

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ГЕОЛОГІЇ І ГЕОХІМІЇ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БРИК ДМИТРО ВАСИЛЬОВИЧ

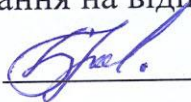
УДК 502.17:622.32+662.66/67/769.22

**ДИСЕРТАЦІЯ
ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРИ
ТЕРМОХІМІЧНОМУ ПЕРЕРОБЛЕННІ НЕКОНДИЦІЙНОЇ
ВУГЛЕЦЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

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

 Д.В. Брик

Науковий консультант:

Павлюк Мирослав Іванович

доктор геолого-мінералогічних наук, професор,
академік Національної академії наук України

Львів - 2021

АНОТАЦІЯ

Брик Д.В. Підвищення рівня екологічної безпеки при термохімічному переробленні некондиційної вуглецевмісної сировини. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 «Екологічна безпека». – Інститут геології і геохімії горючих копалин Національної академії наук України, м. Львів, 2021.

Дисертаційну роботу присвячено обґрунтуванню та розвитку наукових засад підвищення екологічної безпеки при термохімічному переробленні некондиційної вуглецевмісної сировини у контексті цілей сталого розвитку України та змін навколишнього середовища, а також розробленню екологічних способів отримання енергетичних газів та хімічних продуктів з некондиційного вугілля, відходів вуглевидобутку та вуглезбагачення у наземних та підземних умовах.

На основі дослідження цілей сталого розвитку України щодо енергетики, управління ресурсами та змін навколишнього природного середовища показано, що екологічна безпека у галузі енергетики є необхідною умовою для досягнення сталого соціально-економічного розвитку країни загалом.

В роботі на прикладі Червоноградського гірничопромислового району Львівської області досліджено та систематизовано екологічні ризики та вплив на довкілля вугільних техногенних об'єктів. Виявлено, що найбільший негативний вплив на довкілля спричиняють емісія шахтного метану, відвали шахтної породи – терикони та залишки вуглевидобування і вуглезбагачення.

Наведений огляд відомих способів термохімічного перероблення вуглецевмісної сировини показав, що процес газифікації, який дозволяє переробляти різноманітні некондиційні паливні ресурси у наземних та підземних умовах є найбільш перспективним для підвищення рівня екологічної безпеки та екологічної модернізації вугільної галузі країни.

Розвиток теоретичних засад екологічного термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини охоплює визначення рівноважного

складу та теплофізичних властивостей продуктів газифікації твердої вуглецевмісної сировини термодинамічним методом, моделювання процесу горіння твердого палива в умовах вугільного пласта, визначення термобаричних параметрів зони горіння вуглецевмісного масиву непрямим методом та моделювання процесу сумісного окиснення вугілля і метану.

На підставі розроблених теоретичних засад термохімічного перероблення вуглецевмісної сировини і розрахунку параметрів процесів трансформації індивідуальних хімічних сполук створено лабораторну установку, на якій проведено експериментальні дослідження процесу газифікації високозольного сапропелітового вугілля та карпатських менілітових сланців при використанні різноманітних реагентів і встановлено, що процес газифікації вугілля проходить стабільно у повному обсязі з отриманням цінних хімічних продуктів – смоли та горючого газу, а газифікація сланців нестабільна, проходить у неповному обсязі із затуханням.

Представлено десять розроблених та запатентованих нових способів та пристроїв термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини для використання в наземних і підземних умовах, які відрізняються енергоефективністю і екологічністю термохімічних процесів та якістю отримуваних продуктів.

Розглянуто і систематизовано фізико-хімічні способи отримання рідкої фази – екстракту з некондиційної вуглецевмісної сировини. Проведено теоретичний аналіз потенційних способів екстракції лігнітів, вугілля різної стадії метаморфізму, карпатських менілітових сланців і вугільних пеків за допомогою органічних та неорганічних розчинників. Показано, що методи екстракції та деполімеризації некондиційної вуглецевмісної сировини можуть бути покладені в основу нових екологічних технологій з подальшим отриманням синтетичного рідкого палива.

Проведений аналіз екологічних ризиків при застосуванні технології підземної газифікації вугілля показав, що, у порівнянні з шахтним методом

видобуванні вугілля, ризики забруднення родючого шару ґрунту – мінімальні, поверхневих і підземних вод та атмосферного повітря – незначні.

На основі комплексу гірничо-геологічних і хіміко-технологічних критеріїв вибору вугільних пластів для застосування технології підземної газифікації досліджено вугільні басейни України. Показано, що потенціал покладів вугілля, придатного для підземної газифікації в Україні перевищує 2,5 млрд т.

Проведено техніко-економічну оцінку вартісних показників отримання горючих продуктів методом підземної газифікації вугілля, яка підтвердила економічність її реалізації.

Загалом в роботі обґрунтовано та розвинено наукові засади підвищення екологічної безпеки при термохімічному переробленні некондиційної вуглецевмісної сировини.

Ключові слова: екологічна безпека, некондиційна вуглецевмісна сировина, газифікація, термохімічне перероблення.

Список публікацій здобувача

Статті у виданнях, що входять до наукометричних баз Scopus та Web of Science

1. Брык Д. В., Макитра Р. Г., Пальчикова Е. Я. Математическое описание процесса экстракции углей растворителями. *Химия твёрдого топлива*. 2005. № 2. С. 9–15.

Особистий внесок здобувача: розроблення математичного опису процесу екстракції вугілля розчинниками.

2. Брык Д. В., Макитра Р. Г., Пальчикова Е. Я. Применение метода регрессионного анализа для обобщения данных по растворимости пеков. *Химия твёрдого топлива*. 2006. № 6. С. 26–37.

Особистий внесок здобувача: участь у проведенні розрахунків методом регресивного аналізу.

3. Брык Д. В. Макитра Р. Г., Пальчикова Е. Я. Экстракция карпатских менилитовых сланцев органическими растворителями. *Журнал прикладной химии*. 2006. Т. 79. Вып. 7. С. 1106–1109.

Особистий внесок здобувача: участь у моделюванні екстракції карпатських менилітових сланців органічними розчинниками.

4. Basylyak L. I., Bryk D. V., Makitra R. G., Prystansky R. Ye., Zaikow G. E. Generalization of data concerning to the coal swelling in organic solvents and their extraction using the linear multiparametrik equations. *New Topics in Monomer and Polymer Research* / Eds. A. D'Amore, G. Zaikow. New York, NY: Nova Sciences Publishers. 2006. pp. 35–48.

Особистий внесок здобувача: узагальнення даних щодо набрякання вугілля в органічних розчинниках та їх вилучення за допомогою лінійних багатопараметричних рівнянь.

5. Макитра Р. Г., Брык Д. В. Набухание лигнитов в органических растворителях. *Химия твердого топлива*. 2008. № 6. С. 19–25.

Особистий внесок здобувача: моделювання набрякання лігнітів в органічних розчинниках.

6. Макитра Р. Г., Брык Д. В. Влияние природы растворителей на набухание углей. *Химия твердого топлива.*, 2010. № 3. С. 626–630.– англ. переклад: Makitra R. G., Bryk D.V. Effect of the Nature of Solvents on the Swelling of Coals. *Solid Fuel Chemistry*. 2004. Vol. 44. № 3. P. 164–168 .

Особистий внесок здобувача: аналіз впливу різних розчинників на набрякання вугілля.

7. Макитра Р. Г., Мидяна Г. Г., Пальчикова Е. Я., Брык Д. В. Интерпретация данных по набуханию и экстракции некоторых углей на основании принципа линейности свободных энергий. *Химия твердого топлива*. 2010. № 6. С. 43–50.– англ. переклад Makitra R.G., Midyana G.G., Palchikova E.Ya., Bryk D.V. Interpretation of Swelling and Extraction Data of some Coals by Linear Free Energy Relationships . *Solid Fuel Chemistry*. 2010. Vol. 44. № 6. P. 407–413.

Особистий внесок здобувача: використання принципу лінійності вільних енергій для моделювання екстракції вугілля.

8. Макитра Р. Г., Мидяна Г. Г., Брык Д. В., Семенюк М. В. Процессы переработки углей в смеси с резиносодержащими отходами в жидкое топливо. *Химия твёрдого топлива*. 2013. № 3. С. 43–46.

Особистий внесок здобувача: запропоновано перероблення вугілля в суміші з гумовмісними відпадами в синтетичне паливо.

Публікації у наукових фахових виданнях України

9. Брик Д. В., Іванців О. Є. Отримання метану з вугільних пластів шляхом їх газифікації водяною парою. *Геотехническая механика: сб. науч. тр.* Київ–Дніпропетровськ. 2000. Вип. 17. С. 91–94.

Особистий внесок здобувача: запропоновано спосіб газифікації водяною парою

10. Брык Д. В., Гвоздевич О. В. Наливайко Я. М., Стефаник Ю. В., Степанчиков А. Е. Извлечение метана угольных месторождений с использованием скважинного гидроруба. *Геотехническая механика: сб. науч. тр.* Днепропетровск, 2000. Вип. 17. С. 95–99.

Особистий внесок здобувача: участь у розробленні свердловинного гідроруба.

11. Брик Д. В., Гвоздевич О. В., Стефаник Ю. В. Утилізація техногенних масивів геотехнологічними методами: деякі способи для отримання енергії. *Екологія і природокористування: зб. наук. пр.* 2003. Вип. 6. С. 116–120.

Особистий внесок здобувача: запропоновано геотехнологічні методи отримання енергії.

12. Брик Д. В., Макітра Р. Г. Деякі екологічні аспекти процесу газифікації. *Екологія і природокористування: зб. наук. пр.* 2004. вип. 7. С. 117–119.

Особистий внесок здобувача: аналіз екологічних аспектів газифікації вугілля.

13. Брик Д. В. Характеристика смоли, отриманої при моделюванні процесу підземної газифікації вугілля . *Углекимический журнал*. 2005. № 5–6. С. 45–49.

14. Брик Д. В., Павлюк М. І., Макітра Р. Г. Синтетичне паливо з вугілля – перспективний замітник нафти і природного газу. *Углекимический журнал*. 2006. № 3–4. С. 3–9.

Особистий внесок здобувача: обґрунтування отримання синтетичного палива з вугілля.

15. Брик Д. В., Макітра Р. Г., Брик С. Д. Неенергетичне використання горючих сланців. *Углекимический журнал*. 2006. № 5–6. С. 72–75.

Особистий внесок здобувача: розроблення підходів до неенергетичне використання горючих сланців.

16. Брик Д. В., Стефаник Ю. В., Хоха Ю. В., Любчак О. В. Теоретичні основи процесів вилучення паливно-енергетичних ресурсів з надр Землі. *Углекимический журнал*. 2007. № 3–4. С. 64–70.

Особистий внесок здобувача: участь в розробленні розрахунку геотехнологічних процесів.

17. Брик Д. В., Стефаник Ю. В. Геотехнологія отримання синтез-газу ($\text{CO} + \text{H}_2$) та енергетичного газу ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) способом підземної газифікації вугілля. *Углекимический журнал*. 2007. № 1–2. С. 49–54.

Особистий внесок здобувача: аналіз зони горіння у вугільному пласті.

18. Стефаник Ю. В., Брик Д. В. Конвективна теплопровідна зона горіння у середовищі твердих горючих копалин. *Углекимический журнал*. 2008. № 3–4. С. 7–13.

Особистий внесок здобувача: Участь у розробленні геотехнології отримання синтез-газу.

19. Стефаник Ю., Брик Д. Теоретичне визначення термодинамічних параметрів геотехнологічних процесів у вугіллі за складом отримуваних на поверхні газів. *Углекимический журнал*. 2008. № 3–4. С. 18–22.

Особистий внесок здобувача: участь у обґрунтуванні методів визначення термодинамічних параметрів.

20. Макітра Р. Г., Брик Д. В. Деполімеризація вугілля під впливом лужних реагентів. *Углекимический журнал*. 2008. № 1–2. С. 49–54.

Особистий внесок здобувача: вибір реагентів для деполімеризації вугілля.

21. Брик Д. В., Стефаник Ю. В. Умови стаціонарності процесу горіння вуглецевмісного середовища. *Углекимический журнал*. 2009. № 5–6. С. 26–30.

Особистий внесок здобувача: дослідження умов стаціонарності процесу горіння.

22. Макітра Р. Г., Брик Д. В. Застосування рівнянь лінійності вільних енергій для узагальнення даних з процесів набрякання та екстракції вугілля в органічних розчинниках. *Углекимический журнал*. 2009. № 3–4. С. 30–33.

Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків екстракції вугілля в органічних розчинниках.

23. Брик Д. В., Стефаник Ю. В. Газифікація некондиційного вугілля Львівсько-Волинського басейну. *Углекимический журнал*. 2010. № 1–2. С. 20–32.

Особистий внесок здобувача: участь у стендових дослідженнях газифікації некондиційного вугілля.

24. Брик Д. В., Стефаник Ю. В. Газифікація карпатських менілітових сланців на стендовій установці. *Углекимический журнал*. 2010. № 5–6. С. 68–76.

Особистий внесок здобувача: участь у стендових дослідженнях газифікації менілітових сланців.

