рівнянням першого порядку.

$$SS = -15,56 \cdot \eta + 5,06 \cdot C - 117,39 \quad (4.2)$$

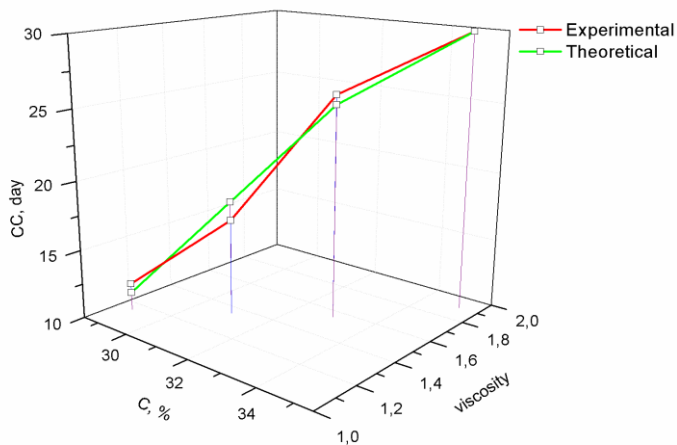
Враховуючи високий ступінь достовірності для рівняння (4.2), а також те, що водовугільні системи добре описуються рівнянням першого порядку, можливість застосування рівнянь інших порядків не розглядалася.

Визначені за допомогою рівняння (4.2) значення седиментаційної стійкості, а також узгодження результатів моделювання впливу концентрації дисперсної фази на значення седиментаційної стійкості з визначеними експериментально подано у табл. 4.21, 4.22 і на рис. 4.6.

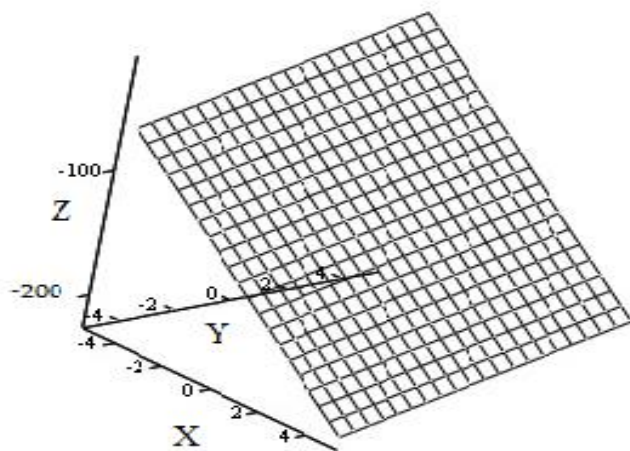
Таблиця 4.21

Розрахункові значення седиментаційної стійкості для заданих значень концентрації бурого вугілля та динамічної в'язкості у системі «рідкі продукти піролізу – буре вугілля»

Уміст дисперсної фази з кроком 0,2 %	В'язкість з кроком 0,02 Па·с	Прогнозований результат седиментаційної стійкості, доба
29,0	1,15	11,3
29,2	1,17	12,0
29,4	1,19	15,7
29,6	1,21	13,4
29,8	1,23	17,7
30,0	1,25	14,8
30,2	1,27	15,5
30,4	1,29	16,2
30,6	1,31	16,9
30,8	1,33	17,6
31,0	1,35	18,3



А



Б

Рис. 4.6. Вплив вмісту дисперсної фази (C) і ефективної в'язкості (η) на значення седиментаційної стійкості системи «рідкі продукти піролізу – буре вугілля» (А) та математична залежність параметрів стану між собою (Б).

Різницю між результатами моделювання й експериментальними вимірюваннями відображено у табл. 4.22.

Таблиця 4.22

Різниця між експериментальними та прогнозованими значеннями седиментаційної стійкості системи «РПП – буре вугілля»

Вміст дисперсної фази, (% мас.)	В'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба (експериментальні значення)	Седиментаційна стійкість, доба (прогнозований результат)	Різниця між експериментальними і прогнозованими значеннями, доба
29	1,15	12	11,3	- 0,7
31	1,35	17	18,3	+ 1,3
33	1,55	26	26,6	+ 0,6
35	1,90	30	30,7	+ 0,7

Отже, аналіз даних табл. 4.22 свідчить, що рівняння (4.2) можна застосовувати для прогнозування впливу концентрації дисперсної фази на седиментаційну стійкість системи «рідкі продукти піролізу – буре вугілля» за вищевказаних умов.

Встановлені (табл. 4.23) експлуатаційні характеристики утворених систем дають змогу використовувати їх як паливо. Враховуючи доступність і відносно дешевизну вихідної сировини, такий вид палива може успішно конкурувати з традиційними видами рідкого палива. Проведені дослідження підтвердили можливість запропонувати технологічний режим створення рідкого вугільного палива на основі низькокалорійних енергоносіїв та рідких продуктів піролізу полімерних відходів. Установлено, що виготовлення ВВС на основі рідких продуктів піролізу гуми сприяє ефективному використанню низькокалорійних енергоносіїв (відходів вуглезбагачення, бурого вугілля тощо). Враховуючи високий сумарний вміст паливної складової, в'язкість виготовлених систем можна легко регулювати зміною концентрації твердої фази. Виявлено, що седиментаційна стійкість ВВС, сформованих на основі рідких

продуктів піролізу, значно вища, ніж у водовугільних суспензій, що зумовлене спорідненістю поверхневих шарів частинок вугілля та молекул дисперсійного середовища. Показано, що експлуатаційні характеристики вугільних суспензій на основі рідких продуктів піролізу (ступінь вигорання паливної складової, теплотворна здатність) значно більші, ніж під час безпосереднього спалювання низькокалорійного вугілля.

Таблиця 4.23

Експлуатаційні характеристики спалювання вихідного твердого енергоносія та суспензій на основі рідких продуктів піролізу гуми

Зразок	Ступінь вигорання паливної складової (% , мас.)	Теплота спалювання (кДж/кг)
Рідкі продукти піролізу гуми	100	48800
Шлами вугілля марки «Т»	83,5	22250
Суспензія на основі шламів вугілля марки «Т» $C_{д.ф.} = 63 \%$, (мас.)	99,5	34500
Буре вугілля	86,5	35200
Суспензія на основі бурого вугілля, $C_{д.ф.} = 30 \%$, (мас.)	99,3	41200

Запропонована технологічна схема процесу створення суспензійного вугілля з використанням органічних дисперсійних середовищ (рис. 4.7). Встановлено [78,80, 119–125], що при збільшенні температури суспензійного палива відбувається зменшення в'язкості для усіх досліджуваних систем, тобто можна використовувати створені суміші як паливо.

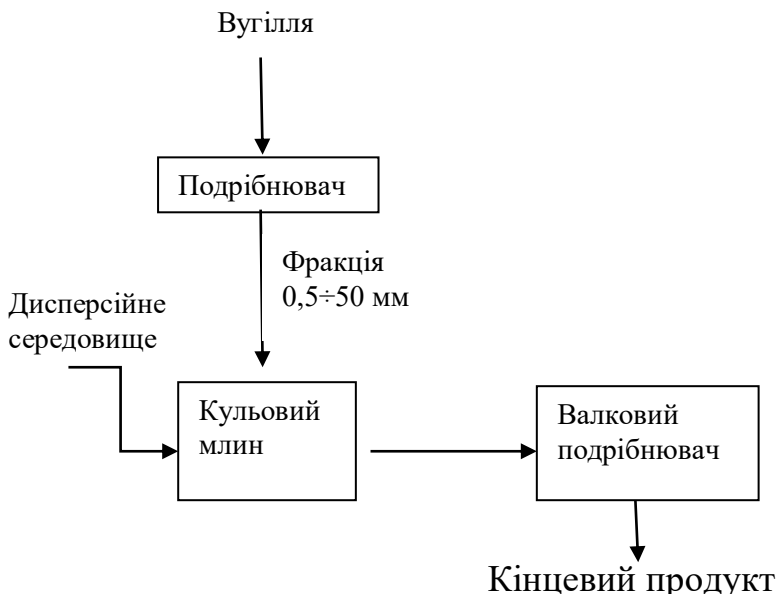


Рис. 4.7. Технологічна схема створення суспензійного вугілля з використанням органічних дисперсійних середовищ

Вихідну вугільну сировину подаємо на подрібнення для переведення у стан, придатний для помелу (розмір частинок в межах $0,5 \div 50$ мм). Подрібнений продукт подаємо до шарового млина і виконуємо мокрий помел. Час помелу визначали експериментально. Критерієм закінчення помелу була відсутність частинок розміром понад 300 мкм і вміст частинок понад 250 мкм – менше 0,1 % (мас.). Для запобігання потрапляння на пальник частинок більшого розміру, що може призвести до закупорювання форсунок, суміш пропускаємо через валковий подрібнювач з відстанню між барабанами 0,2 мм.

Отже, запропонована схема допомагає створювати суспензійне паливо на основі рідких продуктів піролізу полімерних відходів. Паливні суміші здатні до безпосереднього спалювання у котлоагрегатах без «підсвічування» іншими енергоносіями. Виготовлення та впровадження паливних сумішей сприяє раціональному використанню вторинних енергоносіїв, що крім економічного, дає значний екологічний ефект.

4.3. Напрями підвищення стійкості та рівня екологічної безпеки використання дисперсних вугільних палив на основі органічних дисперсійних середовищ

4.3.1. . Вібраційна обробка вугільних дисперсних систем на основі рідких продуктів піролізу полімерних відходів

Враховуючи високу седиментаційну стійкість вугільних дисперсних систем із використанням як дисперсійного середовища рідких продуктів піролізу полімерних відходів, метою вібраційної обробки було запобігання зростанню в'язкості таких систем. Нами створені вугільні суспензії на основі антрациту та шламів збагачення вугілля марки «Т». Фізико-хімічні характеристики створених систем наведені в таблиці 4.24.

Таблиця 4.24

Фізико-хімічні властивості вугільних систем на основі рідких продуктів піролізу полімерних відходів

Склад суспензії	Концентрація дисперсної фази, %	Ефективна в'язкість, Па×с	Седиментаційна стійкість, доба
Антрацит	65	1,20	15
Шлами збагачення вугілля марки «Т»	67	1,45	25

Як випливає з наведених даних седиментаційна стійкість дисперсних систем, створених із застосуванням як дисперсійного середовища рідких продуктів піролізу полімерних відходів значна і нагальної необхідності її підвищення немає. Водночас, як показали проведені дослідження в'язкість таких систем під час зберігання швидко зростає, що зумовлено інтенсивною екстракцією органічних високомолекулярних речовин із вугільних частинок. Крім того, ймовірно додаткове диспергування частинок дисперсної фази через вимивання з них органічних речовин призводить до зростання частки дрібнодисперсних частинок. Це також супроводжується зростанням в'язкості систем.

Як показали проведені нами дослідження, вібраційна обробка вугільних суспензій, створених із застосуванням як дисперсійного

середовища рідких продуктів піролізу полімерних відходів на основі антрациту у всіх випадках допомагає запобігти зростанню в'язкості дисперсних систем (рис. 4.8). Але на відміну від водовугільних систем зростання в'язкості все одно відбувається, але значно слабше. В динамічних умовах частинки дисперсної фази не здатні сформувати жорстку структуру. Зростання в'язкості зумовлене зміною гранулометричного складу суспензій та збільшенню інтенсивності вимивання органічних речовин, що призводить до збільшення в'язкості дисперсійного середовища.

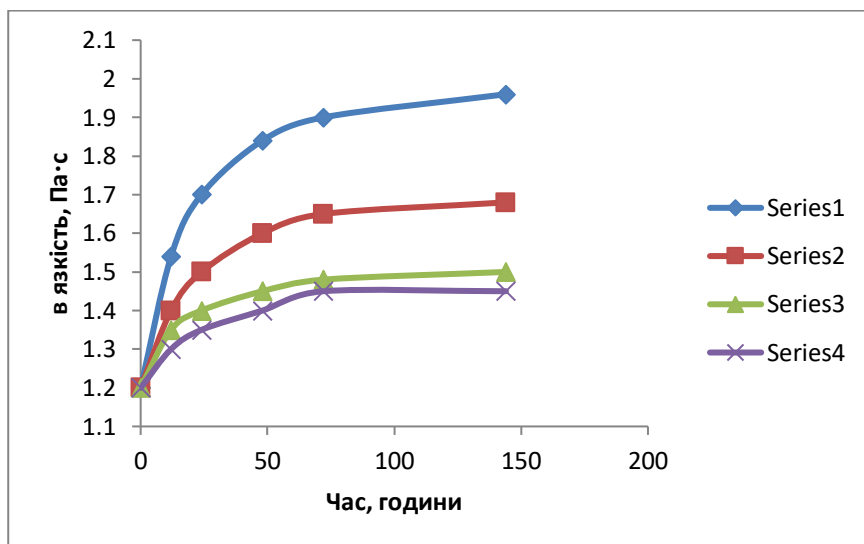


Рис. 4.8. Залежність в'язкості вугільних суспензій із використанням як дисперсійного середовища рідких продуктів піролізу на основі антрациту від часу зберігання: 1 – без вібраційної обробки; 2 – швидкість обертання 20 обертів за хвилину; 3 – 30 обертів за хвилину; 4 – 40 обертів за хвилину

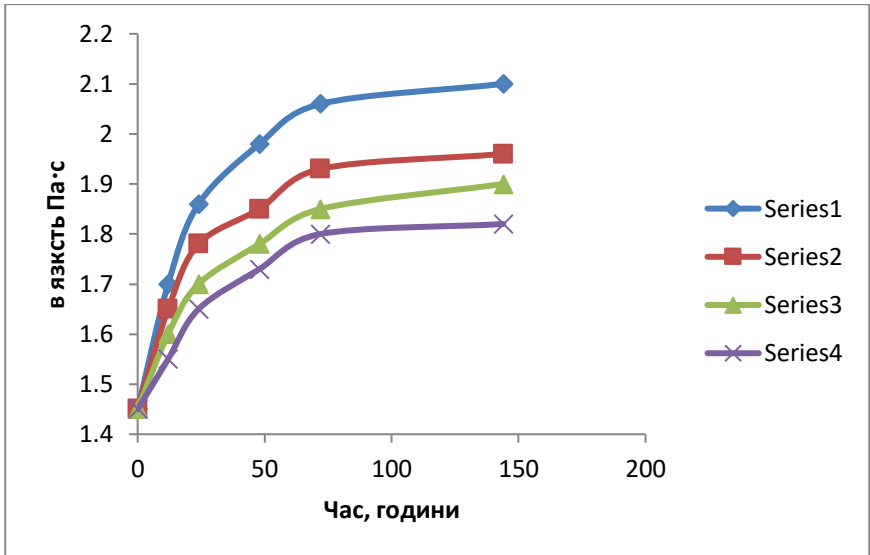


Рис. 4.9. Залежність в'язкості вугільних суспензій із використанням як дисперсійного середовища рідких продуктів піролізу на основі на основі шламів збагачення вугілля марки «Т» від часу зберігання: 1 – без вібраційної обробки; 2 – швидкість обертання 20 обертів за хвилину; 3 – 30 обертів за хвилину; 4 – 40 обертів за хвилину

Встановлено, що характер впливу вібраційної обробки на в'язкість вугільних суспензій із застосуванням як дисперсійного середовища рідких продуктів піролізу полімерних відходів на основі відходів вуглезбагачення вугілля марки «Т» не змінюється (рис. 4.9), але ступінь впливу значно відрізняється.

Враховуючи великі значення седиментаційної стійкості створених систем визначити вплив вібраційної обробки на цей показник в наших умовах неможливо, але на основі проведених досліджень можна стверджувати, що вона буде збільшуватися.

4.3.2. Способи зменшення викидів сульфур- та нітроген-оксидів під час спалювання високосірчистого вугілля та відходів вуглезабагачення у вигляді суспензійного палива на основі органічних дисперсійних середовищ

Рідкі продукти піролізу містять значну кількість сполук сульфуру, що зумовлено використанням сірки під час вулканізації гуми. При спалюванні таких продуктів у атмосферне повітря може потрапляти значна кількість сульфур(IV) оксиду, що негативно позначиться на екологічній ситуації та суттєво звужить сферу застосування створених суспензій як палива. Це зумовило необхідність розробити склад палива зі складовими, здатними зв'язувати кислотоутворюючі гази.

З метою зменшення викидів сульфур (IV) оксидів досліджували доцільність введення до складу паливних сумішей різних за природою кислотопоглинальних речовин. Враховуючи, що карбонати у вигляді солей не розчиняються у неполярних органічних розчинниках, можна рекомендувати їх введення до складу вугільної суспензії для поглинання оксидів сульфуру без ризику значного збільшення в'язкості дисперсної системи.

Як видно із даних (табл. 4.25), при переході від спалювання вугілля у вигляді пилу до використання вугільної суспензії на основі рідких продуктів піролізу відбувається зменшення концентрації основних забруднюючих речовин.

Зменшення викидів зумовлене зміною умов спалювання палива. При спалюванні вугілля у вигляді суспензії мінеральна складова, яка у ній міститься, встигає у більшій кількості зв'язувати сульфур- та нітроген- оксиди, утворювані внаслідок згоряння палива. Враховуючи високу зольність твердого енергоносія та його високодисперсний стан, можна припустити високу реакційну здатність мінеральної складової. У зв'язку з іншим температурним режимом менше утворюється нітроген(IV) оксиду через високотемпературну інверсію атмосферного азоту. Зволоженість палива призведе до різкого зниження утворення легкої золи, що супроводжується зменшенням викиду у навколишнє середовище твердих аерозольних частинок.

Така тенденція спостерігається як під час спалювання чистого енергоносія, так і при спалюванні із застосуванням засобів зі

зменшення викидів у повітря – введення до суспензії кальцію карбонату.

Таблиця 4.25

Вміст кислотоутворювальних газів, які продукуються під час спалювання вугілля у пилоподібному вигляді та у вигляді вугільних суспензій

Склад палива	Маса кислих газів (кг на 1 т спаленого палива)	Маса кислих газів (кг на 1 ГДж енергії)
Рідкі продукти піролізу	11,5	0,235
Відходи вуглезбагачення вугілля марки «Т»	38,3	1,720
Суспензія на основі відходів $C_{тв} = 63\%$	31,4	0,910
Суспензія на основі відходів $C_{тв} = 63\%$ (62 % вугілля+1 % $CaCO_3$)	26,5	0,770
Суспензія на основі відходів $C_{тв} = 63\%$ (61 % вугілля+2 % $CaCO_3$)	21,3	0,625
Буре вугілля	34,2	0,972
Суспензія на основі бурого вугілля, $C_{тв}=30\%$	29,3	0,711
Суспензія на основі бурого вугілля, $C_{тв}=30\%$ (29 % вугілля + 1 % $CaCO_3$)	23,1	0,563
Суспензія на основі бурого вугілля, $C_{тв}=30\%$ (28 % вугілля + 2 % $CaCO_3$)	18,7	0,461

Як нами встановлено, зменшення концентрації сульфур(IV) оксиду у газоповітряних викидах зумовлене його зв'язуванням до кальцію сульфату. Це підтвердили дослідження якісного та кількісного аналізу золи, отриманої спалюванням суспензій на основі відходів вуглезбагачення вугілля марки «Т». Дослідження проведено за допомогою спектрометра Spectrometrie EDX, Сучавського університету імені Штефана чел Маре (Румунія) у рамках програми транскордонного співробітництва.

Висновки за розділом

1. З'ясовано, що як самостійне паливо можна використовувати висококонцентровані водовугільні суспензії, створені з вугільної сировини із виходом летких речовин не менше 40 % (мас.) та теплотворною здатністю 30000 кДж/кг, що ставить певні вимоги до вихідної сировини.

2. В органічних дисперсійних середовищах, порівняно з водними системами, відбувається зменшення інтенсивності міжчастинкових взаємодій у досліджуваних системах. Це зумовлено більшою спорідненістю поверхневих шарів частинок вугілля й органічних середовищ. Седиментаційна стійкість вугільних систем на основі етанолу та толуолу більша, порівняно із системами на основі води через утворення у системі стійкої просторової структури. Показано, що у досліджуваних системах утворення стійких зв'язків найімовірніше між співрозмірними частинками різної природи (глиниста складова – вугільна складова); взаємодія між такими частинками визначає основні властивості водовугільних систем.

3. Введення у систему пластифікаторів (ЛСТNa, ЛСУ), призводить до зменшення кількості ефективних зіткнень між частинками, які супроводжуються утворенням агрегатів. ЛСУ ефективніше діє у водних розчинах, ЛСТNa більше ефективний у дисперсних системах на основі органічних середовищ. Характер дії речовин не залежить від природи поверхні частинок дисперсної фази, а визначається будовою молекул добавки. Природа дисперсної фази впливає на ступінь впливу речовини на систему. В дисперсних системах на основі органічних дисперсійних середовищ зменшується роль електростатичної взаємодії між частинками, а процеси структуроутворення визначаються молекулярною складовою розклинювального тиску.

4. Стійкість дисперсних систем на основі вугільних суспензій залежить від фізико-хімічних характеристик дисперсійного середовища, найперше від ступеня спорідненості молекул дисперсійного середовища до поверхні вугільних частинок. Системи з оптимальними характеристиками утворюються за певних значень хімічної спорідненості між молекулами дисперсійного середовища та поверхнею частинок дисперсної фази. За недостатньої взаємодії

системи мають малу седиментаційну стійкість, значна взаємодія призводить до збільшення в'язкості.

5. Під час створення суспензійного вугільного палива на основі низькокалорійних твердих енергоресурсів забезпечення необхідних фізико-хімічних властивостей вугільних суспензій не розв'язує проблему їх використання як самостійного палива. Створені системи можна використовувати як допоміжне паливо разом з іншими енергоносіями. Встановлено, що знайти відповідь на запитання як поліпшити горючість завдяки введенню до складу вугільного суспензійного палива займистих речовин.

6. Модифікація частинок вугілля органічними речовинами спричинює зменшення теплоти їх змочування, що свідчить про гідрофобізацію їх поверхні. Модифікація дисперсної фази етанолом, бутанолом і сивушними маслами мало впливає на в'язкість створених систем порівняно з контрольним експериментом.

7. Застосування обмежено розчинних у воді модифікаторів призводить до утворення емульсії, що супроводжується розшаруванням суспензій за відсутності перемішування, втратою седиментаційної стійкості. Для збільшення седиментаційної стійкості таких систем доцільно використовувати емульгатор ОП-10.

8. Порядок введення речовин-модифікаторів істотно впливає на властивості сформованих систем, що дає можливість цілеспрямовано змінювати характеристики вугільних дисперсних систем. Збільшення частини органічного модифікатора, використаного на попереднє модифікування, зумовлює зменшення в'язкості створених систем і зменшення часу до початку їх розшарування. Оптимальні експлуатаційні характеристики мають системи зі співвідношенням введення модифікатора до бурого вугілля і до дисперсійного середовища 0,25 : 0,75 для ізопропанолу та 0,5 : 0,5 – для бутанолу. Запропоновано технологічний режим виробництва суспензійного вугільного палива на основі бурого вугілля через проведення його попередньої модифікації.

9. Вугільні суспензії, сформовані застосуванням як дисперсійного середовища рідких продуктів піролізу гуми з концентрацією твердої фази 57÷66 % (мас.) для відходів вуглезбагачення вугілля марки «Т» і 29÷35 % (мас.) – для бурого вугілля, за своїми фізико-хімічними характеристиками можна

використати як паливо. Значно збільшується седиментаційна стійкість вироблених систем. Навіть за довгострокового зберігання не відбувається їх розшарування.

10. Проведення вібраційної обробки суспензійного вугільного палива на основі органічних дисперсійних середовищ допомагає запобігти збільшенню його в'язкості. Характер впливу вібраційної обробки вугільних суспензій не залежить від природи частинок дисперсної фази.

11. Введення карбонатів лужноземельних металів до паливних дисперсних систем на основі органічних середовищ дає змогу значно зменшити викиди сульфур(IV) оксиду. При цьому не відбувається погіршення їх фізико-хімічних властивостей.

Проведені дослідно-промислові випробування та результати впровадження показали більшу екологічну безпеку й економічну доцільність переведення виробництв на паливо розробленого складу (додатки В,Г,Д,Е).

РОЗДІЛ 5. СТВОРЕННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВПРОВАДЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО ПРИЙНЯТНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ДИСПЕРСНИХ ПАЛИВ НА ОСНОВІ ВТОРИННИХ ЕНЕРГОНОСІЇВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

5.1. Екологічно прийнятні напрями використання відходів нафтопереробної промисловості як енергоносія

Перспективний напрям виходу з енергетичної кризи – збільшення масштабів використання вторинних енергоресурсів. Створені нами композиційні паливні суміші можуть бути впроваджені в галузях, де технологічним регламентом не передбачено строгих вимог до виду та характеристик палива.

В Україні є значна кількість потенційних вторинних енергоресурсів, більша частина яких вважається відходами різного ступеня небезпеки (відходи збагачення вугілля, коксохімічного виробництва, нафтодобувних та нафтопереробних виробництв, полімерні відходи різної природи, відходи деревини). Доцільним способом їх використання як палива є продукування на основі вторинних енергоносіїв композиційних палив усередненого складу та визначення режимів їх спалювання, за яких будуть досягнені задовільні технологічні й екологічні показники процесу горіння.

5.1.1. Нафтові шлами як компонент екологічно прийнятних дисперсних палив

До найвеликотоннажніших паливних відходів, які можна вважати вторинними паливними ресурсами, належать відходи вуглезбагачення та переробки нафти. Насамперед це нафтові шлами та нафтові залишки – продукти, які залишаються після термokatалітичної переробки нафти. Технологій їх подальшої переробки немає, тому їх зберігають у земляних котлованах. Нафтові шлами перебувають у зрідженому стані, мають велику в'язкість, що ускладнює їх видобуток. Нами запропонована та випробувана схема їх вилучення з котловану (рис. 5.1).

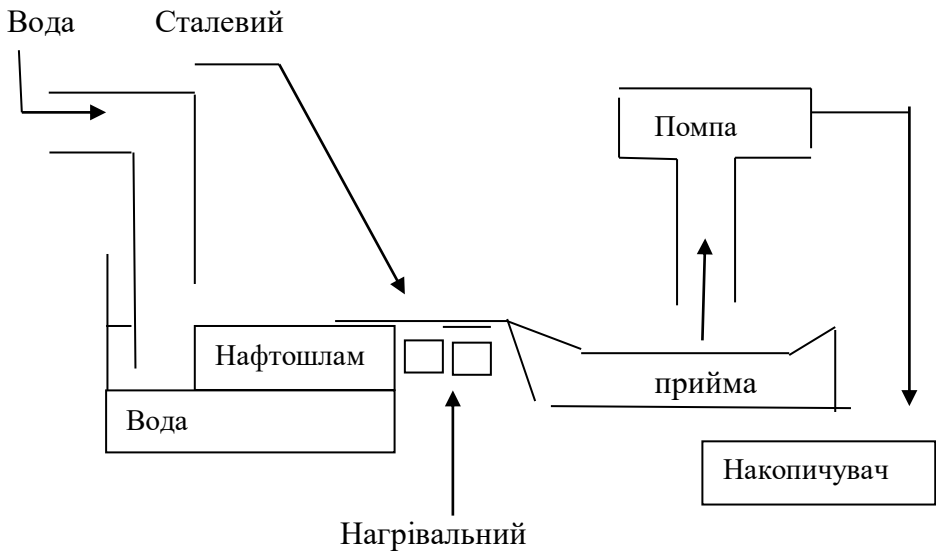


Рис. 5.1. Технологічна схема вилучення нафтових шламів з котлованів

Для вилучення нафтових шламів на краю котловану встановлюють сталевий жолоб із нахилом до приймача (сталеві ємність об'ємом до 10 м³). У більшості котлованів під час зберігання нафтових шламів відбулося їх розшарування. Нижній шар – вода, забруднена нафтопродуктами, верхній – нафтопродукти із вмістом води до 30 % (мас.). За допомогою труби, зануреної на дно котловану, подаємо до котловану воду (розчин солі), внаслідок чого рівень нафтопродуктів починає підніматися, потрапляючи на сталевий жолоб. Під жолобом розташовані нагрівальні елементи, які дають змогу збільшити температуру поверхні жолоба до 350 ÷ 380 К. Під впливом температури нафтові шлами втрачають велику в'язкість і стікають у приймач. Звідти за допомогою помпи шлами переміщують у накопичувач.

Унаслідок тривалого зберігання нафтових шламів просто неба до них потрапила велика кількість механічних домішок мінерального й органічного походження. Особливу небезпеку становлять домішки органічного походження (залишки рослин, які масово відмирають навколо котлованів). Їх потрапляння до складу паливних сумішей неприпустиме, оскільки може призвести до закупорки форсунок пальника. Для видалення механічних домішок нафтові шлами нагрівали та послідовно пропускали через сита із розмірами отворів 5 – 3 – 1 – 0,5 мм. Враховуючи велику в'язкість нафтошламів сита закріплювали на циліндричній ємності з поршнем (принцип шприца). Циліндрична ємність має електричний підігрів, що допомагає нагріти її вміст до 80 ÷ 85 °С. За такої температури в'язкість зменшується і поршнем вміст продавлювали крізь сито. В середньому втрати зразків сягають 15 % (мас.). Крім цього, після такої фільтрації у кінцевому продукті відбувається додаткове відокремлення води (до 2 % (мас.)).

Після вилучення нафтошламів воду, яка залишається у котловані, необхідно очистити або утилізувати (можливе створення на її основі вугільних суспензій). Котлован після висушення засипають, територію рекультивують. Можливе використання таких котлованів для захоронення відпрацьованих бурових розчинів після їх зневоднення.

Нафтові шлами та залишки після термічної обробки і тривалого зберігання мають малий уміст летких речовин, містять багато води, що зумовлює велику температуру спалаху (більше 300 °С). Це ускладнює їх безпосереднє використання як палива. За температури нижче 4÷5 °С вони застигають. У разі їх безпосереднього підведення до пальника трубами за низьких температур станеться застигання шламів і закупорка труби.

В'язкість нафтошламів можна зменшити введенням до їх складу комбінації аніонних поверхнево-активних речовин або змішуванням із органічними продуктами, які мають малу в'язкість. Перший спосіб може розв'язати вирішити проблему зменшення в'язкості нафтових відходів, але не питання зменшення температури їх спалаху. Тому перспективніше змішування нафтошламів із органічними леткими речовинами з малою в'язкістю. Такі речовини повинні бути доступні та мати малу собівартість. Цим вимогам відповідають рідкі продукти піролізу полімерних відходів, які утворюються під час переробки,

насамперед шин автомобільного транспорту. Рідкі продукти піролізу доцільно змішувати з нафтошламами зразу ж після їх вилучення з котлованів. Це сприятиме зменшенню в'язкості нафтових шламів та значно спростить процес очищення від механічних домішок.

Для проведення досліджень нами створені суміші із різним співвідношенням компонентів (табл. 6.1). Як випливає із наведених даних, найкращі експлуатаційні властивості (теплотворна здатність, температура спалаху) мають системи, виготовлені змішуванням нафтових залишків з продуктами піролізу. Чітко відстежується закономірність зменшення в'язкості зі збільшенням частки продуктів піролізу. Створені системи мають відносно більшу в'язкість і більшу седиментаційну стійкість порівняно із системами на основі нафтошламів.

Як показали проведені дослідно-промислові випробування за своїми фізико-хімічними та експлуатаційними характеристиками створені композиційні суміші можна використовувати як самостійне паливо. Випробування проводили з модифікованим пальником, встановленим на стандартному твердопаливному котлі Е-09/01, проектною потужністю 1000 кг пари за годину. Важливі дані про теплотворну здатність зразків для співвідношення «нафтові залишки – рідкі продукти піролізу» = 2 : 1. Імовірно, за такого співвідношення вдається досягнути оптимального для процесу горіння складу: «органічні речовини – вода – мінеральна складова», за якого мінеральні речовини здатні виявляти каталітичні властивості. Тобто відбувається мікрогетерогенний каталіз, що призводить до повнішого вигорання паливної складової, а також часткового розкладу води, що збільшує загальну теплотворну здатність зразків.

Суміші на основі нафтових шламів та нафтових залишків мають приблизно такі ж фізико-хімічні властивості. Значні відмінності спостерігаються в експлуатаційних характеристиках. Суміші на основі нафтових шламів як самостійне паливо можна використовувати за співвідношення «нафтові шлами : рідкі продукти піролізу = 1 : 1». Такі системи відносно нестійкі і за тривалого зберігання (понад 14 діб) розшаровуються на легкі та важкі фракції.