25. Брик Д. В., Павлюк М. І., Гвоздевич О. В. Геотехнологія дегазації метану вугільних пластів з використанням свердловинних гідромоніторів. *Уголь Украины*. 2010. № 11. С. 42–45.

Особистий внесок здобувача: участь у розробленні геотехнології дегазації вугільних пластів.

26. Макітра Р. Г., Брик Д. В., Кальмук С. Д. Дія кислотних реагентів на вугілля. *Углекимический журнал*. – 2010. – №1–2. – С. 11–15.

Особистий внесок здобувача: проведення розрахунків набухання вугілля в кислотних реагентах.

27. Романюк О. І., Макітра Р. Г., Мідяна Г. Г., Брик Д. В. Використання відходів полімерів сумісно з вугіллям для одержання синтетичних рідких палив. *Углекимический журнал*. 2011. № 5–6. С. 56–61.

Особистий внесок здобувача: запропоновано екологічну утилізацію відходів полімерів.

28. Стефанік Ю. В., Брик Д. В., Тенюк Т. О. Технологія підземної газифікації некондиційних вугільних пластів водяною парою та оксидом кальцію. *Углекимический журнал*. 2011. № 1–2. С. 55–59.

Особистий внесок здобувача: запропоновано використання оксиду кальцію для запобігання просідання земної поверхні при підземній газифікації вугілля.

29. Макітра Р. Г., Брик Д. В., Кальмук С. Д. Дія органічних розчинників на вугілля. *Углекимический журнал*. 2011. № 3–4. С. 48–50.

Особистий внесок здобувача: дослідження взаємодії органічних розчинників та некондиційного вугілля.

30. Брик Д. В., Гвоздевич О. В., Кульчицька-Жигайло Л. З. Геотехнологія спалювання вугільних блоків відпрацьованих шахт. *Углекимический журнал*. 2013. № 1–2. С. 73–78.

Особистий внесок здобувача: запропоновано спосіб спалювання вугільних блоків для отримання теплової енергії.

31. Макітра Р. Г., Мідяна Г. Г., Брик Д. В. Перспективи одержання синтетичного рідкого палива шляхом сумісного піролізу вугілля з відпадками полімерів. *Углекимический журнал*. – № 3–4. 2013. С. 84-87.

Особистий внесок здобувача: аналіз перспектив одержання рідкого палива при сумісному піролізі вугілля та полімерів.

32. Брик Д. В., Макітра Р. Г., Мідяна Г. Г., Пальчикова О. Я., Семенюк М. В. Ультразвукова екстракція вугілля органічними розчинниками / *Углекимический журнал*. 2013. № 1–2. С. 56–60.

Особистий внесок здобувача: запропоновано використання ультразвуку при екстракції вугілля.

33. Брик Д. В., Подольський М. Р., Гвоздевич О. В. Фізико-технічне обґрунтування виробництва синтетичного палива з вугілля (на прикладі Львівсько-Волинського басейну). *Углекимический журнал*. 2014. № 3-4. С. 69–74.

Особистий внесок здобувача: запропоновано спосіб отримання рідкого палива з вулілля.

34. Брик Д. В., Копилець В. І. Комп'ютерне моделювання сумісного окиснення вугілля і метану. *Углекимический журнал*. 2015. № 2. С. 12–16.

Особистий внесок здобувача: участь у моделюванні сумісного окиснення вугілля і метану.

35. Хоха Ю. В., Брик Д. В. Напівкоксування сапропелітового вугілля окремих шахт Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. *Вуглехімічний журнал*. 2019. № 5. С. 37–44

Особистий внесок здобувача: участь у лабораторних дослідженнях перероблення сапропелітового вугілля.

36. Хоха Ю. В., Брик Д. В. Визначення деяких якісних характеристик продуктів коксування шихт з сапропелітовим вугіллям. *Вуглехімічний журнал*, 2020, № 5, С. 4–9.

Особистий внесок здобувача: участь у випробуванні шихт з різним некондиційним вугіллям.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

37. Стефанік Ю. В., Брик Д. В., Залозецький Л. С. Геотехнологія отримання “водяного” та енергетичного газу способом підземної газифікації вугілля. *Ресурси природних вод Карпатського регіону (Проблеми охорони та раціонального використання)*: зб. наук. статей VI міжн. наук.-практ. конфер. (Львів, 24-25 травня 2007). Львів, ЛьВЦНТЕІ, 2007. – С. 213-220.

38. Stefanyk Yu., Bryk D., Makitra R. Underground gasification of coal as a perspective way to get synthetic liquid fuel. *Abstracts os the 7th European coal conference*, Lviv, august 26 – 29, 2008. P. – 116-117.
39. Bryk D., Makitra R., Kalmuk S. Dependence between extragents properties and the yild of extract from coal. *Abstracts of the 7th European coal conference*, Lviv, august 26 – 29, 2008. – P. 20 – 21.
40. Павлюк М.І., Стефаник Ю.В., Брик Д.В, Хоха Ю.В., Любчак О.В. Спосіб підземної газифікації вугілля з використанням відходів вугільних шахт. *Сталий розвиток територій: енергія, вода, відходи, рекультивація: тези доп. міжн. наук.-техн. конф. (Львів-Рудно, 6-8 квітня 2011 р.)*, Львів, 2011. – С. 241-244.
41. Романюк О.І., Макітра Р.Г., Мідяна Г.Г., Брик Д.В. Переробка відходів полімерів у хімічну сировину та паливо – один із шляхів вирішення екологічних та енергетичних проблем. *Сталий розвиток територій: енергія, вода, відходи, рекультивація: тези доп. міжнар. наук.-техн. конф. (Львів-Рудно, 6-8 квітня 2011 р.)*, Львів, 2011.). – С. 68-74.
42. Стефаник Ю., Брик Д. Геотехнологія підземної газифікації вугілля, що унеможлиблює просідання земної поверхні. *Проблеми геології і геохімії горючих копалин: тези доп. міжн. наук. конф. (Львів 28-30 вересня 2011 р.)*. Львів, 2011. – С.167-168.
43. Подольський М.Р., Гвоздевич О.В., Кульчицька-Жигайло Л.З., Брик Д.В., Бучинська А.В. Екологічні проблеми від видобування горючих копалин та техногенних об'єктів на території Львівської області. *Екологічні проблеми від діяльності гірничо-хімічних підприємств на території Львівської області: матер. форуму (Львів,04 грудня 2014 р.)*. Львів, 2014. – С.7-16.

44. Брик Д.В. Некондиційні горючі копалини України та перспективи їх залучення для енергетичних потреб. *Нетрадиційні та поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні*: зб. наук. ст. VIII міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 02–03 квітня 2015р.). Львів, ЛВДЦНП, 2015 р. – С.9-13.

45. Використання шахтних вод у геотехнологічних процесах при підземній газифікації вугілля / Брик Д.В. та ін. *Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання*: зб. наук. ст.. XVI міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 25–26 травня 2017 р.). Львів, 2017 р. – С. 202-206.

46. Подольський М.Р., Брик Д.В., Гвоздевич О.В., Кульчицька-Жигайло Л.З. Підвищення ефективності використання некондиційного вугілля родовищ Львівської області. *Нетрадиційні та поновлювані джерела енергії як альтернативні первинні джерела енергії в регіоні*: зб. наук. ст. IX міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 6–7 квітня 2017 р.). Львів, 2017р. – С.77-80.

47. Кальмук С., Брик Д., Хоха Ю., Любчак О. Термодинамічне моделювання впливу газифікації вугілля в пласті на підземні води. *Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання*: зб. наук. ст. XVII міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 24–25 травня 2018 р.): Львів, 2018 р. – С. 273-275.

48. Павлюк М.І., Хоха Ю.В., Брик Д.В., Яковенко М.Б. Сапропелітове вугілля заходу України як потенційне джерело енергетичної та хімічної сировини. *Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування*: 6-та міжнар. наук.-практ. конф. (м. Трускавець, 8-10 жовтня 2019 р.). Київ, 2019. – С. 307–311.

49. Подольський Мирослав, Брик Дмитро. До програми розвитку паливно-енергетичного комплексу Львівської області. *Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні*. зб. наук. ст. X міжнар.наук.-практ. конф. (Львів, 04-05 квітня 2019 р.). Львів, 2019 р. – С. 263–265.

50. Подольський М., Кульчицька-Жигайло Л., Гвоздевич О., Брик Д. Загосподарювання ресурсами природних вод Карпатського регіону в контексті цілей сталого розвитку. *Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання*: зб. наук. ст. XIX міжнар. наук.-практ. конф. Львів, НУ "Львівська політехніка", 2020. ISBN 978-617-7809-50-9. – С. 60–65.

51. Брик Д.В., Гвоздевич О.В., Кульчицька-Жигайло Л.З. Сапропелітове вугілля Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну як потенційна сировина для вуглехімії. *Новітні проблеми геології*: матеріали наук.-практ. конф., присвяченої В.П. Макридіну (Харків, 02-04 квітня 2020 р.). Х.: Видавництво Іванченка І.С., 2020. ISBN 978-617-7879-13-7. С. – 84–85.

52. Хоха Ю.В., Брик Д.В., Любчак О.В., Яковенко М.Б. Хіміко-технологічні властивості сапропелітового вугілля пласта n8 Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. *Новітні проблеми геології*: матеріали наук.-практ. конф., присвяченої В.П. Макридіну (Харків, 02–04 квітня 2020 р.). Х.: Видавництво Іванченка І.С., 2020. ISBN 978-617-7879-13-7. – С.115-117.

53. Хоха Ю.В., Брик Д.В., Павлюк Л.Ф., Яковенко М.Б., Любчак О.В. Використання сапропелітового вугілля Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну як компоненту шихти для коксохімічного виробництва. *Мінерально-сировинні багатства України: шляхи оптимального використання*: IX наук.-практ. конф., Хорошів, 2 жовтня, 2020. – С. 98–103.

54. Брик Д.В., Гвоздевич О.В., Кульчицька-Жигайло Л.З., Подольський М.Р. Способи переробки вуглевмісних порід вугільних відвалів. *Сучасні проблеми гірничої геології та геоecології*: зб. матер. міжнар. наук. конф. (Київ, 10 – 11 грудня 2020 р.). ДУ НЦ ГГГРІ НАН України, 2020. – С. 98–101.

Деклараційні патенти на винахід

55. Наливайко Я. М., Степанчиков О. О., Стефанік Ю. В., Брик Д. В., Гвоздевич О.В. Свердловинний гідромонітор: деклараційний патент на винахід UA № 37584 А МПК E21B 43/29 (2006.01); заявл. 05.01.2000; опубл 15.05.2001, Бюл. № 4.

56. Гвоздевич О. В., Стефаник Ю. В., Брик Д. В., Прокопенко Я. П., Горбаль Б. М. Пристрій для дегазації техногенного масиву: деклараційний патент на винахід UA № 57322 А МПК (2006) E21F 7/00; заявл. 12.08.2002; опубл 16.06.2003, Бюл. № 6.

Патенти на корисну модель

57. Брик Д. В., Гвоздевич О. В., Подольський М. Р. Спосіб підземної газифікації вугілля для почергового отримання метану та синтез-газу: патент на корисну модель UA № 101723 МПК (2015.01) E21B 43/12 (2006.01), C10J 3/00. заявл. 10.04.2015; опубл. 25.09.2015, Бюл. № 18.

58. Брик Д. В. Спосіб підземної газифікації вугілля: патент на корисну модель UA № 102978 МПК (2015.01) E21B 43/00, C10J 3/00; заявл. 05.06.2015; опубл. 25.11.2015, Бюл. № 22.

59. Павлюк М. І., Брик Д. В., Гвоздевич О. В., Хоха Ю. В., Подольський М. Р., Любчак О. В., Кальмук С. Д. Спосіб підземної газифікації вугілля з одночасною утилізацією полівінілхлориду: патент на корисну модель UA № 104948 МПК (2016.01) E21B 43/295(2006.01), B09B 3/00, C10J 3/004 (2006.01); заявл. 14.09.2015; опубл. 25.02. 2016, Бюл. № 4.

60. Гвоздевич О. В., Павлюк М. І., Брик Д. В., Подольський М. Р., Бучинська А. В. Спосіб розробки вугільного пласта у процесі підземної газифікації вугілля: патент на корисну модель UA № 112138 МПК E21B 43/46(2006.01), E21B 43/295(2006.01), E21B 43/30(2006.01); заявл. 22/04/2016; опубл. 12.12. 2016, Бюл. № 23.

61. Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Подольський М. Р., Бучинська А. В., Кульчицька-Жигайло Л. З. Спосіб термічного перероблення відходів вуглевидобутку: патент на корисну модель UA №124857, МПК(2018.01) C10J3/00; заявл. 10.11.2017; опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8.

62. Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Подольський М.Р, Бучинська А.В., Кульчицька-Жигайло Л.З. Трубчатий реактор для газифікації вугільної пульпи: патент на корисну модель UA №122929, МПК F23B 90/06(2011.01), F02C 3/28

(2006.01); заявл. 09.10.2017; опубл. 25.01.2018, Бюл. № 2.

63. Гвоздевич О.В., Брик Д.В., Бучинська А. В., Подольський М. Р., Кульчицька-Жигайло Л. З. Трубчатий реактор газифікації некондиційних твердих горючих копалин: патент на корисну модель UA №129618, МПК F23B 90/06(2011.01), F02C 3/28 (2006.01); заявл. 06.04.2018; опубл. 12.11.2018, Бюл. № 21.

64. Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Хоха Ю. В., Любчак О. В. Спосіб комплексної двостадійної наземної термохімічної переробки вугілля: патент на корисну модель UA №131556, МПК C10J 3/00, C10B 49/02 (2006.01); заявл. 11.06.2018; опубл. 25.01.2019, Бюл. № 2.

65. Хоха Ю. В.; Любчак О. В.; Гвоздевич О. В.; Брик Д. В., Яковенко М. Б., Подольський М. Р. Спосіб виділення ділянок земної кори, перспективних для пошуку газових та газоконденсатних родовищ: патент на корисну модель UA № 139515, МПК (2006): G01V 9/00; заявл. 07.06.2019; Опубл. 10.01.2020. Бюл. № 1.

66. Хоха Ю. В.; Любчак О. В.; Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Яковенко М. Б., Подольський М. Р. Спосіб циклічного одержання смоли напівкоксування сапропелітового вугілля в батарейній коксувальній пічці: патент на корисну модель UA № 140241, МПК (2006) C10J 3/00; заявл. 11.07.2019; опубл. 10.02.2020, Бюл. № 9.

67. Подольський М. Р., Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Хоха Ю. В. Спосіб термічного перероблення вуглецевмісної сировини: патент на корисну модель України UA № 141323, МПК (2006) C10J 3/00; заявл. 30.05.2019; опубл. 10.04.2020, Бюл. № 7.

68. Подольський М. Р., Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Хоха Ю. В. Реактор для термічного перероблення вуглецевмісної сировини: патент на корисну модель UA № 144101, МПК (2006): C10J 3/00; заявл. 15.07.2019; опубл. 11.09.2020, Бюл. № 17.

ABSTRACT

Bryk D.V. Improving the level of environmental safety in thermochemical processing of substandard carbon-containing raw materials. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Thesis for the degree of doctor of technical sciences, specialty 21.06.01 “Ecological safety”. – Institute of geology and geochemistry of combustible minerals the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2021.

The thesis paper deals with substantiation and development of scientific bases of increase of ecological safety at thermochemical processing of substandard carbonaceous raw materials in the context of the purposes of sustainable development of Ukraine and changes of environment, and also to development of ecological ways of reception of power gases and chemical products from substandard coal including onground and underground conditions.

Based on a study of Ukraine's sustainable development goals for energy, resource management and environmental change, it is shown that environmental security in the energy sector is a necessary condition for achieving sustainable socio-economic development of the country as a whole.

In the work on the example of Chervonohrad mining district of Lviv region the ecological risks and impact on the environment of coal technogenic objects are investigated and systematized. It has been established that the greatest negative impact on the environment is caused by the emission of mine methane, dumps of mine rock - heaps and residues of coal mining and coal beneficiation.

The review of known methods of thermochemical processing of carbonaceous raw materials showed that the gasification process, which allows to process various substandard fuel resources in terrestrial and underground conditions, is the most promising for improving environmental safety and environmental modernization of the country's coal industry.

Development of theoretical principles of ecological thermochemical processing of substandard carbonaceous raw materials includes determination of equilibrium

composition and thermophysical properties of gasification products of solid carbonaceous raw materials by thermodynamic method, modeling of solid fuel combustion process in coal seam conditions, determination of thermobaric parameters. methane.

On the basis of the developed theoretical bases of thermochemical processing of carbon-containing raw materials and calculation of parameters of processes of transformation of individual chemical compounds the laboratory installation on which experimental researches of process of gasification of high-ash sapropelite coal and Carpathian menilitic shales volume with the receipt of valuable chemical products - resin and combustible gas, and shale gasification is unstable, is incomplete with attenuation.

Ten developed and patented new methods and devices of thermochemical processing of substandard carbon-containing raw materials for use in terrestrial and underground conditions, which differ in energy efficiency and environmental friendliness of thermochemical processes and the quality of the obtained products, are presented.

Physico-chemical methods of obtaining the liquid phase - extract from substandard carbon-containing raw materials are considered and systematized. Theoretical analysis of potential methods of extraction of lignites, coal of different stages of metamorphism, Carpathian menilitic shales and coal pitch by means of organic and inorganic solvents is carried out. It is shown that the methods of extraction and depolymerization of substandard carbonaceous raw materials can be the basis of new environmental technologies with the subsequent production of synthetic liquid fuel.

The analysis of environmental risks when using the technology of underground coal gasification showed that, in comparison with the mine method of coal mining, the risks of contamination of the fertile soil layer - minimal, surface and groundwater and air - are insignificant.

On the basis of a set of mining-geological and chemical-technological criteria for the selection of coal seams for the application of underground gasification

technology, the coal basins of Ukraine have been studied. It is shown that the potential of coal deposits suitable for underground gasification in Ukraine exceeds 2,5 billion tons.

A technical and economic evaluation of the cost of obtaining combustible products by the method of underground gasification of coal, which confirmed the cost-effectiveness of its implementation.

In general, the paper substantiates and develops the scientific principles of improving environmental safety in thermochemical processing of substandard carbon-containing raw materials.

Key words: ecological safety, substandard carbonaceous raw materials, gasification, thermochemical processing.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	22
ВСТУП	23
РОЗДІЛ 1 ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА У КОНТЕКСТІ ЦІЛЕЙ СТАЛОГО РОЗВИТКУ УКРАЇНИ ТА ЗМІН НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	33
1.1 Цілі сталого розвитку України у сфері енергетики, управління ресурсами та охорони довкілля	33
1.2 Чинники змін навколишнього середовища в Україні	40
1.3 Вплив на довкілля техногенних вугільних об'єктів	44
Висновки до розділу 1	58
РОЗДІЛ 2 НЕКОНДИЦІЙНА ВУГЛЕЦЕВМІСНА СИРОВИНА ТА СПОСОБИ ЇЇ ТЕРМОХІМІЧНОГО ПЕРЕРОБЛЕННЯ	60
2.1 Енергетичні ресурси та некондиційна вуглецевмісна сировина	60
2.2 Огляд способів термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини	69
Висновки до розділу 2	88
РОЗДІЛ 3 РОЗВИТОК ТЕОРЕТИЧНИХ ЗАСАД ЕКОЛОГІЧНОГО ТЕРМОХІМІЧНОГО ПЕРЕРОБЛЕННЯ НЕКОНДИЦІЙНОЇ ВУГЛЕЦЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ	89
3.1 Визначення рівноважного складу та теплофізичних властивостей продуктів газифікації твердої вуглецевмісної горючої сировини термодинамічним методом	89
3.2 Моделювання процесу горіння твердого палива в умовах вугільного пласта	105
3.3 Визначення термобаричних параметрів зони горіння вугільного або вуглецевмісного масиву непрямим методом	115
3.4 Моделювання процесу сумісного окиснення вугілля та метану	122
Висновки до розділу 3	130

РОЗДІЛ 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕКОЛОГІЧНОЇ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ	133
4.1 Газифікація високозольного сапропелітового вугілля.....	133
4.2 Газифікація карпатських менілітових сланців.....	164
Висновки до розділу 4	177
РОЗДІЛ 5 ЕКОЛОГІЧНЕ ТЕРМОХІМІЧНЕ ПЕРЕРОБЛЕННЯ НЕКОНДИЦІЙНОЇ ВУГЛЕЦЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ	179
5.1 Наземні термохімічні способи перероблення відходів вуглевидобування та вуглезбагачення	179
5.1.1 Спосіб газифікації некондиційного високозольного сапропелітового вугілля	179
5.1.2 Геотехнологічний спосіб комплексного використання некондиційних вуглецевмісних масивів.....	183
5.1.3 Спосіб комплексного двостадійного термохімічного перероблення вугілля та вугільного шламу	188
5.1.4 Спосіб термохімічного перероблення рідких шламових відходів вуглезбагачення.....	190
5.1.5 Трубчастий реактор для газифікації вугільної пульпи	191
5.2 Підземні способи перероблення некондиційних вугільних пластів.....	192
5.2.1 Геотехнологія спалювання вугільних блоків відпрацьованих шахт	192
5.2.2 Спосіб підземної газифікації некондиційних вугільних пластів із зменшеним ризиком просідання земної поверхні	195
5.2.3 Спосіб підземної газифікації вугілля з поперемінним отриманням синтез-газу та енергетичного газу.....	199
5.2.4 Спосіб газифікації вугільного пласта з одночасною утилізацією шламових відходів вуглезбагачення	206
5.3 Геотехнологія інтенсифікації вилучення метану з вугільних шахт і родовищ.....	210
Висновки до розділу 5	217

РОЗДІЛ 6 ЕКСТРАКЦІЯ ЯК СПОСІБ ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРИ ТЕРМОХІМІЧНОМУ ПЕРЕРОБЛЕННІ НЕКОНДИЦІЙНОЇ ВУГЛЕЦЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ	219
6.1 Фізико-хімічні способи отримання рідкої фази з вугілля	219
6.2 Математичне моделювання процесів набрякання та екстракції твердих вуглецевмісних копалин.....	225
6.2.1 Узагальнення даних з набрякання та екстракції твердих вуглецевмісних копалин.....	226
6.2.2 Набрякання лігнітів	237
6.2.3 Екстракція вугілля різної стадії метаморфізму	241
6.2.4 Екстракція карпатських менілітових сланців	246
6.2.5 Розчинність вугільних пеків	250
Висновки до розділу 6	254
РОЗДІЛ 7 ЕКОЛОГІЧНІ ТА ЕКОНОМІЧНІ АСПЕКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПІДЗЕМНОЇ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ.....	255
7.1. Екологічні аспекти підземної газифікації вугілля.....	255
7.2 Техніко-економічна оцінка впровадження технології підземної газифікації вугілля	269
Висновки до розділу 7	283
ВИСНОВКИ.....	284
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	287
ДОДАТКИ.....	334

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВВС	водно-вугільна суспензія
ВВП	валовий внутрішній продукт
ГВ	газовивідна свердловина
ІЧ	інфрачервоний
ККД	коефіцієнт корисної дії
КМС	карпатські менілітові сланці
ЛВБ	Львівсько-Волинський басейн
МД	молекулярна динаміка
НГВ	наземна газифікація вугілля
ПГВ	підземна газифікація вугілля
ПЕК	паливно-енергетичний комплекс
СРП	синтетичне рідке паливо
ТЕО	техніко-економічне обґрунтування
ТПВ	тверді побутові відходи
УФ	ультрафіолетовий
ЦЗФ	центральна збагачувальна фабрика
ЦСР	цілі сталого розвитку
ЧГПР	Червоноградський гірничопромисловий район

ВСТУП

Актуальність теми. В останні десятиліття глобальні зміни навколишнього природного середовища стали суттєвим стримуючим фактором розвитку суспільства, що потребує поглибленого аналізу та розроблення наукових підходів до зменшення негативного техногенного впливу на екологію. Концепція сталого розвитку передбачає гармонізацію соціальних, економічних та екологічних складових трансформації суспільства. В Україні екологічні ризики переважно спричинені промисловим сектором, у тому числі паливно-енергетичним комплексом. Наприклад, діяльність підприємств вугільної галузі призводить до значного територіального погіршення стану довкілля (повітря, водних ресурсів, ґрунтів).

Попри інтенсивне впровадження в Україні альтернативних та поновлювальних джерел енергії, збільшення видобутку вуглеводнів загалом і вугілля зокрема залишається пріоритетним напрямом соціально-економічного та енергетичного розвитку країни.

Зростання енергоспоживання спричинило тенденцію до економії енергетичних ресурсів і пошуку способів та технологічних рішень для підвищення ефективності використання первинних енергоносіїв, в тому числі некондиційних.

У зв'язку з імплементацією цілей сталого розвитку України виникає необхідність поглибленого дослідження однієї з основних сфер забезпечення сталого розвитку країни, а саме енергетичної сфери. Неспроможність енергетики задовільнити потреби суспільства та економіки в екологічно та економічно прийнятний спосіб ставить під загрозу можливість досягнення цілей сталого розвитку загалом.