Таблиця 5.1

Характеристики сумішей «нафтові відходи – рідкі продукти піролізу (РПП)»

№	Склад суміші: нафтові залишки – РПП	В'язкість, Па·с			Висота освітленого шару, мм			Тепло - творна здатність, кДж/кг	Температура спалаху, К
		1 год	24 год	72 год	1 год	24 год	72 год		
Нафтові залишки									
1	РПП	0,2	0,2	0,2	–	–	–	48800	350
2	Нафтові залишки	–	–	–	–	–	–	28500	450
3	4 : 1	1,80	1,89	2,24	–	–	1	34350	410
4	3 : 1	1,30	1,45	1,75	1	2	4	36500	400
5	2,5 : 1	1,20	1,34	1,60	2	3	5	38600	390
6	2 : 1	1,10	1,25	1,50	3	6	8	52800	380
7	2,5 : 1 + 10 % (мас.) вугілля	1,50	1,60	1,74	1	2	2	43150	410
8	2,5 : 1 + 10 % (мас.) пірокарбон	1,55	1,73	1,84	1	1	2	35400	410
Нафтові шлами									
1	Нафтові шлами	–	–	–	–	–	–	27200	600
2	8,5 : 1,5	1,54	1,64	1,75	–	–	1	32500	470
3	4 : 1	1,46	1,62	1,70	–	1	2	34100	450
4	3 : 1	1,23	1,34	1,40	–	1	3	36250	440
5	7 : 3	1,11	1,21	1,36	1	3	4	38000	410
6	6,5 : 3,5	1,03	1,15	1,21	2	4	7	39450	400

Створення суспензійного вугільного палива здійснювали за такою схемою (рис. 5.2):

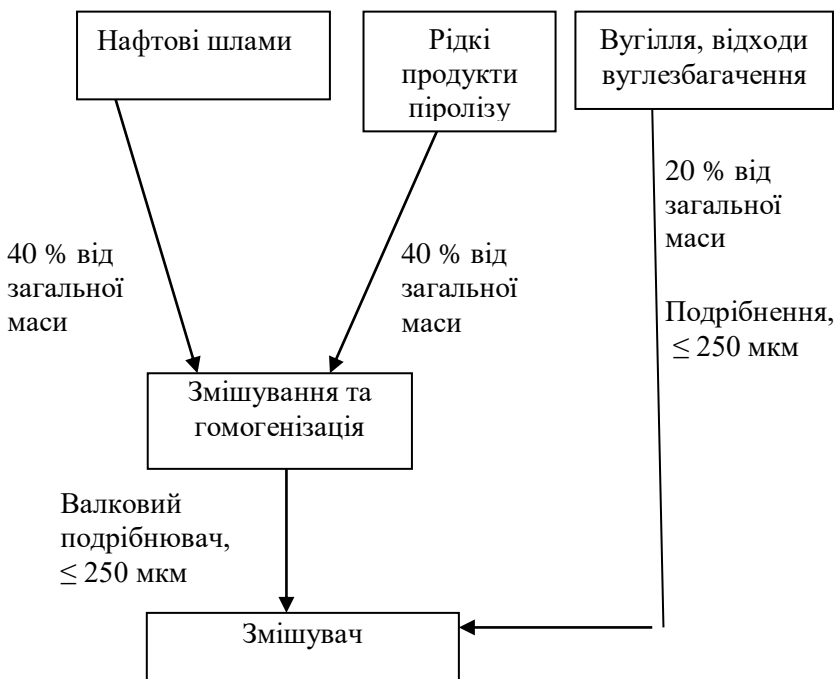


Рис. 5.2. Схема створення суспензійного вугільного палива на основі вторинних енергоносіїв різної природи

Стабілізувати та збільшити теплотворну здатність генерованих паливних сумішей можна введенням до їх складу високодисперсних твердих енергоносіїв (вугілля). Перспективи подальшого використання таких систем як палива були підтверджені дослідно-промисловими випробуваннями (додатки).

Для стабілізації систем використовували дисперсне вугілля різного ступеня метаморфізму. Фізико-хімічні й екологічні характеристики виготовлених дисперсних систем визначали у лабораторних умовах (табл. 5.2) і під час проведення дослідно-промислових випробувань на пілотній установці (табл. 5.3).

Таблиця 5.2

Фізико-хімічні, експлуатаційні й екологічні характеристики
композиційного палива на основі вторинних паливних ресурсів

Зразок	Ефективна в'язкість, Па·с	Седимента- ційна стійкість, доба	Ступінь вигорання паливної складової (%, мас.)	Теплотв орна здатність (кДж/кг)	Питомі викиди SO ₂ , кг/ГДж
Вихідна суміш (рідкі продукти піролізу + нафтові шлами)	0,45	8	100	38600	0,680
Вихідна суміш + 20 % вугілля марки «Г»	0,86	19	99,5	43250	0,720
Вихідна суміш + 20 % відходів вугілля марки «Т»	1,05	23	98,0	41500	0,560
Вихідна суміш + 20 % бурого вугілля	0,95	22	98,5	42000	0,640
Вихідна суміш + 20 % антрациту	0,75	14	99,3	41200	0,660
Вихідна суміш + 20 % пірокарбону	1,25	28	96,5	44500	0,700

Таблиця 5.3

Екологічні характеристики спалювання стандартного палива і палив запропонованого складу

Зразок	Концентрація забруднюючих речовин, мг/м ³	Температура газоповітряного викиду, °С
Вугілля марки «Г»	NO ₂ – 12,60 CO – 850,0 SO ₂ – 22,40	465
Паливний мазут	NO ₂ – 7,86 CO – 545,3 SO ₂ – 0,00	318
Суспензія на основі вугілля марки «Г»	NO ₂ – 12,81 CO – 193,9 SO ₂ – 5,33	536
Суспензія на основі вугілля марки «Г» + Ca(OH) ₂	NO ₂ – 9,05 CO – 175,2 SO ₂ – 0,00	523
Суспензія на основі вугілля марки «Т»	NO ₂ – 16,23 CO – 492,9 SO ₂ – 6,33	424
Суспензія на основі бурого вугілля	NO ₂ – 8,37 CO – 112,1 SO ₂ – 0,00	376
Суспензія на основі антрациту	NO ₂ – 2,05 CO – 606,3 SO ₂ – 3,00	486
Суспензія на основі пірокарбону	NO ₂ – 18,11 CO – 691,46 SO ₂ – 5,67	498

Паливо розробленого складу випробувано у промислових умовах і впроваджено. Лише на ПАТ «Брикет» очікуваний економічний ефект сягає понад 1 млн грн на рік. На паливо розроблені та вперше введені технічні умови (Суміш композиційна паливна ТУ У 19.2–25531543–010:2016).

На склад палива отримано Патент на винахід № 113871. Рідке паливо (додатки З, І).

5.1.2. Комплексна переробка вмісту ставів-накопичувачів кислих гудронів

Великотоннажними відходами нафтопереробної промисловості є побічні продукти сульфатнокислотного очищення нафтопродуктів, які називають кислими гудронами. Гудрони містять широкий спектр органічних і неорганічних речовин, значна частина з яких токсична. Розробка технологічної схеми комплексної переробки вмісту ставів-накопичувачів кислих гудронів – актуальне і важливе завдання. Перспективне також продукування на їх основі композиційних паливних сумішей.

Для створення композиційних паливних сумішей з використанням кислих гудронів використовували відходи збагачення вугілля марки «Т», відходи переробки деревини деревопереробних заводів смт Берегомет, с. Іспас, с. Черногузи (Чернівецька область), зразки води з гудронових озер, зразки кислих гудронів зі Львівського полігону, рідкі продукти піролізу гуми.

Проведення комплексної переробки передбачає розділення вмісту гудронних озер на водну й органічну (гудронну) фази.

Переробка водної фази

Великий вміст кислоти у водній фазі зумовлює її високу корозійну активність, тому необхідно їх попередньо її нейтралізувати. З цією метою додавали до водної фази кальцію гідроксид. Як показали проведені дослідження, при введенні 20÷25 г кальцію гідроксиду ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) на 1 л води зі ставка-накопичувача рН зразка наближається до нейтрального (6,8 ÷ 7,1). При цьому розчин стає каламутним. Нейтралізовані води можна використовувати для створення водовугільного палива.

Унаслідок тривалого зберігання кислих гудронів просто неба до рідкої фази (як неорганічної, так і органічної) потрапила чимала кількість механічних домішок мінерального й органічного походження. Для їх видалення з водної фази воду зі ставів-накопичувачів після нейтралізації послідовно пропускали через сита з розмірами отворів 3 – 1 – 0,5 мм. Маса залишку сягає в середньому 3 % (мас.).

Органічну (гудронну) фазу очищували так, як і нафтові шлами.

На основі виділених середовищ створювали водовугільні суспензії (водна фаза) та паливні суміші (органічна гудронна фаза).

Нами були створено водовугільні суспензії на основі очищеної води зі ставів-накопичувачів та відходів збагачення вугілля марки «Т» з різною концентрацією дисперсної фази. Загальна характеристика суспензій наведена у таблиці 5.4. Як випливає з даних, збільшення концентрації дисперсної фази призводить до збільшення в'язкості дисперсних систем. Критична концентрація твердої фази суспензії, за якої починає різко збільшуватись її в'язкість, сягає 62 ÷ 63 %. Седиментаційна стійкість дисперсних систем зростає зі збільшенням концентрації дисперсної фази, імовірно, через досягнення щільнішого пакування частинок у системі.

Отже, з огляду на фізико-хімічні властивості вугільних суспензій, максимальна концентрація дисперсної фази сягає 63 % (мас.).

Висококонтровані вугільні суспензії (ВВС) створюють як паливо для енергогенеруючих підприємств, тому головна вимога до таких систем – їх згоряння із достатнім тепловим ефектом і ступенем вигорання паливної складової. Параметри процесу спалювання зразків вихідного вугільного шламу та суспензій на основі води зі ставів-накопичувачів кислих гудронів із концентрацією твердої фази 63 % (мас.) і 65 % (мас.) наведені у таблиці 5.5.

Під час спалювання суспензій на основі стічних вод тепловий ефект дещо більший, порівняно із системами, створеними з використанням технічної води, що зумовлено згорянням органічних домішок. Як свідчать проведені дослідження, використання таких систем як самостійного палива неможливе внаслідок малого вмісту легких речовин. Для підтримання стійкого горіння необхідне постійне «підсвічування» іншим енергоносієм. Враховуючи, що краплі палива перебувають у пальнику в зоні з високою температурою (понад 800 °С) більш як 3 секунди, домішки, які містяться у водному середовищі, повністю окиснюються.

Таблиця 5.4

Фізико-хімічні характеристики вугільних суспензій на основі води зі ставів-накопичувачів кислих гудронів після їх нейтралізації й очищення

Концентрація дисперсної фази, % (мас.)	Ефективна в'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
59/59,4	1,21	7,0
60/60,2	1,33	7,5
61/61,1	1,38	9,5
62/62,3	1,48	10,0
63/63,1	2,15	11,0
64/64,2	2,65	11,5
65/65,3	3,45	12,0

– у графі концентрацій перше значення позначає розрахункову величину, друге – визначену експериментально

Таблиця 5.5

Теплотворна здатність (кДж/кг) відходів збагачення вугілля марки «Г» і суспензій на їх основі

Вид палива	Теплота згоряння, кДж/кг	Ступінь вигорання паливної складової, %(мас.).
Відходи збагачення вугілля марки «Г»	12500	73,4
Водовугільна суспензія, С _{т.ф.} = 63 %	7450	99,6
Водовугільна суспензія, С _{т.ф.} = 65 %	7500	99,5

Під час створення водовугільного палива треба пам'ятати, що температура суспензії у трубі у міру її наближення до топки зростатиме. Враховуючи багатокомпонентність запропонованих нами систем необхідно було дослідити вплив температури на їх в'язкість. Як показали проведені дослідження, збільшення температури

супроводжується зменшенням в'язкості для всіх досліджуваних систем (рис. 5.3). Оскільки у трубі збільшуватиметься тиск через збільшення температури, імовірність закупорки труби зводиться до мінімуму.

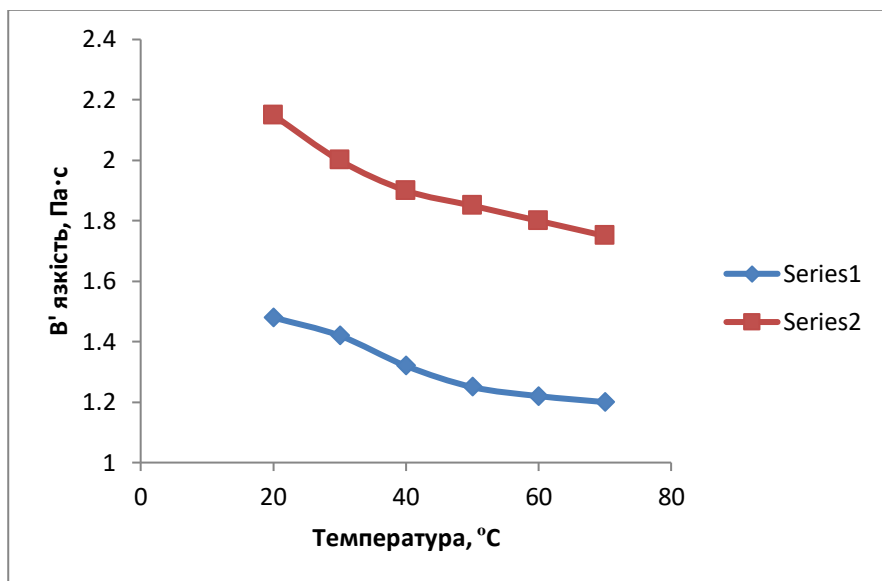


Рис. 5.3. Залежність в'язкості вугільних суспензій від температури, для :

1 – концентрація твердої фази 62 %;

2 – концентрація твердої фази 63 %

Водовугільне паливо виготовленого складу можна використовувати як допоміжне разом із більш калорійнішими енергоносіями, наприклад з паливними сумішами на основі кислих гудронів.

Переробка гудронної фази

Проведене нами дослідження властивостей кислих гудронів свідчить про неможливість і недоцільність їх безпосереднього використання як палива. Перспективніше змішування кислих гудронів із леткими органічними речовинами, які мають малу в'язкість та собівартість. Таким вимогам відповідають рідкі продукти піролізу полімерних відходів (РПВ).

Для досліджень були виготовлені суміші з різним співвідношенням компонентів, характеристики яких подано у табл. 6.6. Як видно із наведених даних, експлуатаційні характеристики таких сумішей (теплотворна здатність, температура спалаху) дають змогу використовувати їх як паливо. Чітко відстежується закономірність зменшення в'язкості зі збільшенням частки продуктів піролізу. Відносно мала температура спалаху допомогла створити паливо, придатне до безпосереднього спалювання.

Створені нами паливні суміші за тривалого зберігання розшаровуються на легкі та важкі фракції. Раціональним способом їх стабілізації та збільшення теплотворної здатності є введення до їх складу дисперсного вугілля (табл. 5.6). Частинки дисперсної фази мають мозаїчну поверхню, рівномірно розподіляються об'ємом системи та запобігають її розшаруванню. Такі системи мають великий вміст паливної складової, летких речовин і можуть бути використані як самостійне паливо.

Таблиця 5.6

Характеристики сумішей «кислі гудрони – рідкі продукти піролізу»

№	Склад суміші: кислий гудрон – РППВ	В'язкість, Па·с			Висота освітленого шару, мм			Теплотворна здатність, кДж/кг	Температура спалаху, °С
		1 год *	24 год *	72 год *	1 год *	24 год *	72 год *		
1	РППВ	0,2	0,2	0,2	–	–	–	48800	75
2	кислий гудрон	–	–	–	–	–	–	28500	380
3	4 : 1	1,80	1,89	2,24	–	–	1	34350	235
4	3 : 1	1,30	1,45	1,75	1	2	4	36500	175
5	2,5 : 1	1,20	1,34	1,60	2	3	5	38600	115
6	2 : 1	1,10	1,25	1,50	3	6	8	42800	110
7	1 : 1	0,95	1,00	1,05	4	7	9	43400	105
8	1 : 1 + 10 % вугілля «Г»	1,25	1,40	1,45	1	2	2	43150	125

* – час після приготування паливних сумішей

Встановлено, що в'язкість створених паливних сумішей з підвищенням температури зменшується (рис. 5.4), тобто імовірність закупорки труби зводиться до мінімуму.

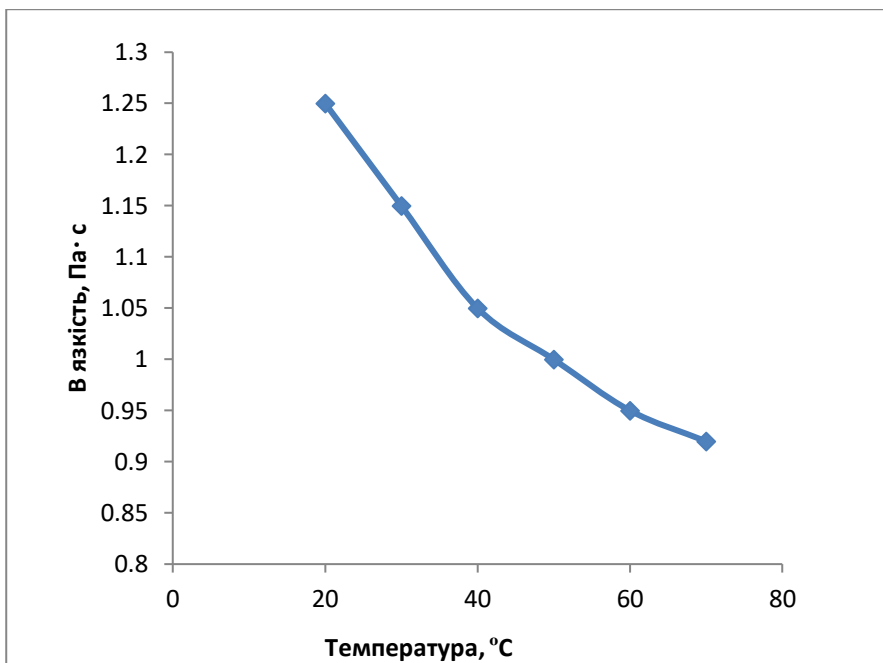


Рис. 5.4. Залежність в'язкості і паливної суміші «кислий гудрон – рідкі продукти піролізу – дисперсне вугілля» від температури

Залишки, які утворюються під час очищення водної та гудронної фаз, також можна використовувати як енергоносії. Запропоновано їх застосування як зв'язуючих для виробництва паливних брикетів. Карпатський регіон належить до територій України із розвиненим нафтовидобувним і лісопереробним комплексами. У Карпатському регіоні також сконцентровані значні ресурси відходів деревообробної промисловості (тирси). Функціонування підприємств супроводжується утворенням відходів, які є потенційними енергоносіями.