Таким чином, для підвищення екологічної безпеки у контексті цілей сталого енергетичного розвитку України є **актуальними і мають практичне значення** проведення досліджень та розвиток наукових засад і створення нових екологічних (наземних та підземних) способів термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини

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

Дисертаційна робота виконувалась у відділі проблем геотехнології горючих копалин Інституту геології і геохімії горючих копалин Національної академії наук України (ІГГК НАН України) в рамках наукових напрямків, програм діяльності Інституту і завдань відділу: „Термодинамічні умови формування складу вуглеводневих систем в надрах Землі”, № ДР 0101U003268; „Розробити установку для термічної переробки вугілля Львівсько-Волинського вугільного басейну з метою отримання кам'яновугільної смоли”, № ДР 0101U003267; „Кінетика газифікації некондиційних вугільних пластів”, № ДР 0101U003269.; „Розробити ефективні методи та пристрої впливу на вугільний пласт з метою інтенсифікації вилучення метану”, № ДР 0101U003271; „Розробити технологію сумісного спалювання низькосортних твердих палив та метану вугільних родовищ ”, № ДР 0101U003270 ; „Геолого-технологічне обґрунтування вибору еталонних об'єктів (полігонів шахтних полів) з метою видобутку метану вугільних родовищ Луганської області, № ДР 010411000167; „Теоретичні передумови пошуків вуглеводнів в Україні”, № ДР 0102U007276; „Розробка енергозберігаючих технологій переробки некондиційних вугільних пластів з подальшим отриманням синтетичних вуглеводнів (на прикладі Львівсько-Волинського басейну)”, № ДР 0104U006352; „Геохімічні особливості формування та геотехнологічні і екологічні проблеми використання карпатських менілітових сланців”, № ДР 0104U006351; ”Розробка наукових основ енергетичного використання некондиційних горючих копалин” комплексної програми наукових досліджень НАН України „Стратегічні мінеральні ресурси України”, № ДР 0107U005730; „Розробка наукових основ отримання водню методом підземної газифікації некондиційних вугільних пластів Львівсько-Волинського басейну” в рамках цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України „Фундаментальні проблеми водневої енергетики”, № ДР 0106U12315; „Вплив діяльності гірничо-видобувних підприємств на стан навколишнього середовища території України та Польщі в рамках цільової комплексної програми НАН України „Моніторинг

навколишнього середовища і безпека України”, № ДР 0107U000156; „Розробка геотехнології підземної газифікації некондиційних вугільних пластів Львівсько-Волинського вугільного басейну” в рамках комплексної програми НАН України „Стратегічні мінеральні ресурси України”, № ДР 0110U004621; „Геологічні критерії придатності некондиційних вугільних пластів для підземної газифікації (на прикладі Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну)”, № ДР 0110U002591; „Термодинамічні умови утворення нафтоподібних систем в надрах Землі за співвідношенням стабільних ізотопів вуглецю в індивідуальних вуглеводнях”, № ДР 0113U002295; „Геоecологічні проблеми Заходу України (на прикладі території Львівської області)” № ДР 0112U000651; „Розроблення геотехнології одержання синтетичного газу із одночасною утилізацією галогеновмісних токсичних відходів у процесі газифікації вугілля (на прикладі Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну)” в рамках комплексної програми НАН України „Стратегічні мінеральні ресурси України” , № ДР 0113U001850, „Розроблення наукових підходів та сучасних технологій з підвищення регіональної енергоефективності на основі використання ресурсного потенціалу некондиційних горючих копалин Прикарпаття” в рамках цільової комплексної міждисциплінарної програми наукових досліджень НАН України з розроблення наукових засад раціонального використання природно-ресурсного потенціалу та сталого розвитку, № ДР 0115U001373, „Розроблення наукових засад технологій термохімічної переробки та енергетичного використання некондиційних вуглецевмісних горючих копалин (на прикладі західного регіону України)” № ДР 0116U003023; „Особливості геологічної будови земної кори заходу і півдня України та їх вплив на формування покладів корисних копалин” № ДР 0117U002212; „Геологічний моніторинг надзвичайних ситуацій території Червоноградського геолого-промислового району Львівсько-Волинського вугільного басейну” №ДР 0117U002214; „Дослідження особливостей геологічної будови земної кори західного регіону України у зв'язку із пошуками нафтогазових і метановугільних покладів” № ДР 0118U006517;

„Розроблення методу локалізації газових та газоконденсатних родовищ засобами рівноважної термодинаміки” №ДР 0119U000314; „Розробка технології вилучення та переробки смол напівкоксування сапропелітових відходів вуглевидобутку для потреб хімічної та енергетичної галузей”, в рамках програмно-цільової та конкурсної тематики НАН України, науково-технічні проекти установ НАН України 2019 року - № ДР 0119U101192; „Розроблення способу термічної переробки некондиційного вугілля Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну з метою одержання коксу та сировини для хімічної промисловості” в рамках програмно-цільової та конкурсної тематики НАН України, науково-технічні проекти установ НАН України 2020 року - №ДР 0120U100176; „Наукові підходи до сталого енергетичного розвитку Прикарпаття в умовах глобальних змін навколишнього середовища” в рамках цільової комплексної міждисциплінарної програми наукових досліджень НАН України з проблем сталого розвитку та раціонального природокористування в умовах глобальних змін навколишнього середовища на 2020-2024 рр. – №ДР 0120U103081.

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є обґрунтування та розвиток наукових засад підвищення рівня екологічної безпеки при термохімічному переробленні некондиційної вуглецевмісної сировини у контексті цілей сталого розвитку України та змін навколишнього середовища.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- провести аналіз цілей сталого розвитку України у сфері енергетики, управління ресурсами та змін навколишнього природного середовища;
- дослідити екологічні ризики та вплив на довкілля вугільних техногенних об'єктів;
- встановити ресурси некондиційної вуглецевмісної сировини та дослідити способи їх термохімічного перероблення;
- розвинути теоретичні засади екологічного термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини на основі моделювання процесів перетворення речовин у багатокомпонентних системах;

- провести стендові дослідження процесу газифікації високозольного сапропелітового вугілля і карпатських менілітових сланців;

- розробити і запатентувати екологічні способи термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини, зокрема відходів вуглевидобування і вуглезбагачення, некондиційних вугільних пластів та метану вугільних шахт і родовищ;

- провести аналіз екстракції вугілля, сланців, лігнітів та вугільних пеків, як можливої основи для створення екологічних процесів перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини;

- дослідити екологічні та економічні аспекти впровадження підземної газифікації некондиційних вугільних пластів.

Об'єкт дослідження. Екологічна безпека при термохімічному переробленні некондиційної вуглецевмісної сировини у контексті цілей сталого розвитку України та змін навколишнього середовища.

Предмет дослідження. цілі сталого розвитку, вплив на довкілля вугільних техногенних об'єктів, способи перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини, теоретичні засади та експериментальні дослідження термохімічних процесів, розроблення екологічних способів перероблення, а також екологічні та економічні аспекти впровадження процесу газифікації.

Методи дослідження: При опрацюванні статистичних та літературних даних за темою дисертаційної роботи використовувалися такі методи, як критичний аналіз, порівняння та узагальнення. При розвитку теоретичних засад у роботі використані математичне моделювання фізико-хімічних процесів термохімічного перетворення вуглецевмісних сполук і методи рівноважної термодинаміки. Стендові дослідження ґрунтуються на фізичному моделюванні процесів з використанням методів аналітичної хімії – титриметрії, гравиметрії, класичного елементного аналізу органічних речовин та фізичних методів досліджень – рефрактометрії, спектрометрії, зокрема інфрачервоної спектроскопія, а також FTIR, УФ-спектрометрії, UV-Vis спектрометрії, фотоколориметрії та газовій хроматографії. Для хроматографії використано

хроматограф ЛХМ-8МД та Неохром (NeoChrome) класу В, УФ- та UV-Vi спектри отримані на Shimadzu UVmini-1240, FTIR-спектри знімались на Agilent ExoScan 4100. При проведенні хроматографічних аналізів використані стандартні методики, що описані у відповідних ISO, ГОСТ або ДСТУ.

Наукова новизна отриманих результатів. На підставі проведених комплексних досліджень одержано такі найважливіші наукові результати:

- вперше проведено аналіз цілей сталого розвитку України у сфері енергетики, управління ресурсами та змін навколишнього природного середовища і встановлено, що підвищення рівня екологічної безпеки є необхідною складовою енергетичної трансформації країни;

- вперше систематизовано та досліджено екологічні ризики та вплив на довкілля вугільних техногенних об'єктів на прикладі Червоноградського гірничо-промислового району Львівської області та виявлено, що найбільший негативний вплив на довкілля спричиняють емісія шахтного метану, відвали шахтної породи – терикони та відходи вуглезбагачення;

- встановлено ресурси некондиційної вуглецевмісної сировини та на основі аналізу способів термохімічного перероблення доведено, що процеси газифікації є найбільш придатними для підвищення рівня екологічної безпеки;

- розвинуто теоретичні засади термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини на основі моделювання процесів перетворення речовин у багатокомпонентних системах та обґрунтовано вибір оптимальних термобаричних умов для екологічної газифікації палива;

- на основі проведених стендових досліджень газифікації високозольного сапропелітового вугілля та карпатських менілітових сланців встановлено, що процес газифікації вугілля проходить стабільно у повному обсязі з отриманням цінних хімічних продуктів – смоли та горючого газу, а газифікація сланців нестабільна, проходить у неповному обсязі із затуханням;

- розроблено і запатентовано нові екологічні способи та пристрої для термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини, зокрема

відходів вуглевидобування і вуглезбагачення, некондиційних вугільних пластів та метану вугільних шахт і родовищ;

- проведено аналіз екстракції некондиційної вуглецевмісної сировини (вугілля, сланців, лігнітів, вугільних пеків) та доведено перспективність екстракції для екологічного отримання цінних високомолекулярних вуглеводневих сполук;

- досліджено екологічні та економічні аспекти впровадження підземної газифікації некондиційних вугільних пластів та обґрунтовано конкурентоспроможність підземної газифікації для промислового використання.

Загалом, в дисертаційній роботі вперше обґрунтовано та розвинуто наукові засади підвищення екологічної безпеки при термохімічному переробленні некондиційної вуглецевмісної сировини у контексті цілей сталого розвитку України та змін навколишнього середовища.

Практичне значення отриманих результатів. Практичне значення отриманих в дисертаційній роботі результатів відображено у розроблених і впроваджених рекомендаціях та отриманих патентах.

Впроваджені рекомендації:

1. «Рекомендація по раціональному проведенню пошукових робіт на ділянках Тяглівського та Любельського родовищ Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну з метою виділення вугільних пластів придатних для підземної газифікації з можливістю утилізації стійких органічних забруднювачів» (Львівська геологорозвідувальна експедиція ДП «Західукргеологія» НАК «Надра України» (акт впровадження від 01.10.2015), розроблена за результатами НДР «Розроблення геотехнології одержання синтетичного газу із одночасною утилізацією галогеновмісних токсичних відходів у процесі газифікації вугілля (на прикладі Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну».

2. «Рекомендація щодо переробки сапропелітового вугілля окремих шахт ДП «Львіввугілля» із вилученням первинних смол та горючого газу» (ДП

«Львіввугілля», акт впровадження від 04.12.2018), розроблена за результатами НДР «Розробка технології вилучення та переробки смол напівкоксування сапропелітових відходів вуглевидобутку для потреб хімічної та енергетичної галузей» в рамках науково-технічних проектів установ НАН України 2019 року;

3. «Рекомендація стосовно підвищення енергоефективності господарського комплексу Прикарпаття (Львівська та Івано-Франківська області)» (акти про впровадження №1/І від 03.12.2019 і акт №1/Л від 03.12.2019), розроблена за результатами НДР «Розроблення наукових підходів та сучасних технологій з підвищення регіональної енергоефективності на основі використання ресурсного потенціалу некондиційних горючих копалин Прикарпаття» цільової комплексної міждисциплінарної програми наукових досліджень НАН України з розроблення наукових засад раціонального використання природно-ресурсного потенціалу та сталого розвитку (2015–2019 рр.);

4. «Рекомендації щодо робочих режимів та облаштування технологічної лінії переробки некондиційного вугілля шахт ДП "Львіввугілля» (ДП "Львіввугілля», акт про впровадження від 22.12.2020), розроблена за результатами НДР «Розроблення способу термічної переробки некондиційного вугілля Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну з метою одержання коксу та сировини для хімічної промисловості» в рамках програмно-цільової та конкурсної тематики НАН України 2020 року.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є самостійним завершеним дослідженням автора. Усі наведені в дисертації наукові результати, що виносяться на захист, отримані автором особисто. Особистий внесок автора у наукових публікаціях, що написані у співавторстві, зазначено у списку опублікованих праць.

Апробація результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи пройшли апробацію на: Міжнародній конференції «Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат» (м.Львів, Україна, 2006 р.); 11-ій науковій конференції «Львівські хімічні читання» (м.Львів, Україна, 2007 р.); Третьей Санкт-Петербургской конференции ученых с международным участием

«Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, Россия, 2007 г.); 7th European coal conference (Lviv, Ukraine, 2008); 5th Saint-Petersburg Young Scientists Conference “Modern Problems of Polymer Science” (Saint-Petersburg, 2009); Міжн. наук.-техн. конф. «Сталий розвиток територій: енергія, вода, відходи, рекультивація» (м. Львів, Україна, 2011 р.); Міжн. наук. конф. «Проблеми геології і геохімії горючих копалин» (м. Львів, Україна, 2011 р.), 8-й Міжнародній науково-практичній конференції «Нетрадиційні і поновлювальні джерела енергії в регіоні» (м. Львів, Україна, 2015 р.); Дев'ятій міжнар. наук.-практ. конф «Нетрадиційні та поновлювані джерела енергії як альтернативні первинні джерелам енергії в регіоні». (м. Львів, Україна, 6–7 квітня 2017р.), Шістнадцятій міжнар. наук.-практ. конф «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання» (м. Львів, Україна, 25–26 травня 2017р.), Четвертій міжнар. наук.-практ. конф «Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування». (м.Трускавець, Україна, 6–10 листопада 2017р.), 17^й Міжнар. наук.-практ. конф «Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання», (м. Львів, Україна, 24–25 травня 2018р.), Шостій міжнар. наук.-практ. конф. «Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування», (м.Трускавець, Україна, 7-11 жовтня 2019), 10-й Міжнар. наук.-практ. конфер. «Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні (м. Львів, Україна, 04-05 квітня 2019р.), 19-й Міжнар. наук.-практ. конф. Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання» (м. Львів, Україна, 04-05 жовтня 2020р.), Наук.-практ. конференції «Новітні проблеми геології», присвяченій В.П. Макридіну (Харків, Україна, 02–04 квітня 2020 р.), 9-й наук.-практ. конфер. «Мінерально-сировинні багатства України: шляхи оптимального використання» (Львів, Хорошів, 2 жовтня 2020р.), Міжн. наук. конф. «Сучасні проблеми гірничої геології та геоекології» (Київ, Україна, 10–11 грудня 2020 р.).