Відходи переробки деревини за своїми характеристиками слугують як паливо безпосередньо, на їх основі виготовляють пелети. Разом із тим пелети мають низьку механічну міцність і під час зберігання та транспортування легко руйнуються. Для збільшення їх міцності доцільно використовувати в'язучі речовини – відходи нафтопереробки. Крім збільшення механічної стійкості, введення

відходів нафтопереробки допоможе поліпшити теплотворну здатність палива.

Раціональним способом утилізації механічних домішок, які містяться у рідких складових ставів-накопичувачів кислих гудронів, є їх застосування як зв'язуючої речовини в процесі виготовлення твердого брикетованого палива на основі відходів переробки деревини (тирса, лігнін).

Паливні брикети створювали на основі тирси – відходів продуктів переробки деревини. Проведені нами лабораторні дослідження (табл. 5.7) свідчать про обраних механічних домішок як зв'язуючих речовин під час виготовлення паливних брикетів. Це зумовлює збільшення теплотворної здатності палива. У газоповітряних викидах, котрі утворюються під час їх спалювання, не зафіксовано збільшення вмісту продуктів неповного згоряння палива порівняно з пелетами з деревини.

Таблиця 5.7

Теплотворна здатність брикетованого палива

Вид палива	Теплотворна здатність кДж/кг
Брикет із тирси смереки, с. Черногузи	25000
Механічні домішки кислого гудрону	26400
Брикет із тирси з механічними домішками кислого гудрону у співвідношенні 9 : 1	25200

Отже, максимальна концентрація дисперсної фази водовугільних суспензій сягає 63 % (мас.). Створення та впровадження такого палива дає змогу зменшити масштаби споживання первинного палива. Показано, що як калорійніший енергоносіє для спалювання водовугільних суспензій можна застосовувати паливні суміші на основі кислих гудронів. Враховуючи, що краплі палива містяться у пальнику в зоні з високою температурою (понад 800 °С) більше ніж 3 секунди, домішки у водному середовищі повністю окиснюються. Створення водовугільних систем на основі

води зі ставів-накопичувачів доцільне і безпечне. Експлуатаційні характеристики паливних сумішей «кислі гудрони – рідкі продукти піролізу» (теплотворна здатність, температура спалаху) дають змогу використовувати їх як паливо. Показано, що раціональним способом їх стабілізації та збільшення теплотворної здатності є введення до їх складу дисперсного вугілля.

5.2. Еколого-економічна ефективність впровадження суспензійного вугільного палива у промислове виробництво з урахуванням рекомендацій Європейського парламенту і Ради Європейського Союзу

В умовах економічної кризи для збереження економічної рентабельності виробництва зменшується фінансування екологічних і природоохоронних програм. Тому особливої актуальності набуває питання пошуку необхідного балансу між потребами промисловості й інтересами громадян країни. Широка практика закриття потенційно небезпечних підприємств без розробки відповідної програми їх виведення з експлуатації та рекультивациі території часто призводить до загострення екологічних і соціальних проблем. Потреби громадян охоплюють не тільки екологічно сприятливі умови життя та гідний його рівень, але і робочі місця, заробітну плату.

Як свідчить європейський і світовий досвід, найдосконаліший інструмент встановлення виваженого балансу між екологічними, економічними та соціальними інтересами – видача промисловим підприємствам комплексних дозволів на викиди, скиди, розміщення відходів на основі технологічного нормування із використанням найкращих доступних технологій (НДТ). Технологічне нормування не замінює нормативів якості навколишнього середовища, його використання допомагає мінімізувати усі види негативного впливу на навколишнє середовище. Застосування технологічних нормативів сприяє досягненню зменшення викидів поетапно, не ставлячи перед підприємством завдань, які не можна виконати, та суттєво спрощуючи процедури екологічного і державного контролю за його діяльністю.

У європейських країнах процедура видачі дозволів на право господарської діяльності закріплена законодавчо Директивою №2010/75/ЄС Європейського Парламенту і Ради ЄС від 24.11.2010

року про промислові викиди (про комплексне запобігання забрудненню та контролю над ним).

Дія Директиви поширюється на Європейський економічний простір і потребує від України приведення нормативної бази у відповідність до вимог ЄС, поступової підготовки підприємств до нових правил роботи. Директива охоплює галузі промисловості, які найбільше впливають на навколишнє середовище, й оснований на комплексному підході видачі дозволів на викиди та скиди забруднюючих речовин на основі найкращих доступних технологій.

Документ передбачає технологічні нормативи для підприємств, які здійснюють спалювання газоподібного, твердого або рідкого палив. Ураховуючи тенденцію постійного зменшення споживання експортованих енергоносіїв (насамперед газу та нафтопродуктів), відкриваються широкі можливості масштабнішого використання в Україні вугілля.

Водночас переважно розроблені потужні та багаті вугільні пласти, розташовані на невеликій глибині. Це призводить до необхідності розробляти бідніші, котрі глибоко залягають, із високим вмістом пустої породи пласти, а також ширше використовувати буре вугілля, відходи вуглезбагачення та інші вторинні енергоресурси. Одна з головних перешкод ширшого використання такого вугілля – високе поступове погіршення його якості. Наявність сполук сульфуру, золи призводить до значного збільшення питомих викидів основних забруднюючих речовин, які нормуються Директивою ЄС, найперше карбон(II) оксиду, сульфур(IV) оксиду, нітроген оксидів.

Уміст сполук сульфуру, передусім органічних, – визначальний критерій придатності вугілля для використання як енергоносія або сировини для переробки. Україна має значні запаси вугілля, які не добувають через високий вміст сполук сульфуру.

Перспективний напрямок зменшення викидів забруднюючих речовин до норм, передбачених директивою ЄС, – створення композиційного рідкого палива, до складу якого введені компоненти, котрі забезпечують надійне й ефективне зв'язування кислотоутворювальних газів у стабільні сполуки. Таким паливом є суспензійне паливо на основі органічних дисперсійних середовищ,

зокрема нафтових шламів і рідких продуктів піролізу полімерних відходів.

Для енергогенеруючих пристроїв, які використовують тверде та рідке паливо, директива ЄС передбачає контроль питомих викидів у атмосферу за трьома показниками – NO_x (у одиницях NO_2); сумарний сульфур; пил – аерозольні частинки. Встановлені норми наведені у таблицях 5.8 – 5.10.

Таблиця 5.8

Порогові значення викидів (мг/м^3) SO_2 для підприємств, котрі використовують тверде або рідке паливо

Сукупна номінальна теплова потужність (MW)	Вугілля та буре вугілля, а також інші види твердого палива	Біомаса	Торф	Рідке паливо
50 ÷ 100	400	200	300	350
100 ÷ 300	250	200	300	250
> 300	200	200	200	200

Таблиця 5.9

Порогові значення викидів (мг/м^3) NO_x для підприємств, котрі використовують тверде або рідке паливо

Сукупна номінальна теплова потужність (MW)	Вугілля та буре вугілля, а також інші види твердого палива	Біомаса і торф	Рідке паливо
50 ÷ 100	300 / 450 під час спалювання пульверизованого бурого вугілля	300	450
100 ÷ 300	200	250	200
> 300	200	200	150

Таблиця 5.10

Порогові значення викидів (мг/м³) аерозольних частинок для підприємств, котрі використовують тверде або рідке паливо

Сукупна номінальна теплова потужність (MW)	Вугілля та буре вугілля, а також інші види твердого палива	Біомаса і торф	Рідке паливо
50 ÷ 100	30	30	30
100 ÷ 300	25	20	25
> 300	20	20	20

Проведений аналіз фізико-хімічних, експлуатаційних, екологічних характеристик паливних сумішей створених нами з використанням комбінацій різноманітних потенційних вторинних енергоресурсів (табл. 5.11 – 5.13) довів їх відповідність встановленим ЄС нормам та підтвердив доцільність впровадження. Під час спалювання паливних сумішей запропонованих складів значення викидів сульфур- та нітрогеноксидів значно менші, ніж вказані у документі. Зольна складова, що утворювана під час спалювання суспензійного палива, агломерується в агрегати розміром 2 ÷ 3 мм. Вихід легкої золи, яка складається з частинок субмікронного розміру, зменшується у 20 ÷ 50 разів. Впровадження екологічно прийнятних вугільних палив повністю відповідає духу Директиви №2010/75/ЄС Європейського Парламенту і Ради ЄС від 24.11.2010 року про промислові викиди (про комплексне запобігання забрудненню та контролю над ним).

Таблиця 5.11

Фізико-хімічні характеристики паливних сумішей на основі рідких продуктів піролізу гуми

Твердий енергоносіє	С _{твердої фази} , %, (мас.)	В'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
Відходи вуглезбагачення вугілля марки «Т»	59	0,88	11
	61	1,05	14
	63	1,23	25
Пірокарбон	49	1,10	21
	51	1,35	24
	53	1,65	28
Біокомпост	29	1,10	7
	31	1,25	11
	33	1,30	14
Торф	29	0,95	8
	31	1,15	12
	33	1,20	16
Нафтові шлами	45	0,45	8
	50	0,60	9
	55	0,75	9
Кислі гудрони	45	0,55	7
	50	0,65	9
	55	0,80	9

Таблиця 5.12

Фізико-хімічні характеристики композиційних паливних сумішей

Зразок	Ефективна в'язкість, Па·с	Седиментаційна стійкість, доба
Вихідна суміш: рідкі продукти піролізу + нафтові шлами (1:1)	0,45	8
Вихідна суміш + 20 % (мас.) відходів вуглезбагачення	0,86	19
Вихідна суміш + 20 % (мас.) пірокарбон	1,25	28
Вихідна суміш + 20 % (мас.) торф	1,3	11
Вихідна суміш + 20 % (мас.) біокомпост	0,75	14

Таблиця 5.13

Експлуатаційні характеристики паливних сумішей на основі вторинних енергоносіїв

Склад суміші	Ступінь вигорання паливної складової (% мас.)	Теплотворна здатність (кДж/кг)	Питомі викиди SO ₂ , кг/ГДж
Рідкі продукти піролізу гуми	100	48800	0,780
Рідкі продукти піролізу + 61 % (мас.) відходи збагачення вугілля марки «Т»	98,3	39600	0,700
Рідкі продукти піролізу + 51 % (мас.) пірокарбон	97,5	46500	0,720
Рідкі продукти піролізу + 31 % (мас.) торф	99,2	32700	0,450
Рідкі продукти піролізу + 31 % (мас.) біокомпост	99,3	31200	0,520
Рідкі продукти піролізу + нафтові шлами (1:1) (вихідна суміш)	100	38600	0,680
Вихідна суміш + 20 % (мас.) відходи збагачення вугілля марки «Т»	98,0	41500	0,560
Вихідна суміш + 20 % (мас.) пірокарбон	96,5	44500	0,700
Вихідна суміш + 20 % (мас.) торф	96,0	36500	0,150
Вихідна суміш + 20 % (мас.) біокомпост	96	32400	0,230

Проведені лабораторні та дослідно-промислові випробування свідчать, що палива розробленого складу мають чимало переваг:

Екологічні:

- раціональна утилізація небезпечних відходів паливо-видобувної та паливо-переробної промисловості, вторинних паливних енергоресурсів;
- техногенна безпека на всіх стадіях виробництва, транспортування та застосування;
- зменшення викидів забруднюючих речовин в атмосферу та масштабів забруднення гідросфери і літосфери.

Технологічні:

- нафтовугільні, водонафтовугільні та водовугільні суспензії подібні до рідкого палива, і переведення теплогенеруючих систем на їх спалювання не потребує кардинальних змін конструкції агрегатів;
- перехід на суспензійне паливо допомагає механізувати й автоматизувати процеси прийому, подачі та спалювання палива;
- розроблена нова технологія «вихрового» спалювання, за температур $950 \div 1050$ °С, дає змогу досягнути ефективності використання палива понад 97 %, (мас.).

Економічні:

- на $15 \div 30$ % зменшуються експлуатаційні затрати під час зберігання, транспортування і спалювання палива;
- забезпечується зменшення у 3 рази капітальних витрат під час переведення енергогенеруючих підприємств із природного газу або мазуту на альтернативне паливо;
- окупність витрат після впровадження суспензійного палива сягає $1,0 \div 2,5$ року.

5.3. Технічні вимоги до фізико-хімічних, експлуатаційних та екологічних характеристик альтернативного палива. Послідовність створення композиційних паливних сумішей

В умовах широкого спектра потенційних складових для створення паливних сумішей і зменшення капітальних витрат на модернізацію пристроїв для спалювання необхідно щоб значення основних параметрів екологічно прийнятних дисперсних палив

(композиційних паливних сумішей (КПС)) перебували у строго визначеному діапазоні. Окрім того, потрібно стандартизувати методики визначення параметрів таких палив. Це допоможе також уніфікувати обладнання для виготовлення, зберігання, транспортування і спалювання КПС.

Нами на основі проведених досліджень та аналізу вимог споживачів до характеристик рідких палив виявлені середні значення, яких можна досягнути з використанням різних складових (табл. 5.14).

Таблиця 5.14

Основні характеристики композиційних паливних сумішей

Споживач	Показники						
	Композиційна паливна суміш				Якість твердого енергоносія у композиційних паливних сумішах		
	Вміст твердого, % за температури +20 °С	В'язкість за температури +20 °С за швидкості зсуву 11 с ⁻¹ , мПа·с	стабільність, доба	теплота спалювання мінімальна (Q _i) ккал/кг (МДж/кг)	крупність, мкм	Граничний вміст частинок, більших 250 мкм, %	зольність (A ^d), %
Котельні, металургійні агрегати та ін.	не менш 20	не більше як 2000	не менше ніж 25	не менше 3000 (12,50)	1-50 0	5	не більше ніж 40

Бракувальні такі показники:

- мінімальна теплота спалювання (не менше як 3000 ккал/кг (12500 кДж/кг));
- максимальна крупність частинок (не більше ніж 500 мкм);
- вміст твердої фази у КПС (не менше як 59 % (мас.));
- в'язкість (не більше ніж 2 Па·с за швидкості зсуву 11 с⁻¹);
- стабільність КПС при зберіганні (не менше як 25 діб).

Сировина для виробництва КПС: шлами вуглезбагачення, некондиційне за вмістом золи (сполук сульфуру) вугілля, відходи нафтопереробки, рідкі продукти піролізу полімерних відходів, реагенти-пластифікатори.

Кількість компонентів вихідної сировини і реагентів:

- вугілля (розмір частинок $1 \div 500$ мкм) – $20 \div 25$ %, (мас.);
- відходи нафтопереробки – $30 \div 40$ % (мас.);
- рідкі продукти піролізу полімерів – від $30 \div 40$ % (мас.);
- реагент-пластифікатор ~ 1 % (мас.).

Для кожної партії КПС у супровідних документах вказується:

- найменування підприємства-постачальника;
- найменування споживача;
- номер и дата угоди про поставку;
- номер партії;
- означення технічних умов;
- вміст твердого C_T , (% , мас.);
- крупність (мкм);
- зольність на сухий стан палива A^d (% , мас.);
- в'язкість за температури $+20$ °C за швидкості зсуву 11 с⁻¹;
- стабільність (доба);

значення мінімальної теплоти спалювання Q_i^f (кДж/кг).

Відповідність партії КПС якості контролюємо так:

- з накопичувального бункера відбирають лабораторну пробу масою (500 ± 50) г
- з лабораторної проби після перемішування відбирають спеціальну пробу на загальний вміст вологи, залишок використовують для визначення гранулометричного складу, реологічних характеристик і загального аналізу КПС;
- пробу для загального аналізу (250 ± 30) г висушують до стану, наближеного до повітряно-сухого. Для цього суспензію виливають на протвінь тонким шаром і вміщують у сушильну шафу (температура $30 \div 55$ °C). Потім пробу охолоджують на повітрі і подрібнюють;
- в аналітичній пробі визначають вміст вологи, золи, теплоти спалювання.

Загальна схема випробувань КПС наведена на рис. 5.5.