Наукові праці за темою дисертаційної роботи. За темою дисертації опубліковано 68 праць, у тому числі – 28 статей у фахових наукових виданнях України, 8 у закордонних журналах, що входять до наукометричних баз даних Scopus і Web of Science, 18 тез у матеріалах наукових конференцій, а також отримано 14 патентів України (2 деклараційні патенти на винахід та 12 патентів та корисну модель).

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з переліку умовних скорочень, вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел з 484 найменувань. Загальний обсяг дисертації – 363 сторінки, з яких 272 сторінки основного тексту. Робота містить 44 таблиці, 35 рисунків та 4 додатки.

РОЗДІЛ 1

ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА У КОНТЕКСТІ ЦІЛЕЙ СТАЛОГО РОЗВИТКУ УКРАЇНИ ТА ЗМІН НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Підвищення рівня екологічної безпеки передбачає імплементацію цілей сталого розвитку України в одну з основних сфер забезпечення сталого розвитку в цілому, а саме в енергетичну сферу. Зауважимо, що енергетика, будучи основою для досягнення практично усіх цілей, потребує узгоджених послідовних заходів для власного сталого розвитку. Неспроможність сфери енергетики забезпечити кількість та якість енергоресурсів для потреб суспільства та економіки в екологічно та економічно прийнятний спосіб ставить під загрозу можливість досягнення цілей сталого розвитку країни.

1.1 Цілі сталого розвитку України у сфері енергетики, управління ресурсами та охорони довкілля

Національна доповідь «Цілі Сталого Розвитку: Україна» [469] надає на період до 2030 р. орієнтири для досягнення Україною Цілей Сталого Розвитку (ЦСР), які були затверджені на Саміті ООН зі сталого розвитку у 2015 році. З урахуванням принципу «нікого не залишити осторонь» було розроблено національну систему ЦСР (17 адаптованих загальних цілей, а саме: 1. «Подолання бідності»; 2. «Подолання голоду, розвиток сільського господарства»; 3. «Міцне здоров'я і благополуччя»; 4. «Якісна освіта»; 5. «Гендерна рівність»; 6. «Чиста вода та належні санітарні умови»; 7. «Доступна та чиста енергія»; 8. «Гідна праця та економічне зростання»; 9. «Промисловість, інновації та інфраструктура»; 10. «Скорочення нерівності»; 11. «Сталий розвиток міст і громад»; 12. «Відповідальне споживання та виробництво»; 13. «Пом'якшення наслідків зміни клімату»; 14. «Збереження морських ресурсів»; 15. «Захист та відновлення екосистем суші»; 16. «Мир, справедливість та сильні інститути»; 17. «Партнерство заради сталого розвитку»).

Для кожної цілі встановлено завдання та показники (всього 86 завдань національного розвитку та 172 показники/індикатори для їх моніторингу), що слугує міцною методичною основою для подальшого розвитку України та моніторингу стану досягнення ЦСР.

Моніторинг досягнення ЦСР України проводиться Державною службою статистики та Міністерством економічного розвитку і торгівлі України за підтримки ЮНІСЕФ в Україні з використанням даних державних статистичних спостережень та інформації органів державної влади - розпорядників адміністративних даних, а також наукових установ і міжнародних організацій. Кабінетом міністрів України визначено засади моніторингу національних показників ЦСР відповідно до встановлених базовою Національною доповіддю "Цілі сталого розвитку: Україна" орієнтирів та показників/індикаторів.

Добровільний національний огляд щодо Цілей сталого розвитку в Україні [178] (далі – Огляд) присвячено трансформаційним перетворенням суспільства на шляху досягнення ЦСР. В Огляді наведено підсумки першого етапу системної роботи щодо ЦСР з 2015 року, який охоплює адаптацію ЦСР в Україні, моніторинг ЦСР та аналіз ключових тенденцій, оцінку ступеня інкорпорації завдань ЦСР у стратегічні та програмні документи України. Огляд надає бачення здобутків та викликів на шляху досягнення кожної із 17 ЦСР та підсумовує результати оцінювання національного розвитку.

Починаючи з 1991 року Україна пройшла шлях постсоціалістичної трансформації. Наразі в країні сформовані усталені інститути демократичного суспільства з ринковою економікою, а також інститути громадянського суспільства. Суспільно-політичні та економічні перетворення відбувались на фоні драматичних внутрішніх та зовнішніх подій. Аналіз ключових тенденцій, наприклад, зростання валового внутрішнього продукту (далі – ВВП), свідчить про нерівномірність розвитку, що викликано зовнішніми та внутрішніми кризами не лише економічними, а й політичними (рис. 1.1, [178]).



Рисунок 1.1 – Зростання ВВП України у 1991-2019 рр,
% до попереднього року [178]

Енергетичною стратегією України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність», яка затверджена розпорядженням Кабінету Міністрів України від 18 серпня 2017 р. № 605-р [187], окреслено стратегічні орієнтири розвитку паливно-енергетичного комплексу України на період до 2035 року, серед яких пріоритетним завданням визначено розширення мінерально-сировинної бази з метою нарощування видобутку вуглеводнів для забезпечення енергетичної незалежності держави, збільшення виробництва енергії з поновлювальних джерел та підвищення енергоефективності господарського комплексу країни.

В останні десятиліття енергетика набуває визначального значення у розвитку цивілізації, оскільки безпосередньо впливає на сталий розвиток та забезпечення потреб суспільства та економіки в паливно-енергетичних ресурсах у технічно надійний, безпечний, економічно ефективний та екологічно прийнятний спосіб.

У національній доповіді «Цілі Сталого Розвитку: Україна» [469] ціллю 7 «Доступна та чиста енергія» визначено відповідні енергетичні завдання та індикатори (рис. 1.2), а також показники для їх досягнення (рис. 1.3).

ЗАВДАННЯ 7.1.	Розширити інфраструктуру та модернізувати мережі для забезпечення надійного та сталого енергопостачання на основі впровадження інноваційних технологій	<p>▶ Індикатор 7.1.1.</p> <p>Виробництво електроенергії, млрд кВт-год</p> <p>▶ Індикатор 7.1.2.</p> <p>Технологічні витрати електричної енергії в розподільчих електромережах, %</p> <p>▶ Індикатор 7.1.3.</p> <p>Втрати тепла в тепломережах, %</p>
ЗАВДАННЯ 7.2.	Забезпечити диверсифікацію постачання первинних енергетичних ресурсів	<p>▶ Індикатор 7.2.1.</p> <p>Максимальна частка імпорту первинних енергоресурсів (крім ядерного палива) з однієї країни (компанії) в загальному обсязі їх постачання (імпорту), %</p> <p>▶ Індикатор 7.2.2.</p> <p>Частка одного постачальника на ринку ядерного палива, %</p>
ЗАВДАННЯ 7.3.	Збільшити частку енергії з відновлюваних джерел у національному енергетичному балансі, зокрема за рахунок введення додаткових потужностей об'єктів, що виробляють енергію з відновлюваних джерел	▶ Індикатор 7.3.1.
		Частка енергії, виробленої з відновлюваних джерел, у загальному кінцевому споживанні енергії, %
ЗАВДАННЯ 7.4.	Підвищити енергоефективність економіки	▶ Індикатор 7.4.1.
		Енергоемність ВВП (витрати первинної енергії на одиницю ВВП), кг н. е. на 1 дол. США за ПКС 2011

Рисунок 1.2 – Завдання та індикатори цілі 7 «Доступна та чиста енергія» [469]



Рисунок 1.3 – Показники індикаторів цілі 7 «Доступна та чиста енергія» [469]

В рекомендаціях щодо досягнення цілі 7 вказано:

- створення умов для зростання виробництва енергії та її доступного, надійного і сталого постачання споживачам (населення, комунальний та виробничі сектори, сектор надання послуг);
- диверсифікація імпорту первинних енергоносіїв;
- збільшення виробництва та використання енергії з відновлюваних джерел та впровадження програм і заходів з енергозбереження та енергоефективності секторів економіки, в тому числі за регіонами.

Ціллю 12. «Відповідальне споживання та виробництво» визначено відповідні ресурсні завдання та індикатори (рис. 1.4), а також показники для їх досягнення (рис. 1.5).

ЗАВДАННЯ 12.1.	▶ Індикатор 12.1.1.
Знизити ресурсоємність економіки	Ресурсоємність ВВП (питома вага вартості природних ресурсів в одиниці ВВП), % до рівня 2015 року
ЗАВДАННЯ 12.2.	▶ Індикатор 12.2.1.
Зменшити втрати продовольства у виробничо-збутових ланцюжках	Частка післязбиральних втрат у загальному виробництві зернових культур, %
	▶ Індикатор 12.2.2.
	Частка післязбиральних втрат у загальному виробництві овочів та баштанних культур, %
ЗАВДАННЯ 12.3.	▶ Індикатор 12.3.1.
Забезпечити стале використання хімічних речовин на основі інноваційних технологій та виробництв	Кількість підприємств, що використовують небезпечні хімічні речовини і в яких запроваджено системи управління хімічними речовинами згідно з міжнародними стандартами, одиниць
	▶ Індикатор 12.3.2.
	Частка підприємств, в яких запроваджено системи управління хімічними речовинами згідно з міжнародними стандартами, у загальній сукупності підприємств, що використовують небезпечні хімічні речовини, %
ЗАВДАННЯ 12.4.	▶ Індикатор 12.4.1.
Зменшити обсяг утворення відходів і збільшити обсяг їх переробки та повторного використання на основі інноваційних технологій та виробництв	Обсяг утворених відходів усіх видів економічної діяльності на одиницю ВВП, кг на 1000 дол. США за ПКС 2011 року
	▶ Індикатор 12.4.2.
	Частка спалених та утилізованих відходів у загальному обсязі утворених відходів, %

Рисунок 1.4 – Завдання та індикатори цілі 12 «Відповідальне споживання та виробництво» [469]

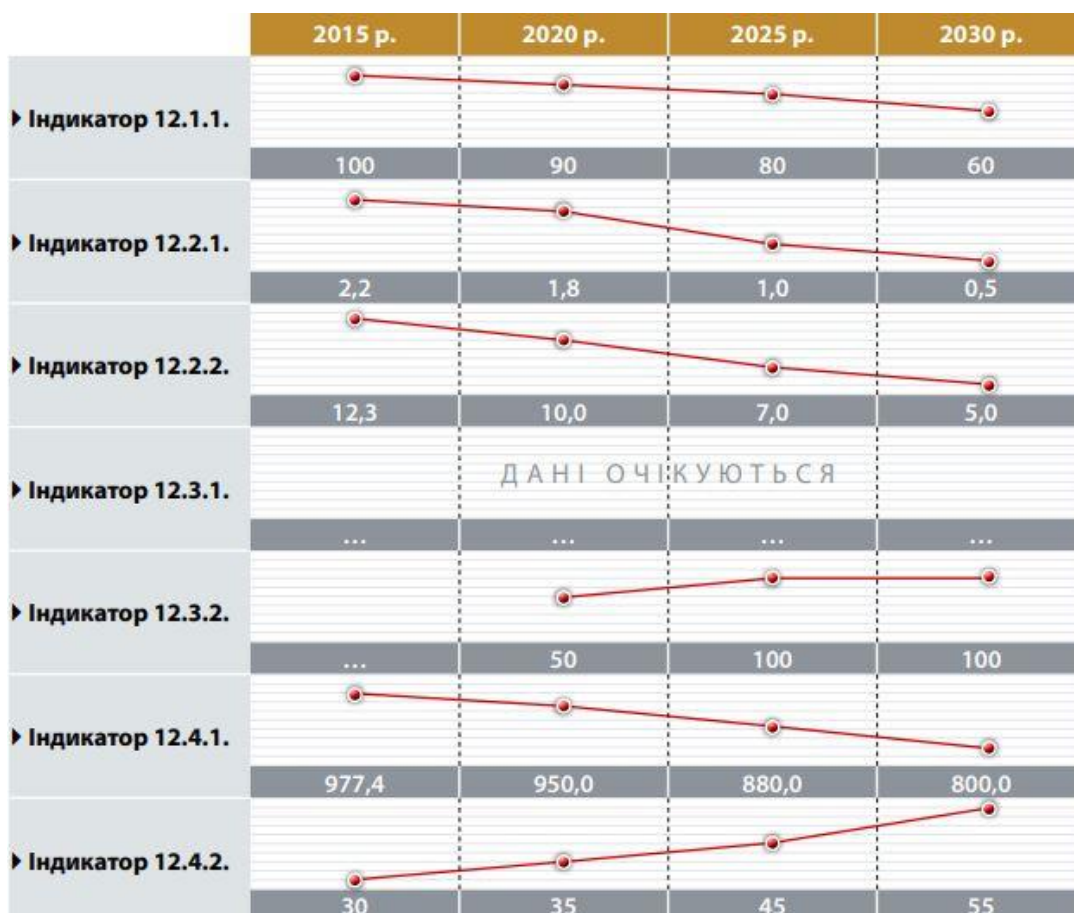


Рисунок 1.5 – Показники індикаторів цілі 12 «Відповідальне споживання та виробництво» (індикатор 12.3.1. не було визначено) [469]

В рекомендаціях щодо досягнення цілі 12 вказано:

- інтеграція до національних, регіональних і секторальних стратегій та програм розвитку положень Десятирічної стратегії дій з переходу до використання сталих моделей споживання і виробництва;
- запровадження моделі циркулярної економіки, насамперед шляхом орієнтації на енергозбереження, регенеративне екологічно чисте виробництво та споживання;
- оптимізація виробничо-збутових ланцюжків продовольства з метою мінімізації втрат на всіх етапах життєвого циклу;
- обмеження використання небезпечних хімічних речовин і їх потрапляння у довкілля за рахунок запровадження міжнародних стандартів та удосконалення управління процесами життєвого циклу продуктів;

– застосування сучасних технологій і практик поводження з відходами виробництва та споживання.

У Добровільному національному огляді щодо ЦСР в Україні [178] наведено дані про показники індикаторів цілі 7 «Доступна та чиста енергія» та цілі 12 «Відповідальне споживання та виробництво» станом на 2019 рік.

У національній доповіді «Цілі Сталого Розвитку: Україна» завдання, індикатори та показники цілі 13 «Пом'якшення наслідків зміни клімату» не встановлені та у Добровільному національному огляді щодо Цілей сталого розвитку в Україні практично не розглядаються.

У зв'язку з викладеним представляється доцільним підсилення та поглиблення трансформаційних процесів сталого розвитку в Україні протягом наступного десятиліття у таких вимірах [178].

Економічний вимір: передбачається посилення партнерства держави та бізнесу у сфері розвитку науки та впровадження інновацій, оновлення пріоритетів науково-технічної та інноваційної діяльності в інтересах ЦСР, впровадження засад (принципів) циркулярної економіки; реалізація інфраструктурних проектів; зростання ступеню переробки та продуктивності в аграрно-промисловому комплексі; здійснення структурних зрушень в економіці та промисловості шляхом диверсифікації, цифрової трансформації та ефективного управління ресурсами; створення на цій основі нових гідних робочих місць.

Соціальний вимір: послідовні дії в рамках реформ, що здійснюються Україною (реформи освіти, системи охорони здоров'я та децентралізації), мають підвищити рівень життя людей та зменшити нерівність у всіх її проявах. Першочерговими завданнями є зменшення багатовимірної бідності, зростання середньої тривалості життя та забезпечення якісної освіти як основи людського капіталу та запоруки сталого розвитку.

Екологічний вимір: дії передбачають зміни у екологічній політиці, розбудову системи управління відходами відповідно до європейських

стандартів, припинення виснажливого використання земельних, лісових і водних ресурсів.

Ефективне управління: дії спрямовуватимуться на утворення верховенства права, перезавантаження управління як результат формування прозорої та справедливої системи соціальних ліфтів, підвищення ефективності дій органів державної влади та місцевого самоврядування. Для України важливими є дотримання прав людини, забезпечення гендерної рівності та формування суспільної нетерпимості до корупції у різних проявах.

Проведений аналіз інкорпорації завдань ЦСР в Україні з одного боку показує системний підхід до трансформації суспільного розвитку, а з іншого – виявляє ряд науково-методичних аспектів, на які слід звернути увагу [328], а саме:

- спостерігається значна розбіжність інтегральної оцінки прогресу за різними ЦСР, що не сприятиме гармонійному досягненню поставлених завдань у визначених часових періодах;
- суспільно-економічний та екологічний стан регіонів, а також міст і територіальних громад, суттєво відрізняються, що зумовлює нерівномірне досягнення ЦСР за територіями;
- галузі економіки та види економічної діяльності мають різний вплив на досягнення ЦСР, в тому числі за територіальною ознакою, що не гарантує успіху при перенесенні позитивного досвіду з однієї території на іншу;
- досягнення деяких ЦСР спирається на (або можливе після) досягнення певних інших ЦСР, що вимагає встановлення відповідних послідовностей імплементації ЦСР.

1.2 Чинники змін навколишнього середовища в Україні

Зміни навколишнього середовища в Україні за чинниками можна умовно розділити на зовнішні (глобальні) та внутрішні (локальні). Зовнішні та внутрішні чинники погіршення стану навколишнього середовища

переплітаються і накладаються, що може призводити до негативних наслідків для соціально-економічного розвитку.

У 1970–1971 роках міжнародна група дослідників Масачусетського технологічного інституту (США) на чолі з молодим вченим Деннісом Медоузом на замовлення Римського клубу провела дослідження довгострокових наслідків глобальної тенденції зростання населення, промислового і сільськогосподарського виробництва, споживання природних ресурсів та забруднення довкілля. З цією метою застосовувалося комп'ютерне моделювання процесу розвитку цивілізації за допомогою моделі World3, розробленої з використанням методології системної динаміки Джея Форестера. За результатами дослідження у 1972 році було опубліковано доповідь «Межі зростання», яка привернула увагу до глобальної проблеми охорони природного середовища і фактично заклала основи сучасної концепції сталого (збалансованого) розвитку. В доповіді висунуто дві принципові тези:

1. Якщо існуючі світові тенденції зростання населення, обсягів виробництва, виснаження ресурсів та забруднення довкілля залишаться незмінними, то протягом наступних років, приблизно в середині ХХІ сторіччя, буде досягнута фізична межа зростання на планеті Земля з подальшим різким та неконтрольованим зменшенням населення та економічним занепадом і деградацією екосистем;

2. Існує можливість змінити ці тенденції фізичного зростання і перейти до стану економічної, соціальної та екологічної збалансованості, що буде «стало розвиватися» й надалі в майбутньому. Тому потрібна зміна свідомості людей, засвоєнням ними системного екологічного мислення.

Завдяки цьому та наступним дослідженням була проведена принципова різниця між поняттями «зростання» (англ. *growth*) та «розвиток» (англ. *development*). Так, під зростанням розуміють збільшення обсягів шляхом тієї чи іншої переробки сировини, тоді як розвиток означає передусім розширення та реалізацію потенційних можливостей. Якщо зростання передбачає збільшення за кількісними параметрами, то розвиток робить

наголос на покращенні або зміні якості. Наша планета еволюціонує в часі без зростання. Тому людське суспільство, що є підсистемою обмеженої за фізичними параметрами Землі, має зрештою адаптуватися до схожої парадигми розвитку — «сталого розвитку».

Найбільший вплив на зміни природного середовища в Україні мають глобальні зміни клімату, а саме глобальне потепління через «парниковий ефект» [237]. Зміни занадто серйозні – 11 з 12 років за період з 1995 по 2006 були серед 12 найбільш жарких років за показником глобальної температури поверхні, що є рекордом з 1850 року (від початку індустріалізації). Ось деякі з вже існуючих та очікуваних найближчими роками наслідки глобального потепління.

Зміна рівня моря. Підвищення рівня моря затопить низько розташовані островні держави та піддасть ризику затоплення мільйони людей. Проникнення солоної води негативно вплине на низько розташовані сільськогосподарські землі. Вплив вже відчувається у різних регіонах світу, особливо на південно-східних тихоокеанських островах та в Південно-Східній Азії.

Погодні катаклізми. Повені, засуха та урагани будуть відбуватися частіше та з більшою руйнівною силою.

Вимирання. Якщо глобальна температура підніметься на два градуси Цельсія, то передбачається, що 30% всіх видів, які живуть на землі, постануть під загрозою вимирання.

Брак продуктів харчування. Із зростанням температури і зміною характеру розподілу кількості опадів, врожай значною мірою зменшиться у таких регіонах як Африка, Близький Схід та Індія.

Брак води. Зміна характеру розподілу кількості опадів приведе до виникнення засухи або повеней. Менша кількість прісної води залишиться доступною.

Захворювання. З підвищенням температури, такі захворювання як малярія, захворювання Західного Ніла, лихоманка денге, річкова сліпота тощо перемістяться до інших територій.

Руйнування уразливих ділянок. Пошкоджені території, наприклад, перетруєні пасовиська, безлісні гірські схили, і еродований орний ґрунт, стануть більш вразливими ніж раніше до змін клімату.

Екологічні біженці. Кліматичні зміни, разом з екологічними проблемами, змусять велику кількість людей мігрувати або шукати притулку від змін, що відбуватимуться у навколишньому середовищі.

До глобальних чинників зміни навколишнього середовища додаються локальні, які за своїм впливом на атмосферу, водні та земельні ресурси можуть бути не менш загрозливими, ніж глобальні.

В Україні станом довкілля та природних ресурсів опікується Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України [298], яке формує та реалізує державну політику у сфері:

- охорони навколишнього природного середовища,
- екологічної та в межах повноважень, передбачених законом, радіаційної, біологічної і генетичної безпеки,
- у сфері рибного господарства та рибної промисловості,
- охорони, використання та відтворення водних біоресурсів,
- регулювання рибальства та безпеки мореплавства суден флоту рибного господарства,
- лісового та мисливського господарств.

Крім того Міністерство забезпечує формування та реалізацію державної політики у сфері:

- розвитку водного господарства та гідротехнічної меліорації земель, управління, використання та відтворення поверхневих водних ресурсів;
- геологічного вивчення та раціонального використання надр;
- управління зоною відчуження і зоною безумовного (обов'язкового) відселення, подолання наслідків Чорнобильської катастрофи, зняття з експлуатації Чорнобильської атомної електростанції та перетворення об'єкта "Укриття" на екологічно безпечну систему, а також здійснення державного

управління у сфері поводження з радіоактивними відходами на стадії їх довгострокового зберігання і захоронення;

- здійснення державного нагляду (контролю) у сфері охорони навколишнього природного середовища, раціонального використання, відтворення і охорони природних ресурсів;

- здійснення державного геологічного контролю, а також у сфері збереження озонового шару, регулювання негативного антропогенного впливу на зміну клімату та адаптації до його змін і виконання вимог Рамкової конвенції ООН про зміну клімату та Кіотського протоколу до неї, Паризької угоди.

Статистичні спостереження за екологічними показниками, в тому числі на території регіонів, проводяться регіональними екологічними підрозділами Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України та Державної служби статистики України.

Внутрішні чинники погіршення стану навколишнього середовища в Україні переважно пов'язані з гірничо-видобувною діяльністю та енергетикою – шахтним видобуванням вугілля, його збагаченням та використанням.

З одного боку, сталий розвиток неможливий без надійної екологічної енергетики, з іншого – деградація природного середовища внаслідок обмеженості природного потенціалу щодо асиміляції забруднень не може бути платою за таку енергетику і розвиток.

1.3 Вплив на довкілля техногенних вугільних об'єктів

Викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря стаціонарними джерелами забруднення у Львівській області розподілені дуже нерівномірно, до прикладу, інформацію за 2019 рік подано на рис. 1.6 [153].