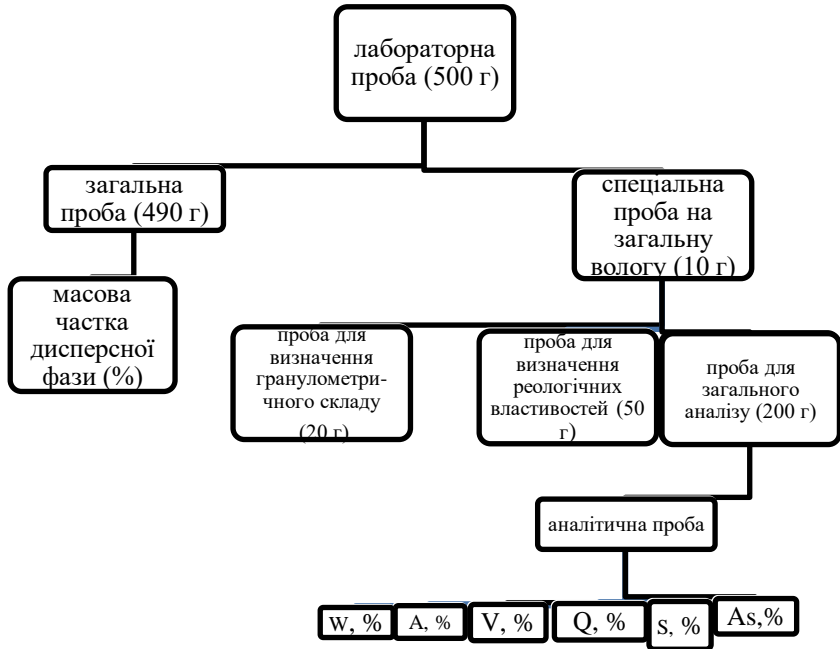


Рис. 5.5. Схема випробувань композиційних паливних сумішей

Визначення показників якості

- зольність на сухий стан палива A^d , % – відповідно до ГОСТ 11022;

- мінімальна теплота згоряння на робочий стан палива Q_i^r , ккал/кг (пряме визначення) – згідно з ДСТУ ISO 1928;

- загальний вміст води на робочий стан палива W_t^r , % – згідно з ГОСТ 11014 або ГОСТ 27314.

Визначення показників якості допускається з використанням лабораторного експрес-аналізатора.

Визначення гранулометричного складу

Визначення гранулометричного складу КПС проводять мокрим розмивом на ситах або на механічному віборозділювачі згідно з вимогами ДСТУ 4082.

За наявності в лабораторії лазерного гранулометра (типа «GVLAS-715»), гранулометричний склад КПС визначають мокрим розмивом на ситі 250 мкм з наступним аналізом фракцій від 1 мкм до 250 мкм за допомогою лазерного фракційного гранулометра.

Визначення в'язкості

Для визначення реологічних властивостей за допомогою ротаційних віскозиметрів (типу «Реомат» або «Реотест») проводять виміри у далі наведеній послідовності.

Встановлюють діапазон швидкостей деформації.

Проводять виміри швидкостей у I і II режимах у діапазоні 1 ÷ 12 в прямому та зворотньому порядку.

Проводять розрахунки напруги зсуву τ_r у всьому діапазоні швидкостей деформації, за методикою, вказаною у паспорті приладу:

$$\tau_r = \alpha \cdot z, \quad 10^{-1} \text{Па}$$

де α – значення величини на індикаторі,

z – постійна циліндру, 10^{-1}Па/дел. індикатора.

Динамічну в'язкість μ визначаємо за формулою:

$$\mu = \frac{\tau_r}{D_r} \cdot 1000, \quad \text{мПа}\cdot\text{с}$$

де D_r – швидкість зсуву (за таблицею), c^{-1}
Значення динамічної в'язкості μ для $D_r=11c^{-1}$ контрольне.

Контроль вмісту шкідливих домішок у повітрі робочої зони проводимо згідно з ГОСТ 12.1.005.

Сумарну активність природних радіонуклідів встановлюють згідно з НРБУ – 97.

На КПС нами отримано технічні умови ТУ У 19.2–25531543–010:2016.

Виготовлення контрольного зразка КПС

Беруть 100 г РППВ, густиною $0,89 \text{ г/см}^3$ та додають 50 г кам'яного вугілля марки «Т», 5 г карбонатного мінералу – кальциту та 3 г натрію лігносульфонату і завантажують у кульовий млин об'ємом $1,3 \text{ дм}^3$. Помел суміші здійснюють сталевими кулями масою 3,8 кг за швидкості обертання барабана млина $1,2 \text{ c}^{-1}$ до одержання частинок розміром 250 мкм.

Створену суспензію із кульового млина вивантажують і додають 110 г нафтового шламу із густиною $0,919 \text{ г/см}^3$; суміш завантажують у лопатевий змішувач та гомогенізують.

Так створюють рідке паливо масою 268 г складу, % (мас.):

нафтовий шлам	41,0;
фракція відгону РППВ за температури 150-180 °С	37,3;
кам'яне вугілля марки Т	18,7;
карбонатний мінерал	1,9;
лігносульфонат	1,1.

Рідке паливо має такі характеристики: в'язкість $1,30 \text{ г/см}^3$, седиментаційну стійкість 12,5 доби, теплотворну здатність 44000 кДж/кг .

Показано, що рідке паливо, яке містить нафтовий шлам, рідкі продукти піролізу, кам'яне вугілля, натрію лігносульфонат та карбонатний мінерал (доломіт або кальцит) характеризується високими реологічними властивостями: в'язкість $1,20 \div 1,42 \text{ Па}\cdot\text{с}$, седиментаційною стійкістю $12 \div 13,5$ добу, теплотворна здатність $42600 \div 45500 \text{ кДж/кг}$.

Для забезпечення стабільності рідкого палива необхідний компонент подрібнене кам'яне вугілля, яке відіграє роль структуроутворюючої компоненти в системі: «нафтовий шлам – РППВ».

Важливими складовими рідкого палива є карбонатний мінерал та натрію лігносульфонат, які сприяють підвищенню реологічних властивостей (стабільна в'язкість, седиментаційна стійкість) та значному зменшенню питомих викидів кислотоутворювальних газів, що значно поліпшує екологічну ситуацію навколишнього природного середовища.

Переваги запропонованого складу рідкого палива, виготовленого на основі нафтового шламу та продуктів хімічної переробки полімерних відходів, порівняно з водовугільним паливом такі:

- збільшено теплотворну здатність рідкого палива з 21500 кДж/кг до 42000 ÷ 45500 кДж/кг, тобто \approx в 2 рази;
- створено рідке паливо з задовільними реологічними характеристиками (в'язкість 1,15 ÷ 1,40 Па·с, седиментаційна стійкість 12 ÷ 13,5 доби), що дає змогу ефективно транспортувати рідке паливо трубопроводами та розпилувати у форсунках котлоагрегатів;
- поліпшується екологічна ситуація навколишнього природного середовища як завдяки утилізації шкідливих відходів так і за рахунок уловлювання кислотоутворювальних газів;
- зменшується вартість рідкого палива через зменшення вмісту дороговартісної компоненти – кам'яного вугілля.

Також відзначимо, що використання композиційних паливних сумішей не потребує переобладнання стандартного устаткування (форсунки котлоагрегатів).

Про створення контрольного зразка КПС складений відповідний акт.

Промислове впровадження результатів науково-дослідних, дослідно-конструкторських і технологічних робіт

Результати роботи впроваджені на ВАТ «БРИКЕТ» (м. Донецьк, вул. Нижньовартівська, 14). Була виготовлена партія суспензійного палива на основі нафтових шламів, рідких продуктів піролізу полімерних відходів та відходів збагачення вугілля марки «Т» розробленого складу (5000 кг).

Попереднє визначення доцільності використання композиційних паливних сумішей проводилося у відповідно до програми робіт з енергозбереження та переходу підприємств на альтернативні енергоносії, а також із метою підвищення екологічної безпеки технологічних процесів. Визначено екологічні та економічні параметри композиційних вуглецевих палив на основі нафтошламів, рідких продуктів піролізу гуми, відходів збагачення вугілля марки «Г» на підприємстві з утилізації полімерних відходів ПП «Коренчук» у період з 10 по 15 червня 2011 року.

На ВАТ «Брикет» паливо впроваджено:

- технологічні процеси виготовлення та спалювання палива запропонованого складу;

- у проектні роботи: пальник для спалювання рідкого суспензійного палива, яке містить частинки розміром < 250 мкм, в'язкістю $0,9 \div 1,5$ Па·с.

Річний економічний ефект у цінах на матеріали та послуги на червень 2013 року сягає 1,09 млн грн/рік.

Річні потреби ВАТ «БРИКЕТ» – 12000 тонн альтернативного палива.

Впровадження палива на основі вторинних енергоносіїв допоможе поступово замінити дорогі енергоносії, запаси яких в Україні обмежені, на альтернативне, дешеве паливо, яке може бути використане як заміник мазуту, аналог дизельного палива, паливо для котельних і теплових установок різного призначення.

Впровадження дає змогу забезпечити:

- зменшення використання імпортованих нафтопродуктів і природного газу;

- енергетичну незалежність;

- утилізацію твердих та напівзріджених органічних відходів;

- зменшення забруднення об'єктів довкілля.

Проведено розрахунок очікуваного економічного ефекту від впровадження альтернативного рідкого палива на основі вторинних енергоресурсів (у цінах на матеріали і послуги на квітень 2013 року):

- витрати мазуту М 100, за середньої теплотворної здатності 40000 кДж/кг, на підприємстві ~ 30 тонн/місяць, 360 тонн/рік. Ціна мазуту М 100 – 8 300 грн/т Вартість мазуту – 2 млн 988 тис. грн/рік.

- середня теплотворна здатність палива запропонованого складу 44000 Дж/кг. Для адекватної заміни 360 тонн мазуту М 100 необхідно 328 тонн палива. Вартість інгредієнтів для одержання 1 тонни наведені у таблиці 5.15:

Таблиця 5.15

Розрахунок вартості складових, необхідних для створення 1 тонни палива

Складова палива	Кількість на 1 тонну палива (т)	Вартість 1 тонни (грн)	Вартість складової у паливі (грн)
Рідкі продукти піролізу	0,4	4000	1600
Нафтові шлами	0,4	800	320
Шлами збагачення вугілля марки «Т»	0,2	500	100
Всього			2020 грн/т

- Експлуатаційні витрати (вартість електроенергії, амортизація обладнання) ~ 40 грн/т. Отже, собівартість 1 тонни альтернативного палива на основі вторинних паливних енергоресурсів 2060 грн/т. Вартість запропонованого палива складає 675,68 тис. грн/рік.

-

- Очікуваний річний економічний ефект:

$$2\,988\,000 - 675\,680 = 2\,312\,320 \text{ грн/рік}$$

На основі одержаних результатів складено акт про впровадження).

Висновки за розділом

1. Запропоновано шляхи створення композиційних паливних сумішей на основі вторинних енергоносіїв. З метою екологічно безпечної переробки відходів нафтопереробної промисловості рекомендоване застосування нафтових шламів і кислих гудронів як складових альтернативних палив. Для зменшення в'язкості використано рідкі продукти піролізу полімерних відходів. Паливо запропонованого складу пройшло дослідно-промислові випробування, які показали його високі екологічні й експлуатаційні характеристики порівняно зі стандартним паливним мазутом М 100.

2. Перехід від спалювання палива у твердому вигляді до композиційних паливних сумішей супроводжується зменшенням викидів кислотоутворювальних газів, леткої золи. Ступінь вигорання паливної складової за запропонованими схемами в середньому дорівнює 99 %. Наявність у викиді потенційних канцерогенів зводиться до мінімуму. Викид не містить сажу та продукти крекінгу термічної деструкції вугілля – основне джерело утворення канцерогенних речовин. Композиційне суспензійне паливо екологічно безпечніше, ніж тверді енергоносії.

3. З метою уніфікації обладнання для виготовлення, зберігання, транспортування, спалювання композиційних паливних сумішей проведено визначення основних характеристик паливних сумішей, які можна досягнути з використанням різних складових. На композиційні паливні суміші отримано технічні умови ТУ У 19.2–25531543–010:2016.

4. За запропованою схемою створено контрольний зразок паливної суміші, яка містить нафтовий шлам, рідкі продукти піролізу, кам'яне вугілля, натрію лігносульфонат та карбонатний мінерал (доломіт або кальцит). Встановлено, що його властивості: в'язкість $1,20 \div 1,42$ Па·с, седиментаційна стійкість $12 \div 13,5$ діб, теплотворна здатність $42600 \div 45500$ кДж/кг допомагають використовувати такі суміші як паливо.

5. Створення композиційних паливних сумішей на основі вторинних паливних енергоносіїв дає змогу ефективно розв'язати ряд локальних та регіональних екологічних проблем, наприклад комплексна переробка вмісту ставів-накопичувачів кислих гудронів, полімерних відходів (промислових та побутових).

6. З'ясовано оптимальний склад паливних сумішей на основі вторинних енергоносіїв. Показано, що їх виготовлення і впровадження допоможе значно зменшити обсяги імпортованих первинних енергоносіїв, а також збільшити коефіцієнт використання сировини. Переробка й утилізація відходів сприятиме значному поліпшенню екологічної ситуації, запобіганню забрудненню ґрунтів, гідросфери та атмосфери. В умовах поступового зменшення запасів первинної сировини і погіршення її якості використання вторинної сировини – найраціональніший напрямок підвищення рівня енергетичної ефективності промисловості у XXI столітті.

ВИСНОВКИ

За результатами у монографії розв'язано актуальну проблему розвитку наукових основ створення екологічно прийнятних дисперсних палив для енергогенеруючих підприємств України, які враховують особливості та закономірності впливу виду та співвідношень компонентів бінарних (вугілля – вода або вугілля – рідка органічна речовина) і тернарних (вугілля – вода або рідка органічна речовина – модифікувальні добавки) дисперсних систем, ступінь метаморфізму та гранулометричного складу вугільної сировини на властивості водовугільних дисперсних палив, а також рівень забруднення довкілля у разі їх застосування. Це є науковим підґрунтям і передумовою підвищення екологічної безпеки теплових вугільних електростанцій та прилеглих до них територій. При цьому сформульовано висновки, наведені нижче.

1. За результатами аналізу сучасного стану проблеми негативного впливу на довкілля теплових електростанцій в Україні виявлено, що головними чинниками антропогенного забруднення атмосферного повітря, земельних угідь, ґрунтів, водойм, поверхневих та підземних вод такими підприємствами є викиди газоподібних продуктів повного та неповного згоряння вугілля, пил, сажа, стічні та технологічні води, а також зола та шлаки. Так, у Івано-Франківській області найбільший забруднювач довкілля та атмосфери Карпатського регіону – Бурштинська ТЕС. Обсяги викидів цієї електростанції досягають значень понад 85 % від загальних обсягів стаціонарних джерел Івано-Франківської області, ця станція входить до списку 100 підприємств, які завдають шкоди довкіллю та здоров'ю населення України. Щороку Бурштинською ТЕС в атмосферу викидається понад 120 тис. тонн забруднюючих речовин. Згідно зі статистичною звітністю з понад 50 млн т відходів, утворених в області, до 60 % належать до відходів, утворених унаслідок спалювання вугільного палива.

2. Обґрунтовано ідею роботи, яка полягає у розвитку наукових основ створення екологічно прийнятних вугільних палив для енергогенеруючих підприємств України, які враховують особливості та закономірності впливу виду та співвідношень компонентів бінарних (вугілля – вода або рідка органічна речовина) і тернарних

(вугілля – вода або рідка органічна речовина – модифікувальні добавки) дисперсних систем, ступеня метаморфізму та гранулометричного складу вугільної сировини на властивості таких палив, а також рівень забруднення доквілля тепловими електростанціями у разі їх застосування.

3. Визначено поняття:

– «екологічно прийнятне водо-вугільне дисперсне паливо» – гомогенізована суміш, за своїми фізико-хімічними властивостями придатна до застосування як енергоносіїв на енергогенеруючих підприємствах, за ступенем дії на організм людини належить до малонебезпечних або помірно небезпечних і внаслідок згоряння не утворює шкідливих речовин у концентраціях, які перевищують унормовані граничні значення;

- «екологічно прийнятна технологія застосування водовугільних дисперсних палив» – технологічний процес генерування електроенергії внаслідок спалювання екологічно прийнятного водо-вугільного дисперсного палива, за якого не відбувається утворення шкідливих речовин у концентраціях, котрі перевищують унормовані граничні значення.

4. Сформульовано загальні технічні вимоги до дисперсних водовугільних палив, а саме:

- максимальна концентрація дисперсної фази (енергоносія), яка забезпечує високу теплоємність палив;

- в'язкість дисперсних систем не повинна перевищувати 2,0 – 2,5 Па·с, що забезпечує можливість їх подавання до пальникових пристроїв генераторів електроенергії;

- висока седиментаційна стійкість та стабільність розподілу інгредієнтів (від кількох годин за умов виготовлення дисперсних палив безпосередньо на енергогенеруючому підприємстві до кількох тижнів за умов централізованого виготовлення з наступним транспортуванням споживачам трубопроводами або пересувними транспортними засобами).