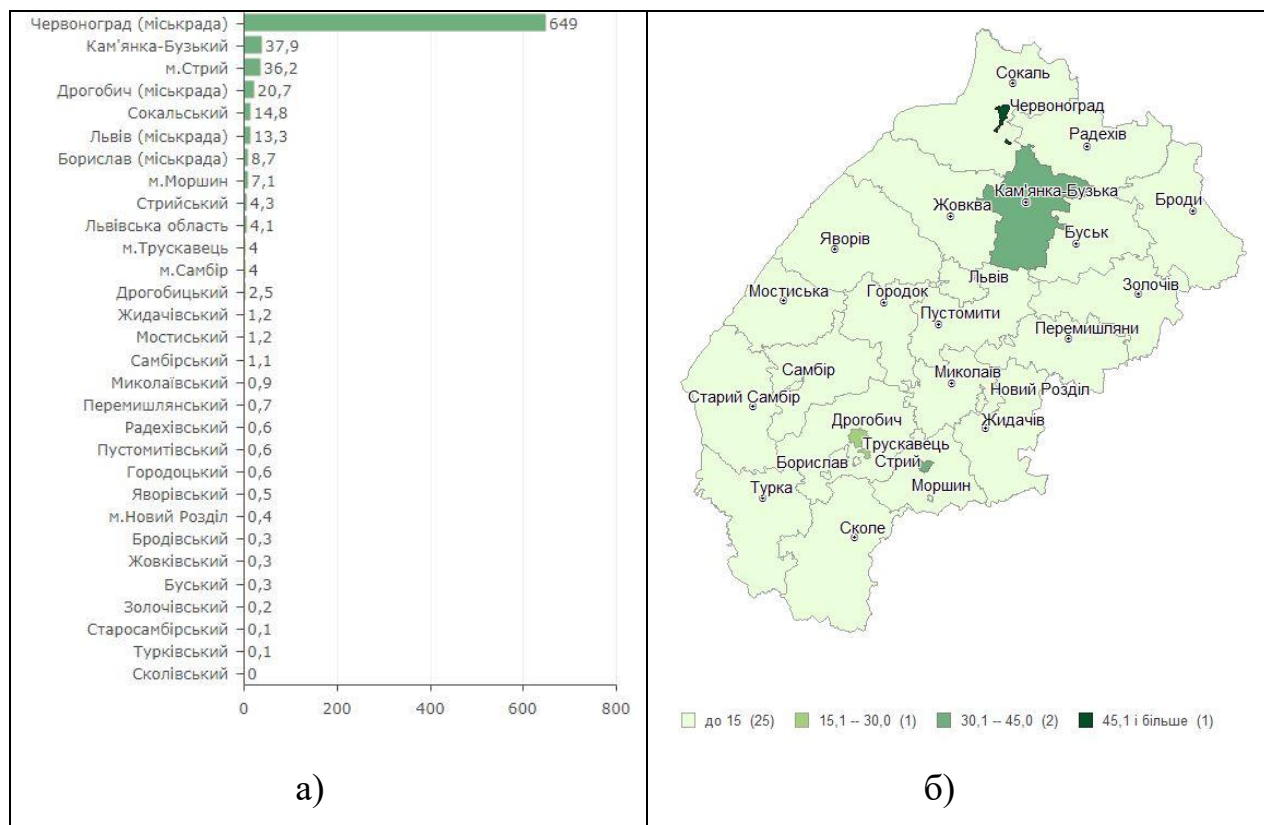


Рисунок 1.6 – Викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря стаціонарними джерелами у Львівській області у 2019 році, т/ кв. км: а) – діаграма абсолютних значень, б) – розподіл за територіями районів [153]

Найбільшими викиди були у м. Червонограді та Кам'янка-Бузькому районі, причому рівень забруднення м. Червонограда майже у 20 разів перевищував середній по області. Підвищений рівень забруднень спостерігається на промислових територіях і ділянках, де розташовані крупні енергетичні об'єкти – місця видобування і збагачення вугілля, теплові електростанції тощо. Встановлені закономірності розподілу викидів забруднюючих речовин у Львівській області є характерними і для інших регіонів України. Значне забруднення повітря відбувається від загазованості метаном у процесі вуглевидобутку (таблиця 1.1, [94,184,185]).

Частка Сокальського району та м. Червонограда у сумарних викидах забруднюючих речовин в атмосферне повітря від стаціонарних джерел забруднення у Львівській області складає 34-36%, а за викидами метану – 73–82 %.

Таблиця 1.1 – Динаміка викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря від стаціонарних джерел забруднення у Львівській обл., Сокальському районі та м. Червонограді [94]

Територія	Рік		
	2016	2017	2018
Викиди забруднюючих речовин – усього, тис.т			
Львівська область	103,106	109,107	106,742
м. Червоноград (включаючи м Соснівка і с.м.т. Гірник)	11,849	13,326	13,958
Сокальський район (окрім м. Червоноград)	23,476	24,005	24,012
у т. ч. викиди оксиду вуглецю, тис. т			
Львівська область	6,670	5,394	5,335
м. Червоноград (включаючи м Соснівка і смт. Гірник)	0,141	0,104	0,074
Сокальський район (окрім м. Червоноград)	0,290	0,395	0,452
у т. ч. викиди метану, тис. т			
Львівська область	43,185	43,205	48,529
м. Червоноград (включаючи м Соснівка і смт. Гірник)	11,310	12,726	13,419
Сокальський район (окрім м. Червоноград)	22,037	22,506	22,224

У розрахунку на 1 км² площі щорічні викиди метану у повітря по Львівській області складають 1,98–2,2 т/км², а по м. Червонограду – 540–640 т/км². Тому розроблення методів утилізації метановмісних сумішей залишається особливо актуальною.

Одним з ефективних заходів для зменшення забруднення повітря (і одночасно раціонального використання паливно-енергетичних ресурсів) є залучення до паливного балансу потенціалу так званого залишкового палива, одним з яких можна розглядати метано-повітряну суміш з концентрацією метану 30 % і більше, що отримується при дегазації вугільних шахт і вугільних пластів [194].

Екологічні ризики та вплив на довкілля техногенних вугільних об'єктів (шахт, породних відвалів-териконів, відходів вуглезагачення тощо) розглянемо на прикладі Червоноградського гірничопромислового району (далі – ЧГПР), який є найбільшим вугільним комплексом у Львівській області.

Видобуток вугілля проводиться шахтами ДП «Львіввугілля» та ПАТ шахта «Надія». Серед діючих шахт ЧГПР найбільші балансові запаси вугілля на 01.01.2019 р. мають шахта Степова – 89,7 млн. т та шахта Червоноградська – 63,0 млн. т. Шахти «Зарічна» (у процесі закриття) та «Надія» (працююча) практично вичерпали запаси вугілля (рис.1.7, за даними [215]).

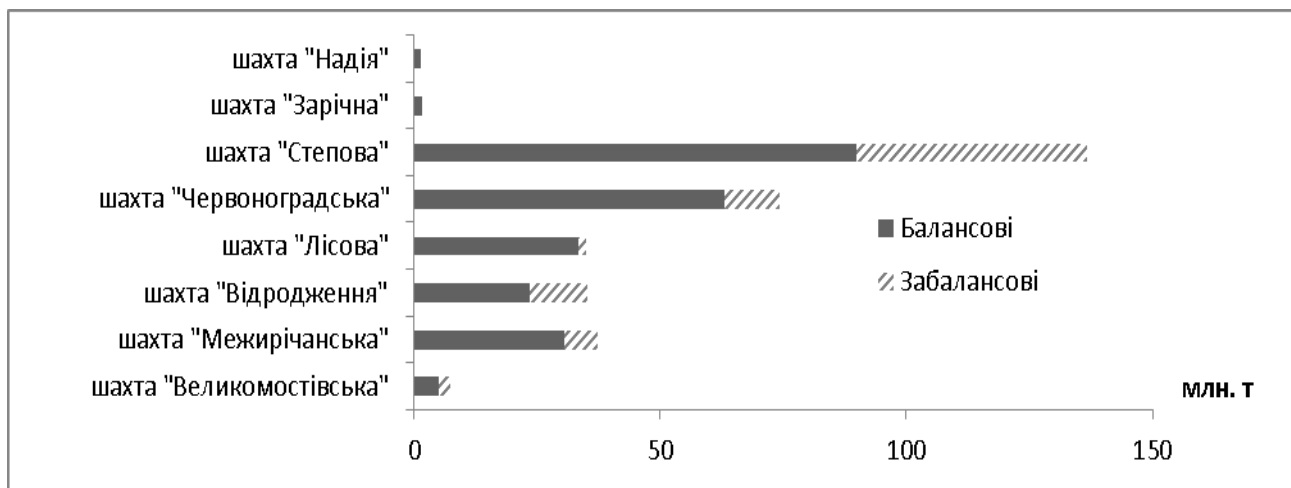


Рисунок 1.7 – Запаси кам'яного вугілля шахт ЧГПР, млн. т. [215]

Забалансові запаси діючих шахт складають 80,4 млн. т. Сумарний видобуток вугілля у ЧГПР по роках становив: 2017 р. – 1,54 млн. т., 2018 р. – 1,57 млн. т. (таблиця 1.2, [297]). 90% вугілля видобувається 6-ма шахтами ДП «Львіввугілля», видобуток вугілля ПАТ шахта «Надія» зменшився з 202,5 тис. т у 2017 р. до 159,9 тис.т у 2018 р.

Середня зольність видобутого у 2018 р. вугілля на шахтах ДП «Львіввугілля» становила 39,4 %, зольність вугілля шахти «Надія» – 30,5 %. Вугілля трьох шахт – Червоноградської, Великомоствівської та Межирічанської має зольність понад 45% (найвища допустима межа зольності рядового вугілля і шламів збагачення, що встановлена для умов спалення у пилоподібному стані). Якіснішим є вугілля шахт Степова та Лісова (зольність менша 30%).

На території ЧГПР єдиним вуглезбагачувальним підприємством є ПАТ «Львівська вугільна компанія» – колишня центральна збагачувальна фабрика «Червоноградська» (ЦЗФ), яка введена в дію у 1979 р.

Таблиця 1.2 – Видобуток та зольність вугілля на шахтах ЧГПР (за [297])

Назва шахти	Видобуток, млн. т		Зольність, %	
	2017 рік	2018 рік	2017 рік	2018 рік
«Великомостівська»	255,014	278,837	45,0	49,9
«Межирічанська»	183,106	166,852	47,5	46,7
«Відродження»	202,487	137,199	51,3	38,3
«Лісова»	252,350	310,000	25,7	26,3
«Червоноградська»	232,354	221,474	50,4	53,9
«Степова»	217,454	299,260	30,0	28,8
Разом шахти ДП «Львіввугілля»	1 342,765	1 413,622	40,4	39,4
ПАТ шахта «Надія»	202,500	159,900	31,8	30,5

Проектна потужність ЦЗФ становила 9,6 млн. т на рік (найбільша у Європі), що передбачало охоплення збагаченням усього вугілля, яке видобувалося шахтами Львівсько-Волинського вугільного басейну. На сьогодні підприємство переробляє лише 100-150 тис. тонн на місяць. Відповідно собівартість збагачення на ЦЗФ є надто високою, адже фабрика надалі працює на застарілому енергоємному обладнанні.

Характеристика породних відвалів на території ЧГПР

Основні характеристики техногенних вугільних утворень (об'єктів) на території ЧГПР отримано з літературних джерел, відкритих даних державної статистики, Міністерства енергетики та захисту довкілля України, даних ДП «Львіввугілля», Державного інформаційного геологічного фонду України («Геоінформ»), національних та регіональних доповідей про стан навколишнього середовища, екологічних паспортів Львівської області та результатів власного дослідження відповідних проб.

Відвали (терикони) шахт локалізовані або біля їхніх скіпових стволів або на незначній відстані від них. На території ЧГПР маємо 14 породних відвалів шахт: «Червоноградська», «Червоноградська № 1», «Степова», «Лісова», «Відродження», «Великомостівська», «Великомостівська № 3», «Великомостівська № 4», «Зарічна», «Межирічанська», «Візейська», «Надія»,

«Великомостівська № 6», «Бендюзька» та відвал ПАТ «Львівська вугільна компанія».

Відвали займають різну площу – від 9–10 до 29–30 га. Висота відвалів сягає 25–40 м, подекуди 60–62 м. Кут відкосу порід коливається в межах 37–45°, досягаючи в місцях зсувів та ерозії 70–80°. Така крутість схилів зумовлена мінімальним відчуженням орних земель (площ основи) та насипанням порід у вигляді конуса. Загальна площа земельного відводу під терикони складає понад 1 тис. га. У відвалах діючих шахт ЧГПР зосереджено понад 20 млн. м³ відвальних порід (таблиця 1.3). При деяких шахтах існує 2-3 відвали – старші недіючі і діючий. Відвали шахт, сформовані у 50-60-і роки минулого століття, мають хребтоподібну і конусну форми, усі на сьогодні діючі відвали мають плоску форму.

Породний відвал шахти «Візейська». Шахта введена в експлуатацію у 1960 р. і виведена з експлуатації у 2009 р. Терикон (породний відвал) розташований на відстані 250 м північно-східніше від шахти на алювіальних відкладах р. Рати та водно-льодовикових відкладах на позначці 195 м. Площа основи терикона шахти «Візейська» становить 100 тис. м². Висота терикону – понад 60 м. Кут відкосу порід – від 25° до 47°. Наявні практично вертикальні відкоси, складені горілими породами. Обсяг породи в териконі 3,7 млн. м³. Щорічно терикон поповнювали свіжою породою об'ємом близько 40 тис. м³.

Терикон є неоднорідним за будовою, складається з двох взаємопов'язаних частин – західної та східної.

Західна частина терикону складена переважно горілими породами у формі усіченого конуса, східна – негорілими, сформованими у плоский відвал. Окремі частини терикону складені різними за складом, звітрілістю і ступенем горілості породами. На схилах терикон частково рекультивований шляхом насипання шару піску та суглинків товщиною 0,5–0,7 м, який заріс травою. Із східного боку відбулось нарощування терикону у довжину та з'єднання його із відвалом ЦЗФ «Червоноградська». Порода відвалу уламково-зерниста здебільшого чорного, червоного та сірого кольорів.