5. Виявлено, що Україна повністю забезпечена сировинною базою виробництва екологічно прийнятних дисперсних водовугільних палив, розроблено принципові технологічні схеми їх отримання.

6. Встановлено, що застосування органічних рідин у тернарних системах дисперговане вугілля – дисперсійне середовище –

модифікувальні добавки забезпечується седиментаційна стійкість та стабільність таких систем до 30 діб, а також досягається значення теплоти згоряння таких суспензій у діапазоні від 36000 до 42000 кДж/кг на відміну від значень від 18000 до 22000 кДж/кг, притаманних відомим водовугільним рецептурам.

7. Встановлено, що застосування до 3 % (мас.) карбонатних солей у тернарних системах дисперсійне вугільне паливо – органічна речовина – модифікувальні добавки зумовлює хімічне зв'язування сульфур (IV) оксиду у стабільні сполуки, внаслідок чого їх питомі викиди при спалюванні такої системи зменшуються на 80 ± 5 % (об).

8. Встановлено, що спільний помел сумішей бурого вугілля та вугілля антрацитової групи у співвідношенні 1 : 6,5 у водному середовищі забезпечує підвищення седиментаційної стійкості системи у $6 \div 8$ разів порівняно зі значенням для суспензій, одержаних за однакових умов за відсутності бурого вугілля.

9. Теоретично обґрунтовано і розроблено захищені патентами рецептури екологічно прийнятних дисперсних вугільних палив на основі вугілля родовищ України та відходів вуглезбагачення, що містить $62,5 \pm 2,5$ % (мас.) дисперсної вугільної сировини, $32,0 \pm 2,0$ % (мас.) дисперсійного середовища (вода або рідка органічна речовина), $1,5 \pm 0,5$ % (мас.) модифікувальної добавки (лігносульфат натрію). На відміну від відомих вугільних палив застосування запропонованих дисперсних водовугільних у ролі палива електрогенеруючих підприємств зумовлює зменшення забруднення довкілля на: до 30 % – сульфур (IV) оксидом, до 50 % – нітроген оксидом, пилом – до 30 %.

10. Удосконалено технологічні процеси створення екологічно прийнятних дисперсних водовугільних палив із застосуванням власної сировинної бази України, зокрема і відходів промислових виробництв, а також інформаційне та нормативне забезпечення застосування екологічно прийнятних вугільних дисперсних палив на вугільних теплових електростанціях України.

11. Набуло подальшого розвитку уявлення щодо доцільності застосування екологічно прийнятних дисперсних водовугільних палив в котлоагрегатах теплових вугільних електростанцій, що, на відміну від використання відомих, є передумовою зменшення обсягів забруднення ними довкілля та поліпшення екологічного стану навколо зазначених об'єктів та прилеглих до них територій, а також уявлення

щодо необхідності врахування наявності адитивності або неадитивних ефектів синергізму чи антагонізму експлуатаційних показників якості інгредієнтів рецептур під час розроблення екологічно прийнятних дисперсних водовугільних палив.

12. Розроблено рекомендації щодо застосування екологічно прийнятних вугільних дисперсних палив на вугільних теплових електростанціях України.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Рудько Г.І. Екологічна безпека вугільних родовищ України / Г.І. Рудько, О.І. Боднар, Є.О. Яковлев, О.А. Машков, С.А. Плахотний, В.М. Єрмков // Київ – Чернівці: Букрек – 2016. – 608 с.
2. Котляр В.Р. Потребление первичной энергии и структура топливопотребления в мире / В.Р. Котляр, Д.Е. Сернов // Электр. Станции. – 2002. – №7. – С. 71-73.
3. Розен В.П. Топливо-энергетический баланс как инструмент анализа энергетической эффективности / В.П. Розен, Е.Р. Крамаренко, А.В. Чернявский // Металургійна теплотехніка: Збірник наукових праць Національної металургійної академії України. У двох книгах. Книга перша. – Дніпропетровськ: Пороги, 2005. – С. 387- 392.
4. Левичев П.И. О планировании мероприятий по энергосбережению / П.И. Левичев, И.Д. Царькова // Промышленная энергетика. – 1998. – № 7. – С. 7-9.
5. Мных Е.В. Анализ эффективности использования топливно-энергетических ресурсов. – Львов: Свит, 1991. – 176 с.
6. Проскуряков В.М. Эффективность использования топливно-энергетических ресурсов: показатели, факторы роста, анализ / В.М. Проскуряков, Р.И. Самуйловичус. – М.: Экономика, 1988. – 175 с.
7. Поспелова Т.Г. Основы энергосбережения / Т.Г. Поспелова. – Мн.: УП «Технопринт», 2000. – 353 с.
8. Г.С. Ратушняк, В.В Джеджула. Энергозбереження в сільськогосподарській біоконверсії. Навч. посіб.– Вінниця. – ВНТУ,2006. – 83с.
9. Гелетуха Г.Г., Железная Т.А. Анализ основных положений “Энергетической стратегии Украины на период до 2030 года” // Промышленная теплотехника. – 2006, №5. – с. 82-92.
10. Саранчук В.И. Основы переработки горючих ископаемых. Ч. 1 / В.И. Саранчук , Е.И. Збыковский, Г.А. Власов. – Донецьк: Схід. Видавн. Дім – 2003. – 292 с.
11. Энергетическое топливо СССР (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий газ): Справ. / [Вдовиченко В.С., Мартинова М.И., Новицкий Н.В., Юшина Г.Д.]. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 184 с.

12. Бурый уголь – добыча и применение в современных условиях / [Лысенко А.Н., Кесова Л.А., Литовкин В.В., Николенко Н.Г.] // Энергетика: економіка, технології, екологія. – 2002. – №3. – С. 21-24.
13. Бурлака Г.Г. Формирование рынка нефти и нефтепродуктов в Украине / Г.Г. Бурлака // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 1. – С. 73-78.
14. Некрасов А. С. Управление энергетикой предприятия / А.С. Некрасов, Ю.В. Синяк. – М.: Энергия, 1979. – 296 с.
15. Кулюян Т.Л. Об оценке эффективности использования топливно-энергетических ресурсов / Т.Л. Кулюян // Промышленная энергетика. – 1982. – №1. – С. 5-7.
16. Синяк Ю.В. Методы составления и анализа энергетических балансов промышленных предприятий / Ю.В. Синяк, А.В. Терещенко // Промышленная энергетика. – 1971. – №8. – С. 24-26.
17. Степанов В.С. Система показателей для оценки эффективности использования энергии / В.С. Степанов, Т.Б. Степанова // Промышленная энергетика. – 2000. – №1. – С. 2-5.
18. Кузнецов Л.С. Экологические проблемы коксо-химического производства и разработки УХИНа по снижению вредных выбросов в окружающую среду / Л.С. Кузнецов, А.С. Малыш, Г.В. Долгарев // Углекимический журнал. – 2000. – №1-2. – С. 51-53.
19. Корчевой Ю.П. Экологически чистые угольные энерготехнологии / Ю.П. Корчевой, А.Ю. Майстренко, А.И. Топал. – Київ: Наук. Думка, 2004. – 186 с.
20. Братичак М.М. Огляд технологій спрямованих на зменшення викидів діоксидів сірки при спалюванні сірчастого та високосірчастого вугілля на ТЕС / М.М. Братичак, В.І. Гайванович, О.А. Пиш'єв // Углекимический журнал. – 2001. – №3-4. – С. 53-57.
21. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива / И.Я. Сигал. – Л.: Недра, 1988. – 312 с.
22. Базаянц Г.В. Прогноз технико-экономических показателей десульфур-зационных установок угольных котлов Украины / Г.В. Базаянц // Энергетика и электрификация. – 1999. – № 2. – С. 48-50.
23. Гастайгер Г. Угольные электростанции – современный уровень техники и перспективы на будущее / Г. Гастайгер, Г.Н. Стамателопулос // Черн. металлы. – 2002. – №10. – С. 26-35.

24. Корчевой Ю.П. Экологически чистые технологии сжигания и газификации высокозольных углей в кипящем слое / Ю. П. Корчевой, А.Ю. Майстренко // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – №5. – С. 3-11.

25. Корчевой Ю.П. Технология сжигания угля в циркулирующем кипящем слое / Ю.П. Корчевой, А.Ю. Майстренко, С.В. Яцкевич. – Киев, 1994. – 64 с. – (Препр. / НАН Украины. Отд-ние высокотемператур. преобразования энергии Ин-та проблем энергосбережения; Минэнерго Украины).

26. Пиш'ев С.В. Оксидация десульфуризация високосіркового низькометаморфізованого вугілля: дис. канд. техн. наук: 05.17.07 / С.В. Пиш'ев. – Львів, 1999. – 149 с.

27. Розенкоп З.П. Извлечение двуокиси серы из газов / З.П. Розенкоп. – М.: ГХИ, 1952. – 192с.

28. Мадоян А.А. Сероулавливание на ТЭС / А.А. Мадоян, Г.В. Базаянц. – К.: Техніка, 1992. – 160 с.

29. Application of Licado process to high-sulfur bituminous coals / [B.I. Morsi [et al.] // Processing and Utilization of Hight-Sulfur Coals III: 3 rd Int. Conf. –Nov. 14–16, 1989. – Amsterdam etc., 1990. – P. 247-253.

30. Studies on oxidative desulfurization. 1. Phase-transfer catalysed oxidation of organic sulfur compounds / [Toritani Koji, Nishida Hiroshi, Sonoda Takaaki, Kobayashi Hiroshi] // Repts Res. Inst. Ind. Soi. Kyushu Univ. – 1987. – N 82. –P. 131-138.

31. Бабієв Г.М., Дероган Д.В., Щокін А.Р. Перспективи впровадження нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії в Україні. // Електричний Журнал, – Запоріжжя: ВАТ "Гамма", 1998 №1, – С.63-64.

32. Дероган Д.В., Щокін А.Р. Перспективи використання енергії та палива в Україні з нетрадиційних та відновлюваних джерел. // Бюл. "Новітні технології в сфері нетрадиційних і відновлюваних джерел енергії", Київ: АТ "Укренергозбереження", 1999. – №2, – С.30-38.

33. Рожко А.О. Перспективи використання відновлювальних джерел енергії в Україні // Энергосбережение. – 2007. – №2. – с. 25-28.

34. Адаменко О.М., Височанський В., Лютко В., Михайлів М. Альтернативні палива та інші нетрадиційні джерела енергії. Монографія. – Івано-Франківськ: ІМЕ, 2001. – 432с.

35. Макаров А.С. Фізико-хімічні основи одержання висококонцентрованих водовугільних суспензій / А.С. Макаров, І.П. Олофінський, Т.Д. Дегтяренко // Вісник АН УРСР. – 1989. – №2. – С. 65-75.

36. Филипенко Т.А. О влиянии добавок разжижителей и гранулометрического состава водоугольных суспензий на их реологические свойства / Т.А. Филипенко, В.Л. Басенкова, И.В. Ильинская // Химия твердого топлива. – 1989. – №5. – С. 104-109.

37. Шевко З.Л. Исследование реологических свойств ВВУС с добавкой триполифосфата натрия / З.Л. Шевко, А.С. Макаров, Т.Д. Дегтяренко // Химическая технология. – 1987. – №6. – С. 6-9.

38. Гамера А.В. Влияние содержания угля и гидроксида натрия на седиментационную устойчивость водоугольных суспензий / А.В. Гамера, Э.М. Воронова, А.С. Макаров // Химия твердого топлива. – 1990. – №2. – С. 111-113.

39. Голубинская И.В. Седиментационная устойчивость высококонцентрированных водоугольных суспензий в статических и динамических условиях / И.В. Голубинская, В.М. Тараканов, Н.Б. Урьев // Химия твердого топлива. – 1989 – №6 – С. 114-120.

40. Урьев Н.Б. Закономерности структурообразования высококонцентрированных водоугольных суспензий / Н.Б. Урьев // Исследование гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте: науч.-тех.сб. – М.: ВНИИПИ гидротрубопровод, 1985. – С. 8-27.

41. Урьев Н.Б. Высоконцентрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – 320 с.

42. Кучер Р.В. Хімічні стабілізатори та пластифікатори висококонцентрованих водовугільних суспензій / Р.В. Кучер, Є.В. Титов, А.А. Туровський [та ін.] // Вісн.АН УРСР. – 1988. – №1. – С. 41-50.

43. Шевко З.Л. Исследование реологических свойств ВВУС с добавкой триполифосфата натрия / З.Л. Шевко, А.С. Макаров, Т.Д. Дегтяренко // Химическая технология. – 1987. – №6. – С. 6-9.

44. Макаров А.С. Влияние добавок ПАВ на свойства высококонцентрированных водоугольных суспензий для магистрального гидротранспорта / А.С. Макаров, Т.Д. Дегтяренко,

Е.П. Олофинский [и др.] // Химия твердого топлива. – 1987. – №3 – С. 26-29.

45. Филиппенко Т.А. О влиянии добавок разжижителей и гранулометрического состава водоугольных суспензий на их реологические свойства / Т.А. Филиппенко, В.Л. Басенкова, И.В. Ильинская // Химия твердого топлива. – 1989. – №5. – С. 104-109.

46. Пат. 8748 України. Добавка до водовугільної суспензії / Макаров А.С., Завгородній В.А., Дегтяренко Т.Д., Гамера А.В., Васильєва З.П. – Опубл. 30.09.96, Бюл. №3.

47. Мягченков В.А., Проскурина В.Е., Булидорова Г.В. Кинетические аспекты седиментации охры в режиме стесненного оседания в присутствии бинарных композиций из ионогенных полиакриламидных флокулянтов / В.А. Мягченков, В.Е. Проскурина, Г.В. Булидорова // Коллоид. журн. – 2000. – Т.62, №2. – С. 222-227.

48. Мурко В.И. Водоугольное топливо / В.И. Мурко, В.И. Федяев, Д.А. Дзюба // Уголь. – 2002. – №6. – С. 58-59.

49. Ходаков Г.С. Основные закономерности и анализ схем получения ВВУС, предназначенных для гидротранспортирования / Г.С. Ходаков. – М.: Недра, 1985. – 75 с.

50. Щукин Е.Д. Влияние жидкой среды на прочность и диспергируемость угля / Е.Д. Щукин, С.И. Конторович, А.И. Бессонов [и др.] // Коллоидный журнал. – 1987. – №4. – С. 728-737.

51. Егурнов А.И. Пути сокращения выбросов оксидов серы при сжигании высокосернистых углей и отходов углеобогащения / А.И. Егурнов, С.Д. Борук // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2010. – Випуск 41(82)–42(83). – С. 283-290.

52. Дегтяренко Т.Д. Адсорбция лигносульфонатов на поверхности частиц твердой фазы высококонцентрированных водоугольных суспензий / Т.Д. Дегтяренко, В.А. Завгородний, А.С. Макаров, С.Д. Борук // Химия твердого топлива. – 1990. – №1. – С. 92-97.

53. Борук С.Д. Вплив деяких неіоногенних поверхневоактивних речовин та полімерів на властивості водовугільних суспензій / С.Д. Борук // Науковий вісник Чернівецького університету. – Чернівці: Рута, 1997. – С. 91-97.

54. Борук С.Д. Властивості водовугільних суспензій отриманих на основі промислових стоків / С.Д. Борук // Науковий вісник

Чернівецького університету. – Чернівці: Рута, 1999. – С. 91-97.

55. Гамера А.В. Взаимодействие частиц различной дисперсности в гидросуспензиях синтетического алмазного порошка / А.В. Гамера, С.Д. Борук, А.С. Макаров, В.А. Завгородний // Сверхтвердые материалы. – 1999. – №2. – С. 59-62.

56. Дегтяренко Т.Д. Влияние природы химических реагентов на электрокинетический потенциал поверхности частиц дисперсной фазы и свойства водоугольных суспензий / Т.Д. Дегтяренко, А.С. Макаров, А.В. Гамера, С.Д. Борук // Химия твердого топлива. – 1999. – №3. – С. 50-55.

57. Гамера А.В. Влияние неионогенных ПАВ на устойчивость водоугольных суспензий / А.В. Гамера, С.Д. Борук, А.С. Макаров, В.Ю. Третинник, В.А. Завгородний // Экотехнология и ресурсосбережение. – 1999. – №5. – С. 27-32.

58. Борук С.Д. Свойства водоугольных суспензий, полученных на основе промышленных сточных вод / С.Д. Борук // Обработка дисперсных материалов и сред. Периодический сборник научных трудов. – Одесса, 1999. – Выпуск 9. – С. 206-209.

59. Борук С.Д. Регулювання властивостей водовугільних суспензій шляхом зміни електрокінетичного потенціалу частинок дисперсної фази / С.Д. Борук // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2001. – С.53-59.

60. Макаров А.С. Использование промышленных сточных вод при получении водоугольного топлива / А.С. Макаров, А.А. Гамера, С.Д. Борук, В.А. Завгородний // Химия и технология воды. – 2002. – №5 – С. 440-446.

61. Екологічні аспекти використання шламів вуглезбагачувальних фабрик для отримання високонцентрованих водовугільних суспензій / С. Борук, Д. Савіцький, К. Макарова // “Львівські хімічні читання – 2005”: X наукова конференція, 25–27 травня 2005 року: матер. конф.– Львів, Україна, 2005.– С. Д15.

62. Макаров А.С. Взаимодействие частиц дисперсной фазы в высококонцентрированных водоугольных суспензиях / А.С. Макаров, С.Д. Борук, А.И. Егурнов, О.М. Сочикан // Уголь Украины. – 2005. – №11 – С.37-39.

63. Борук С.Д., Сочикан О.М., Савіцький Д.П. Визначення оптимальних умов помелу шламів вуглезбагачувальних фабрик з

метою отримання на їх основі високонцентрованих водвугільних суспензій / С.Д. Борук, О.М. Сочикан, Д.П. Савицький // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2005. – С. 90-98.

64. Егурнов А.И. Влияние технологии получения высококонцентрированных шламоугольных суспензий на их реологические характеристики, гранулометрический состав и электрокинетические свойства частиц дисперсной фазы / А.И. Егурнов, С.Д. Борук, О.М. Сочикан, А.С. Макаров // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2006. – Випуск 25(66)–26(67). – С. 166-175.

65. Использование отходов углеобогащения в качестве вторичных энергоресурсов / С.Д. Борук, А.В. Юзик, Д.В. Горобець // “І-й всеукраїнський з’їзд екологів”, 4–7 жовтня 2006 року: матер. конф. – Вінниця, Україна, 2006. – С. 216.

66. Технология получения и энергетическая ценность высококонцентрированных шламоугольных суспензий / С.Д. Борук, І.А. Вінклер // Дисперсные системы: XXII научная конференция стран СНГ, 18–22 сентября 2006 года: матер. конф. – Одесса, Украина, 2006. – С. 80-81.

67. Борук С.Д. Умови отримання та характеристики високонцентрованих суспензій на основі шламів вуглезбагачувальних фабрик / С.Д. Борук, І.А. Вінклер, О.М. Сочикан // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2006. – Випуск 307. – С. 59-65.

68. Борук С.Д. Использование отходов углеобогащения в качестве вторичных энергоресурсов / С.Д. Борук, А.В. Юзик, Д.В. Горобець // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2006. – № 5. – С. 104-106.

69. Макаров А.С. Высококонцентрированные суспензии на основе отходов углеобогащения. Получение, реологические характеристики и энергетическая ценность / А.С. Макаров, А.И. Егурнов, С.Д. Борук, І.А. Вінклер, О.М. Сочикан // Хімічна промисловість України. – 2007. – №2(79). – С. 56-60.

70. Егурнов А.И. Получение водоугольного топлива на основе бурого угля модифицированного органическими веществами / А.И. Егурнов, Б.Ю. Корнилович, А.С. Макаров, І.А. Вінклер, С.Д. Борук, Д.П. Савицький // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний

збірник. – 2007. – Випуск 29(70)–30(71). – С. 156-166.

71. Борук С. Створення висококонцентрованих водовугільних суспензій на основі бурого вугілля / С. Борук, К. Макарова, О. Кузик, І. Скрипський // “Львівські хімічні читання – 2007” XI наукова конференція. Збірник наукових праць, Львів, 30 травня – 1 червня 2007 р. – Львів: видав. ЛНУ ім. І. Франка. – 2007. – С. Т31.

72. Влияние порядка введения компонентов на реологические характеристики и устойчивость водоугольных суспензий на основе бурого угля / С.Д. Борук, Д.П. Савицкий // III Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізичної хімії», Донецьк, 31 серпня – 3 вересня 2007 року: матер. конф. – Донецьк, Україна, 2007. – С. 168-169.

73. Boruk S. Technology of lowering of wastes of oxides of nitrogen and sulphur at incineration of high ash coal and coal refining wastes / S. Boruk // Annals of the Suceava University – Year VI. – 2007. – № 1. – P. 16-24.

74. Борук С.Д. Умови отримання водовугільного пального на основі бурого вугілля та його характеристики / С.Д. Борук, І.А. Вінклер, І.М. Скрипський, Ю.В. Підліснюк // Наук. вісник Чернівецького університету. – 2007. – Випуск 307. – С. 48-57.

75. Кобітович О.М. Вплив вмісту та складу мінеральної складової шламів вуглезабачувальних і коксохімічних фабрик на реологічні властивості висококонцентрованих суспензій на їх основі / О.М. Кобітович, С.Д. Борук // Наук. вісник Чернівецького національного університету. Хімія. – 2007. – Вип. 307. – С. 116-123.

76. Макаров А.С. Получение высококонцентрированного водоугольного топлива на основе отходов углеобогащения для использования в энергетическом комплексе Украины / А.С. Макаров, О.М. Кобитович, А.И. Егурнов, С.Д. Борук, Д.П. Савицкий // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2008. – Випуск 33(74) – С. 5-26.

77. Егурнов А.И. Получение водоугольного топлива на основе твердых отходов и фенольных вод коксохимического производства / А.И. Егурнов, С.Д. Борук, А.С. Макаров, О.М. Кобитович // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2008. – Випуск 33(74). – С. 160-174.

78. Boruk S. Highly concentrated water-coal suspensions:

preparation from the coal concentration slurries, rheological and energetic characteristics / S. Boruk, I. Winkler // Polish journal of applied chemistry. – 2008. – ЛІІ, № 3–4. – P. 149-155.

79. Boruk S. Ecologically Friendly Utilization of the Coal Processing Waste as the Secondary Energy Source / S. Boruk, I. Winkler // NATO Science for Peace and Security Series “Energy and Environment Challenges to Security”. – 2009. – P. 251-260.

80. Boruk S. The chemical plants wastewater utilization as a source for the water-coal fuel production / S. Boruk, I. Winkler // Annals of the Suceava University – Anul VII, Nr.2. – 2008. – P. 38-45.

81. Борук С.Д. Вплив стану поверхні частинок дисперсної фази на фізико-хімічні характеристики водовугільних суспензій на основі бурого вугілля / С.Д. Борук, І.А. Вінклер, К.В. Макарова // Наук. вісник Чернівецького національного університету. Хімія. – 2009. – Вип. 453. – С. 40-45.

82. Борук С.Д. Получение водоугольного топлива на основе бурого угля / С.Д. Борук // Научный журнал «Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского». – 2011. – Т.24(63), №1. – С.185-189.

83. Физико-химические особенности процессов структурирования высококонцентрированных водоугольных суспензий / С.Д. Борук // Modern problems of physical chemistry – V International Conference, Conference proceedings. – Donetsk, 2011. – P.185-186.

84. Борук С.Д. Напрями стабілізації водовугільних суспензій на основі антрациту / С.Д. Борук, О.М. Кобітович, Т.В. Никифоруk // Наук. вісник Чернівецького університету. – 2011. – Випуск 581. – С. 12-16.

85. Егурнов А.И. Получение и характеристики водоугольного топлива на основе сточных вод НПП «Заря» / А.И. Егурнов, С.Д. Борук, Т.М. Димитрюк // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2012. – Випуск 50(91) – С. 208-213.

86. Борук С.Д., Димитрюк Т.М. Кислотно-основна рівновага у водовугільних системах на основі стічних вод / С.Д. Борук, Т.М. Димитрюк // Наук. вісник Чернівецького національного університету. Хімія. – 2013. – Вип. 640 – С. 13-17.

87. Егурнов А.И. Анализ влияния различных составляющих

расклинивающего давления на процесс структурирования высококонцентрированных водоугольных суспензий / А.И. Егурнов, С.Д. Борук, А.С. Макаров // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2010. – Випуск 40(81) – С. 19-26.

88. Регулювання інтенсивністю міжчастинних взаємодій в системі вода – буре вугілля шляхом зміни гідрофільності поверхні частинок дисперсної фази / С. Борук, І. Борук, Ю. Підліснюк // “Львівські хімічні читання – 2009”, XII наукова конференція, Львів, 1–4 червня 2009 року: матер. конф. – Львів, Україна, 2009. – С. Т18.

89. Boruk S. Drilling fluids thickening though changes in the inter-particle interaction / S. Boruk, I. Winkler, S. Gutt // Annals of the Suceava University. – Anul VIII, №2. – 2009. – P. 24-27.

90. Малышев А.И. Анализ резин / А.И. Малышев, А.С. Помогайло. – М.: Химия, 1977. – 232 с.

91. Белозеров Н.В. Технология резины / Н.В. Белозеров. – М.: Химия, 1979. – 472 с.

92. Егурнов А.И. Физико-химические принципы получения композиционного топлива на основе вторичных топливных энергоресурсов / А.И. Егурнов, С.Д. Борук, И.А. Винклер // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2011. – Випуск 44(85). – С. 167-173.

93. Фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики сумішей нафтові шлами – рідкі продукти піролізу полімерних матеріалів / С. Борук, Н. Трояновська, І. Борук // “Львівські хімічні читання – 2011”, XIII наукова конференція, Львів, 28 травня – 1 червня 2011 року: матер. конф. – Львів, Україна, 2011. – С. Д23.

94. Boruk S. Surface Modification of the Brown Coal and its Influence on Physicochemical Properties of the Brown Coal Suspensions / S. Boruk, I. Winkler, S. Gutt, A. Egunov // Annals of the Suceava University – Anul VIII, Nr.1. – 2009. – P. 36-41.

95. Получение жидкого угольного топлива на основе низкотемпературных фракций продуктов пиролиза автомобильных шин / С.Д. Борук, Ю.В. Підліснюк // Дисперсные системы: XXIII научная конференция стран СНГ, Одесса, 22–26 сентября 2008 года: матер. конф. – Одесса, Украина, 2008. – С.53-54.

96. Макаров А.С. Высокосконцентрированные водоугольные суспензии. Влияние модифицирования бурого угля на реологические

свойства и эксплуатационные характеристики / А.С. Макаров, А.И. Егурнов, Д.П. Савицкий, В.А. Завгородний, С.Д. Борук // Хімічна промисловість України. – 2008. – №3 – С.19-24.

97. Егурнов А.И. Влияние модификации поверхности частиц бурого угля на физико-химические и эксплуатационные свойства суспензий на его основе / А.И. Егурнов, С.Д. Борук, А.С. Макаров // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2009. – Випуск 36(77) – 37(78) – С. 142-149.

98. Егурнов А.И. Получение и характеристики неводных высококонцентрированных суспензий на основе низкокалорийного угля и отходов углеобогащения / А.И. Егурнов, С.Д. Борук, І.А. Вінклер // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2009. – Випуск 36(77) – 37(78). – С. 224-229.

99. Влияние степени модификации частиц дисперсной фазы высококонцентрированных суспензий бурого угля на их реологические свойства и седиментационную устойчивость / С.Д. Борук // Всеукраїнська конференція за участю іноземних учених «Хімія, фізика та технологія модифікування поверхні», Київ, 2-22 травня 2009 року: матер конф.– Київ, Україна, 2009. – С. 309-310.

100. Борук С.Д. Вплив складу дисперсійного середовища на фізико-хімічні характеристики водовугільного палива на умови його транспортування / С.Д. Борук, І.А. Вінклер // Промислова гідравліка і пневматика. – 2009. – №3(25) – С.15-18.

101. Влияние степени гидрофобизации поверхности частиц дисперсной фазы на процессы структурообразования в водно-спиртовой дисперсионной среде / С.Д. Борук // Дисперсные системы: XXIV научная конференция стран СНГ, 20-24 сентября 2010 года: матер. конфер. - Одесса, Украина, 2010. - С. 47-48.

102. Егурнов О.І. Шляхи підвищення теплотворної здатності твердого брикетованого палива / О.І. Егурнов, В.М. Соколик, Б.Л. Литвин, С.Д. Борук, І.А. Вінклер, П.Г. Дригулич, А.В. Троценко // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2010. – Випуск 43(84) – С. 165-169.

103. Борук С.Д. Фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики вугільних суспензій на основі рідких продуктів піролізу гуми / С.Д. Борук // Наук. вісник Чернівецького національного університету. Хімія. – 2010. – Вип. 526 – С. 35-39.

104. Значення екологічних стандартів для розробки альтернативних видів палива / С.Г. Дремлюженко, С.Д. Борук // Матеріали міжнародної науково – практичної інтернет – конференції «Фінансово-економічне, обліково-аналітичне та організаційно-правове забезпечення відтворювальних процесів на шляху до економіки знань». – Чернівці, 2010. – С. 89-92.

105. Борук С.Д. Влияние свойств угля и характеристик дисперсионной среды на интенсивность помола при получении суспензионного угольного топлива / С.Д. Борук // Вестник национального технического университета «ХПИ». Тематический вестник «Химия, химическая технология и экология». – 2010. – №65. – С. 89-94.

106. Boruk S. Environment Friendly Burning of the High-Sulfur Coal / S. Boruk, O. Yegurnov, I. Winkler, S. Gutt. // International coal preparation congress. Conference proceedings. Published by Society for Mining, Metallurgy & Exploration. – 2010. – P. 146-151.

107. Патент на корисну модель № 80611 Склад водовугільної суспензії на основі високосірчастого кам'яного вугілля // Макаров А.С, Єгурнов О.І., Борук С.Д., Савіцький Д.П., Кліщенко Р.Є., Дмитрюк Т.М. Зареєстровано 10 червня 2013 року.

108. Підвищення екологічної безпеки використання енергоносіїв з високим вмістом сполук сульфуру / С.Д. Борук // Всеукраїнська науково-практична конференція «Регіональні та транскордонні проблеми екологічної безпеки. Горбуновські читання», Чернівці, 5–7 травня 2011 року: тези доповідей. – Чернівці, 2011. – С.31-32.

109. Шляхи раціонального використання вторинних паливних енергоресурсів /С.Д. Борук, Н.М. Трояновська // Всеукраїнська науково-практична конференція «Регіональні та транскордонні проблеми екологічної безпеки. Горбуновські читання», Чернівці, 5–7 травня 2011 року: тези доповідей. – С. 32-33.

110. Борук С.Д. Топливо на основе бурого угля / С.Д. Борук // Энергосбережение. – 2011. – №4. – С. 20-23.

111. Напрями екологічно безпечного спалювання високосірчастого вугілля / С.Д. Борук // “Львівські хімічні читання – 2011” XIII наукова конференція. Збірник наукових праць, Львів, 28 травня – 1 червня 2011 року: матер конф.– Львів, Україна, 2011. – С. У63.

112. Егурнов А.И. Физико-химические основы получения угольного суспензионного топлива на основе органических дисперсионных сред / А.И. Егурнов, С.Д. Борук // Современная наука – Сборник научных статей . – 2011. – №1(6). – С. 70-75.

113. Борук С.Д. Напрями одержання та фізико-хімічні властивості органічних дисперсійних середовищ на основі нафтових шламів для одержання вугільних суспензій / С.Д. Борук, Н.М. Трояновська // Наук. вісник Чернівецького університету. – 2011. – Випуск 555. – С. 21-25.

114. Влияние степени гидрофобизации поверхности частиц дисперсной фазы на процессы структурообразования в водно-спиртовой среде / С.Д. Борук // V International Conference Modern problems of physical chemistry, Donetsk, September 5–8, 2011: матер. конф. – Donetsk, Ukraine, 2011. – P. 183-184.

115. Борук С.Д. Вплив умов проведення помелу на фізико-хімічні властивості суспензійного вугільного палива / С.Д. Борук, О.І. Егурнов // Український міжвідомчий науково-технічний збірник «Автоматизація виробничих процесів у машинобудуванні та приладобудуванні». – 2011. – № 45 – С. 270-274.

116. Борук С.Д. Получение и физико-химические свойства суспензионного угольного топлива на основе отходов нефтепереработки / С.Д. Борук, А.И. Егурнов // Вісник національного технічного університету «ХПІ». – 2011. – № 50. – С. 29-34.

117. Егурнов А.И. Получение и перспективы применения композиционного углеродного топлива на основе вторичных топливных энергоносителей / А.И. Егурнов, С.Д. Борук, Н.Н. Трояновская // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2012. – Випуск 50(91). – С. 204-208.

118. Фізико-хімічні, експлуатаційні характеристики та перспективи застосування альтернативного рідкого палива на основі вторинних енергоносіїв / С.Д. Борук // 2-й міжнародний конгрес. Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування, Львів, 19–22 вересня 2012 року: матер. конф. – Львів, Україна, 2012. – С. 85.

119. Физико-химические характеристики тройной смеси нефтяные шламы – продукты пиролиза – дисперсный уголь / С.Д. Борук // Дисперсные системы: XXV Международная научная

конференція, Одеса, 17–21 сентября 2012 года: матер. конф. – Одеса, Украина, 2012. – С. 34-35.

120. Борук С. Пути рационального применения вторичных топливных ресурсов / С. Борук, И. Винклер, Н. Трояновская // Noosfera. – 2011. – № 5. – Р. 57-60.

121. Борук С.Д. Напрями підвищення екологічної безпеки спалювання вугілля із високим вмістом сульфуру та вугільних суспензій на їх основі / С.Д. Борук // Наук. вісник Чернівецького національного університету. Хімія. – 2012. – Вип. 606. – С. 13-18.

122. Екологічно безпечне використання нафтових шламів як енергоносіїв / Н.М. Трояновська, С.Д. Борук // Міжнародна науково-практична конференція молодих учених та студентів «ТЕХНІКА І ПРОГРЕСИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ У НАФТОГАЗОВІЙ ІНЖЕНЕРІЇ – 2012», Івано-Франківськ, 5 – 7 листопада 2012 р.: матер. конф. – Івано-Франківськ, Україна, 2012. – С. 262-265.

123. Борук С.Д. Получение композиционного топлива на основе вторичных топливных энергоресурсов / С.Д. Борук // Энергосбережение. – 2013. – №3. – С. 14-17.

124. Отримання, фізико-хімічні, експлуатаційні властивості та перспективи застосування рідкого палива на основі вторинних енергоресурсів / С.Д. Борук, Н.М. Трояновська // VII Міжнародна науково практична конференція «Нетрадиційні і поновлювальні джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні», Львів, 10–11 квітня, 2013 року: матер. конф. – Львів, Україна, 2013. – С. 89-92.

125. Отримання, фізико-хімічні, експлуатаційні властивості та перспективи застосування рідкого палива на основі вторинних енергоресурсів / С. Борук, Н. Трояновська. // “Львівські хімічні читання – 2013” XIV наукова конференція, Львів, 26 – 29 травня 2013 р. – Львів, Україна, 2013. – С. Т33.

126. Егурнов А.И. Влияние природы дисперсионного среды на интенсивность процессов межчастичковой взаимодействия в дисперсных системах, що містять частинки різної природи / А.И. Егурнов, С.Д. Борук // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2013. – Випуск 53(94). – С. 38-43.

127. Егурнов А.И. Перспективы внедрения суспензионного угольного топлива с учетом рекомендаций европейского парламента и

совета европейского союза / А.И. Егурнов, С.Д. Борук, И.А. Винклер, Н.М. Трояновская // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2013. – Випуск 53(94). – С. 210-217.

128. Вторинні паливні ресурси – утворення, зберігання, напрями екологічно безпечного використання / Н.М. Трояновська, С.Д. Борук // V міжнародна науково-технічна конференція інституту енергозбереження та енергоменеджменту національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» «ЕНЕРГЕТИКА. ЕКОЛОГІЯ. ЛЮДИНА.», Київ, 2013 рік: матер. конф. – Київ, Україна, 2013. – С.12-17.

129. Пути экологически безопасного и рационального применения вторичных энергоресурсов / С.Д. Борук // II международная конференция «Прикладная физико-неорганическая химия», Севастополь, 23-26.09.2013: матер. конф. – Севастополь, Украина, 2013. – С. 79.

130. The ways of environmentally sound and rational use of waste energy / S.D. Boruk. // II International conference “Applied Physico-inorganic chemistry” Sevastopol, 23–26.09.2013: Sevastopol, Ukraine, 2013. – P. 78.

131. Егурнов А.И. Технология получения и перспективы применения суспензионного углеродного топлива на основе вторичных топливных энергоносителей / А.И. Егурнов, С.Д. Борук // Современная наука. Сборник научных статей. – 2013. – №2(13). – С. 18-21.

132. Борук С.Д. Рациональное и экологически безопасное применение отходов нефтеперерабатывающей и угледобывающей промышленности. Перспективы получения и внедрения усредненного жидкого топлива на основе вторичных топливных энергоресурсов / С.Д. Борук // Матеріали Національного форуму «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології». – 2013. – С. 129-131.

133. Борук С. Підвищення рівня техногенної безпеки процесів спалювання некондиційного палива / С. Борук, Н. Трояновська // Міжвідомчий науково-технічний збірник «Вимірювальна техніка та метрологія». – 2013. – Випуск 74. – С. 145-149.

134. Макаров А.С. Композиционные угольные суспензии на основе вторичных топливных энергоносителей / А.С. Макаров, С.Д.

Борук, А.И. Егурнов, К.В. Макарова // Уголь Украины. – 2013. – №7. – С. 50-52.

135. Борук С.Д. Технология создания топлива на основе вторичных топливных энергоресурсов // Технологический аудит и резервы производства – 2014. – №1/3(15) – С. 4-5.

136. С. Борук, И. Винклер, Н. Трояновская. Получение и эксплуатационные характеристики топлива на основе вторичных энергоносителей // Noosfera – 2013. – №8 – 121 – 124.

137. Слипенюк Т.С. Роль химических добавок в процессах структурирования суспензий / Т.С. Слипенюк, В.В. Нечипорук, С.Д. Борук, С.Д. Воевидка, Г.Н. Била // Материалы комплекса научных мероприятий стран СНГ. – 1997. – Ч.2. – С. 61-62.

138. Борук С.Д. Процеси міжчастинної взаємодії в суспензіях ультрадисперсних порошків / С.Д. Борук, М.Д. Борук // Науковий вісник Чернівецького університету. – 1998. – С. 79-86.

139. Борук С.Д. Процеси взаємодії частинок у концентрованих дисперсіях синтетичного алмазу / С.Д. Борук // Науковий вісник Чернівецького університету. – 1998. – С. 91-97.

140. Борук С.Д. Адсорбционное модифицирование поверхности частиц УДП / С.Д. Борук, М.Д. Борук, О.М. Сташкевич // Материалы комплекса научных мероприятий стран СНГ. – 1998. – Ч.2. – С.48-50.

141. Слипенюк Т.С. Исследование флокуляционного структурирования в суспензиях природных минералов / Т.С. Слипенюк, В.В. Нечипорук, С.Д. Борук // Материалы комплекса научных мероприятий стран СНГ. – 1998. – Ч.2. – С. 51-53.

142. Манк В.В. Влияние дисперсионной среды на флокуляционное структурирование в водных суспензиях / В.В. Манк, Г.Н. Била, Т.С. Слипенюк, В.В. Нечипорук, С.Д. Борук, Д.И. Димитров // Научни трудове на ВИХВП – Пловдив. – 1998. – т. XLIII – С.325-329.

143. Слипенюк Т.С. Роль міжчастинних взаємодій у процесах структуривання дисперсної фази / Т.С. Слипенюк, В.В. Нечипорук, С.Д. Борук, З.В. Умнова // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2000. – С. 103-114.

144. Борук С.Д. Интенсивность взаимодействия частиц различного размера в концентрированных дисперсных системах / С.Д. Борук // Обработка дисперсных материалов и сред. Периодический

сборник научных трудов. – 2003. – Выпуск 13. – С. 144-147.

145. Вплив деяких ПАР на електрокінетичний потенціал частинок дисперсної фази ультрадисперсних поршків / С.Д. Борук // Композиційні матеріали: III Міжнародна науково-технічна конференція, 9–11 червня 2004 року: матер. конф. – Київ, Україна, 2004. – С. 12.

146. Вплив деяких ПАР на інтенсивність взаємодії частинок дисперсної фази суспензій ультрадисперсних порошків / С.Д. Борук, О.М. Сочикан // Композиційні матеріали: Тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, 9–11 червня 2004 року: матер. конф. – Київ, Україна, 2004. – С. 13.

147. Флокуляційні структурування водних суспензій в присутності полімерів / Т.С. Сліпенюк, В.В. Нечипорук, С.Д. Борук, З.В. Умнова // Композиційні матеріали: Тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, 9–11 червня 2004 року: матер. конф. – Київ, Україна, 2004. – С. 127.

148. Влияние разработанных добавок и их компонентов на интенсивность взаимодействия частиц разной природы в высококонцентрированных водоугольных суспензиях / С.Д. Борук, Д.П. Савицкий // Дисперсные системы: XXI научная конференция стран СНГ, 20–24 сентября 2004 года: матер. конф. – Одесса, Украина, 2004. – С.63-64.

149. Вплив природи електролітів на інтенсивність процесів міжчасткової взаємодії в суспензіях гідрослюди в присутності ПАР та водорозчинних полімерів / С. Борук // “Львівські хімічні читання – 2007” XI наукова конференція, Львів, 30 травня – 1 червня 2007 року: матер. конф. – Львів, Україна, 2007. – С. Ф62.

150. Борук С.Д. Влияние композиций неионогенных поверхностно активных веществ и полимеров на интенсивность межчастичных взаимодействий в концентрированных водных суспензиях гидрослюды в присутствии электролитов / С.Д. Борук, А.С. Макаров, Б.Ю. Корнилович // Строительные материалы и изделия. – 2007. – №2(43) – С. 37-40.

151. Борук С.Д. Межчастичные взаимодействия в водных суспензиях гидрослюды в присутствии водорастворимых полимеров / С.Д. Борук, А.С. Макаров // Химия и технология воды. – 2008. – Т.30, №4. – С. 366-373.

152. Boruk S.D. Interparticle Interaction in Water Suspension of Hydromica in the Presence of Water-Soluble Polymers / S.D. Boruk, A.S. Makarov // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2008. – Vol. 30, No. 4. – P. 203-207.

153. Boruk S. Interparticle interaction in the diluted aqueous suspensions of hydro-mica / S. Boruk, I. Winkler, S. Gutt // Journal Food and Environment Safety of Suceava University – FOOD ENGINEERING. – 2010. – Year IX, № 1 – P. 19-24.

154. Boruk S. Influence of some surfactants and flocculants on interparticle interaction in aqueous suspensions of hydro-mica / S. Boruk, I. Winkler, S. Gutt // Journal Food and Environment Safety of Suceava University – FOOD ENGINEERING. – 2011. – Year X, № 2 – P. 84-87.

155. Третиник В.Ю. Интенсивность процессов межчастичного взаимодействия в гидросуспензиях нитрида кремния / В.Ю. Третиник, Т.С. Слипенюк, С.Д. Борук, А.С. Макаров // УХЖ. – 2011 – №10, Т.77. – С. 125-130.

156. Слипенюк Т.С. Исследование процессов взаимной флокуляции в глинисто-солевых суспензиях / Т.С. Слипенюк, В.В. Нечипорук, С.Д. Борук, И.И. Наконечный // Обработка дисперсных материалов и сред. Периодический сборник научных трудов. – 2000. – Выпуск 10. – С.185-188.

157. Борук С.Д. Исследование условий сгущения буровых растворов / С.Д. Борук // Сборник научных трудов “Вибротехнология – 2002”. – Одесса, 2002. – Выпуск 12. – С.71-72.

158. Макаров А.С. Згущення бурових розчинів поліакриламідом і гідроксидом кальцію / А.С. Макаров, С.Д. Борук, В.А. Завгородній // Нафтова і газова промисловість. – 2006. – №2(226). – С. 22-23.

159. Шпак А.П. Коллоидно-химические основы наноауки / А.П. Шпак, З.Р. Ульберг. – К.: Академперіодика, 2005. – 466 с.

160. Дерягин Б.В. Поверхностные силы и их роль в дисперсных системах / Б.В. Дерягин, Н.К. Чураев // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т.34, №2. – С. 151-158.

161. Дерягин П.В. Поверхностные силы / П.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, 1986. – 240 с.

162. Зонтаг Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Зонтаг, К. Штрэнге. - Л.: Химия, 1973. – 152 с.

163. Чураев Н.В. Развитие теории устойчивости коллоидов и

пленок в академической науке / Н.В. Чураев // Коллоид. журн. – 1999. – Т.61, №4. – С. 463-466.

164. Kirsch V.A. Calculation of the van der Waals force between a spherical particle and infinite cylinder / V.A. Kirsch // Advances in colloid and interface science. – 2003. – V.104, №1-3. – P. 311-324.

165. Babak V.G. Contact interaction between fluid particles in liquid media 1. Thermodynamic Approach / V.G. Babak // Colloids and surfaces. – 1987. – V.25, №1. – P. 1-24.

166. Babak V.G. Contact interaction between fluid particles in liquid media 2. Numerical computation of line tension functions / V.G. Babak // Colloids and surfaces. – 1987. – V.25, №1. – P. 25-39.

167. Babak V.G. Contact interaction between fluid particles in liquid media 3. Generalized line tension theory / V.G. Babak // Colloids and surfaces. – 1987. – V.25, №2-4. – P. 205-230.

168. Чураев Н.В. Влияние адсорбционных слоев на силы молекулярного притяжения частиц дисперсий / Н.В. Чураев // Коллоид.журн. – 1990. – Т.52, №4. – С.729-736.

169. А.с. 1719016 СССР, С 02 F 1/56. Способ осветления суспензий // Т.С. Слипенюк, В.И. Ватаманюк, В.П. Руди, Б.В. Зубань, З.В. Назаревич, Ю.П. Безуглый, Р.Ф. Мустафаев, Б.И. Бойко, Л.Г. Пришляк, С.Д. Борук.

170. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств химических глинистых минералов/ Н.Н. Круглицкий. – Киев: Наук.думка, 1968. – 320 с.

171. Арипов Э.А. Управление структурообразованием минеральных дисперсий с применением водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ / Э.А. Арипов, Ф.Л. Глекель, С.С. Хамраев // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т.34, №2. – С. 219-225.

172. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур / П.А. Ребиндер // Физико-химическая механика дисперсных структур: науч.-тех.сб. – М.: Наука, 1966. – 400 с.

173. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П.А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 381 с.

174. Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов / Ф.Д. Овчаренко, С.П. Ничипоренко, Н.Н. Круглицкий [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1965. – 178 с.

175. Третинник В.Ю. Физико-химические исследования процессов стабилизации алюмосиликатных дисперсий / В.Ю. Третинник // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем: науч.-тех. сб. – Киев: Наукова думка, 1980. – Вып. 12. – С. 40-56.

176. Слипенюк Т.С. Процессы взаимной флокуляции в суспензиях / Т.С. Слипенюк, В.В. Нечипорук, С.Д. Борук // УХЖ. – 1996 – №8, Т.62. – С. 97-100.

177. Слипенюк Т.С. Влияние полиакриламида и неионогенного ПАВ ОС-20 на устойчивость суспензий / Т.С. Слипенюк, С.Д. Борук, В.В. Нечипорук // УХЖ. – 1998 – №9, Т.64. – С. 27-31.

178. Макаров А.С. Влияние неионогенных поверхностно-активных веществ на устойчивость разбавленных дисперсий каолинита и гидрослюды / А.С. Макаров, С.Д. Борук, Г.А. Тураш // Строительные материалы и изделия. – 2006. – №1(36). – С. 11-15.

179. Третинник В.Ю., Борук С.Д., Макаров А.С., Тураш Г.А. Адсорбция неионогенных поверхностно-активных веществ на природных и синтетических дисперсных фазах / В.Ю. Третинник, С.Д. Борук, А.С. Макаров, Г.А. Тураш // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007 – №1. – С. 49-52.

180. Influence of some non-ionic surfactants and flocculants on stability of diluted dispersions of kaolin and hydro-mica / S. Boruk, I. Winkler // The international conference Biotechnologies, present and perspectives – November, 19–20, 2010. – Suceava, 2010. – P. 18.

181. Boruk S. Influence of some non-ionic surfactants and flocculants on stability of diluted dispersions of kaolin and hydro-mica / S. Boruk, I. Winkler // Journal Food and Environment Safety of Suceava University – FOOD ENGINEERING, Year X, No 1. – 2011. – P.17-23.

182. Егурнов А.И. Влияние неионогенных ПАВ и флокулянтов на интенсивность процессов межчастичного взаимодействия в суспензиях содержащих частицы разной природы / А.И. Егурнов, С.Д. Борук // Збагачення корисних копалин. Науково-технічний збірник. – 2011. – Випуск 45(86). – С. 179-186.

183. Хамраев С.С. О влиянии состава ПАВ на контактные взаимодействия частиц кварца и корунда / С.С. Хамраев, Т.З. Зияев, Г.И. Фукс // Коллоидный журнал. – 1982. – Т. 44, №4. – С. 743-747.

184. ГОСТ 11014-81 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги

185. ГОСТ 1137-64 Угли бурые, каменные, антрацит и сланцы горючие и брикеты угольные. Правила приемки по качеству

186. ГОСТ 11022-95 Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности

187. ДСТУ ISO 1928:2006 Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння

Борук С.Д., Макаров А.С., Єгурнов О.І.

Створення та властивості альтернативних палив на основі некондиційних та вторинних енергоресурсів (відходи енергогенеруючих, хімічних, харчових підприємств)

Монографія

Відповідальний за випуск *Кобаса І.М.*
Літературний редактор *Ряднова В.П.*

Підписано до друку _____. Формат _____.
Папір офсетний. Друк офсетний. Ум. друк.арк.....
Обл.-вид. арк. Тираж _____. Зам.
Видавництво та друкарня Чернівецького національного
університету
58002, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2
e-mail: ruta@chnu.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №981 від 08.04.2002