Таблиця 1.3 – Характеристика териконів шахт ЧГПР [125]

Назва шахти (роки будівництва)	Проектна потужність шахти, тис т/рік/ Виробнича потужність на 01/01/2018, тис. т/рік	№ відвалу (терикону)	Роки утворення	Обсяг породи у відвалі, тис. м ³			Параметри терикону	
				Загальний	у т.ч.		Форма	Кут нахилу у зоні відсіпки, градусів
					Негоріла	Перегоріла		
Великомостівська (1952-1958)	450/ 300	1	1960- 1961	3,6	-	3,6	хреб- товий	30-60
		2	1960- 1979	477,9	-	477,9	кону- сний	40-42
		3	1979-	90,3	90,3	-	плос- кий	28-36
Бендюська (1953-1957)	550/-	1	1955- 2005	332	166	166	кону- сний	40-42
Межирічанська (1954-1959).	750/ 300	1	1958-	2052	1552	500	плос- кий	30-35
Відродження (1955-1961)	750/ 350	1	1961- 1962	1100		1100	кону- сний	50-80
		2	1976-	2699	2699		плос- кий	29-32
Лісова (1955-1963)	600/ 250	1	1956- 1979	834		834	кону- сний	30
		2	1959- 1979	600		609	кону- сний	30
		3	1979-	659,5	659,5		плос- кий	35
Зарічна (1956-1970)	800/ -	1	1970- 2015	3685	2685	1000	плос- кий	29
Візейська (1955-1960)	800/-	1	1960- 2009	3713	1313	2400	плос- кий	37
Степова (1964-1978)	2400/ 500	1	1964-	3053,4	3053,4		плос- кий	37
Червоноградська (1956-1971)	900/ 500	1	1972-	4132,1	4132,1		плос- кий	37

Мінеральний компонент відкладів утворений сумішшю метаморфізованих піщаних та глинистих мінералів. Гранулометричний склад

приповерхневого шару субстрату представлений переважно брилами та гравієм (до 75 % від загальної маси) [233].

Породний відвал шахти «Зарічна». Розташований в межах шахтного поля. Роки утворення відвалу – 1970-2015. Висота відвалу – 41 м. Загальний обсяг породи у відвалі майже 3,7 млн. м³. Шахтні відвали складені аргілітами (60–65 %), алевролітами (20–25 %), пісковиками (10 %), вугільними сланцями, кам'яним вугіллям і піритами (до 2 %). Порода сформована кусково-зернистими утвореннями, розмір уламків якої не перевищує 150–200 мм. Частина терикону – горілі породи [209].

Породний відвал шахти «Червоноградська». Діючий плоский породний відвал (терикон) знаходиться на прилеглий до промплощадки шахти території на відстані 700 м від породного бункера техкомплексу шахти в західному, південно-західному напрямку, ніколи не горів, висотою 35 м, площа земельного відводу під породний відвал 93,6 га, площа основи – 23,3 тис. м². Порода на відвал доставляється за допомогою стрічкового конвеєра та автомобільним транспортом.

Рельєф відсипаної породи по площі земельного відводу під терикон має складний характер. По східному контуру відводу хребтовидний відвал сплановано у вигляді зрізаної піраміди, з півдня і заходу до цієї фігури прилягають відвали у вигляді зрізаних конусів. Ця частина породного відвалу покрита трав'яним дерном і подекуди деревовидним чагарником. Маса породи в цих відвалах перегоріла. Кут схилів цих відвалів складає 37°–40°. Із заходу до цих фігур прилягає робоча площа плоского відвалу, висота відсипки шарів плоского відвалу від 7 до 14 м. Породний відвал шахти «Червоноградська» є найбільшим териконом у ЧГПР – об'єм нагромадженої породи у відвалі – 4,1 млн. м³. [294].

Породний відвал шахти «Надія» розташований на околиці міста Соснівки на флювіогляціальних пісках, частково на алювіальних відкладах р. Західний Буг. і експлуатується із 1962 р. Його висота становить 42 м, площа основи – 12 га. По обидва боки відвал оточений деревною рослинністю, з інших –

дачними ділянками. На верхній його частині наявні насипи, пониження та ділянки самозаростання. Відвал утворюють перегорілі та неперегорілі породи, на спечених шматках яких трапляються сірчаноокислі зони. На його бічних поверхнях наявна лінійна ерозія. Місцями схили терикону є досить стрімкими й обривчастими та утворюють вертикальні стінки. Із південно-східної сторони вершини відвалу та його західної частини відбувається інтенсивне відсіпання шахтної породи, внаслідок чого рельєф терикона ще більше ускладнюється. На відвалі спостерігаються місця самозаймання, зокрема на його вершині. З метою попередження більш масштабного поширення процесів горіння відвалу на такі ділянки нанесено шар ґрунтосуміші з піску та глини. [183].

Породний відвал шахти «Межирічанська». Шахта «Межирічанська» працює з 1959 р. Приблизно половина запасів вугілля вичерпана. Її виробнича потужність становить 0,3 млн. т вугілля в рік. Терикон, розташований на відстані 100 м на захід від шахти на алювіальних відкладах р. Рати. Терикон є штучним нагромадженням порід ізометрично-витагнутої форми в плані і призматичної – у вертикальному перерізі. Площа основи терикону становить 28,2га, висота сягає 12–28 м. Кут відкосу порід – 30–35°. У териконі нагромаджено 4,1 млн. т породи. Річний обсяг закладання породи – 40–50 тис. м³. Терикон складається із двох взаємопов'язаних частин – західної і східної. Він неоднорідний за будовою. На поверхні терикону переважають негорілі породи. На схилах він частково рекультивований шляхом насипання шару піску та суглинків товщиною 0,5–0,7 м, який заріс травною. Породи представлені аргілітами (78 %), алевролітами (14 %), пісковиками (6 %) та вугіллям (2 %). Атмосферні опади з терикону потрапляють безпосередньо в річку [232].

У 2018 р. було відібрано проби і проведено технічний аналіз породи терикону шахти «Межирічанська» з метою встановлення їх придатності для термохімічної переробки. Відбір проб згідно стандартних методик проводився у трьох місцях – безпосередньо після конвеєра, на під'їзді до відвалу і з тіла

терикону. В лабораторії технічного аналізу визначалися показники зольності, виходу летких речовин, вмісту вологи і сірки (таблиця 1.4, [125]).

Таблиця 1.4 – Результати технічного аналізу проб породи терикону шахти «Межирічанська», % від маси [125]

Місце відбору проби	Зольність, Aa	Леткі, Va	Вологість, Wa	Сірка, Sta
Безпосередньо з терикону	82,87	11,78	1,68	4,07
На під'їзді до відвалу	82,34	11,98	1,91	4,85
Подрібнена порода після конвеєра	80,20	12,59	2,12	1,60

Породний відвал ЦЗФ “Червоноградська”. Відвал гравітаційних відходів Червоноградської ЦЗФ є найбільшим за площею (76 га) та висотою (понад 60 м), складається із 5 ярусів, які відділяються терасами. Навколо відвалу проведена дренажна канава, глибина та ширина якої більша, ніж 1 м. У ньому заскладовано понад 70 млн. т відходів вуглезбагачення фракції 0,5–150 мм з зольністю 78,4–79,3 % і вмістом сірки 3,1 %. Гравітаційні відходи вуглезбагачення – це аргіліти (54–97 %), алевроліти (17–28%), пісковики (2,0–20,7%), вугілля (до 17 %). Найбільша кількість вугілля (20 ÷ 30 %) знаходиться у відходах флотації. У відходах гравітаційного збагачення класу 1 ÷ 13 мм кількість вугілля може досягати 15 %, а у відходах класу 13 ÷ 150 мм – 4 ÷ 7 %. Велика площа відвалу і наявність схилів з нахилом понад 45 % обумовлюють великі об’єми водних стоків, з якими потрапляють в навколишні території ряд токсичних сполук [294].

Особливістю териконів є їх здатність до самозагорання. Горіння призводить до радикальної зміни фазового складу гірських порід терикону. Згідно з результатами аналізів підтериконної води, виконаних відомчою лабораторією ДП «Львіввугілля», для шахти «Візейська» рН становить до 4,1, вміст сульфатів – до 1018 мг/л, Mn – 5,24 мг/л; для шахти «Межирічанська» рН

становить до 3,8, вміст сульфатів – до 2100 мг/л, Mn – 9,2мг/л; для шахти «Великомостівська» вміст сульфатів – до 1461 мг/л, Mn – 4,19 мг/л; для шахти «Відродження» рН становить – 3,4, вміст сульфатів – до 1900 мг/л, Mn – 9 мг/л, алюміній – 1,21 мг/л; для шахти «Лісова» рН становить 3,2, вміст сульфатів – 3300 мг/л, Mn – 9,05 мг/л. Це свідчить про термохімічне вилуговування і самонагрів териконів. Згідно з матеріалами температурних зйомок, встановлено факти самозаймання та самонагріву шахтної породи.

Внаслідок виймання пустих порід при проведенні гірничих розробок до породних відвалів потрапляє частина вугілля. У відходах вуглевидобутку вміст вугілля коливається від 0 до 10 %. Середній склад відвальної маси териконів, %: аргіліти – 66–75, алевроліти – 15–25, пісковики – 5–15, вугілля й вуглисті породи – 1–10. Зольність відвального вугілля досягає 85–88 %, вміст сірки – 2,5–3,0 %, вологість – 3–5 %.

У складі териконів шахт 39 % маси порід – перегорілі породи зі зміненими структурно-текстурними особливостями, бурувато-червоного кольору різноманітних відтінків, що свідчить про складні літологічні і петрографічні перетворення, які відбувалися в процесі термального “метаморфізму”. Негорілі породи териконів становлять 61 % маси, для них характерний природний чорно-сірий колір. Здебільшого породи териконів – це породи, які перебували в природному контакті з вугільним пластом, тобто це породи покрівлі, підшви або внутрішньо-пластові прошарки, що є зонами найсприятливішої сорбції мікроелементів, де їхнє збагачення досягає двох-трьох і більше фонових рівнів. Важливо також те, що в териконах переважають аргіліти, глиниста складова яких концентрувала у собі в процесі діагенезу та катагенезу такі елементи, як Li, V, B, P, Zn, Pb, Bi, Co та ін. Окрім вугілля у відвалах міститься низка цінних рідкоземельних металів (германій, скандій, галій, ітрій та ін.), вміст яких може перевищувати їх кларки у земній корі [183]. Тому відвали порід вуглевидобутку слід розглядати як джерело енергетичної та цінної мінеральної сировини.

Особливістю еколого-економічної оцінки техногенних родовищ є те, що така оцінка має враховувати можливість комплексного використання усіх домішок у відвальних породах та їх вплив на вартість товарної продукції, виробленої із порід терикону; вплив екологічних наслідків утилізації техногенних родовищ; пріоритетність на етапі прийняття рішення про доцільність видобування корисних копалин із порід вугільного терикону.

Концепція промислової розробки породних відвалів повинна ґрунтуватись на двох складових: вилученні цінних корисних компонентів та утилізації або використанні їх у якості вторинних ресурсів для різних галузей економіки.

Для планування стратегії промислового освоєння породних відвалів потрібно виділити першочергові об'єкти, що характеризуються інвестиційною привабливістю. Для оцінки пріоритетності розробки териконів пропонується використовувати метод інтегральної оцінки на основі наступних параметрів:

- обсяг запасів гірських порід. Показник, що характеризує вартість запасів цінних ресурсів у відвалі. Пріоритет надається найбільшій цінності;

- вміст вугілля. Основний показник, що визначає рентабельність розробки відвалів. Пріоритет надається найбільшому вмісту;

- наявність ліній поставок. Пріоритет віддається наявності ліній поставок;

- наявність транспортних вузлів. Пріоритет надається транспортному вузлу;

- форма відвалу. Враховується відношенням параметрів H / S (H – висота відвалу, м; S – площа, яку займає відвал, m^2). Пріоритет надається найменшому значенню;

- вологість породи. Пріоритет надається найменшому значенню;

- вміст сірки, оскільки це призводить до зниження якості вугілля та забруднення атмосфери при його спалюванні. Пріоритет надається найменшому значенню;

- близькість до населених пунктів. Показник, що впливає на витрати цінного ресурсу, видобутого з відвалу, транспортування. Пріоритет надається найменшому значенню.

На основі методу інтегральної оцінки складається пріоритетний ряд першочергового та встановлюється послідовність наступного розроблення породних відвалів [322].

На основі оцінки токсичності вугільного відвалу [157] розглянуто безпечність використання породи відвалів шахт ЧГПР у різних галузях.

Для кількісної оцінки токсичності терикону застосовується ранжування хімічних елементів терикону за ступенем токсичності для різних напрямків використання (найбільш токсичним присвоюється ранг – «-10», мало токсичним – ранг «-1», нейтральні – «0», нетоксичні – ранг «+1») та розраховується інтегральний індекс екологічного навантаження терикону на довкілля як сума добутоків рангу токсичності кожного елемента на перевищення вмісту цього елемента у териконі над кларковим числом. Придатним для даної галузі вважається відвал з невід’ємним значенням інтегрального індексу.

На основі розрахованого інтегрального індексу екологічного навантаження для териконів шахт «Візейська» та «Червоноградська» (таблиця 1.5) зроблено висновок, що оптимальною галуззю використання породи відвалів шахти «Візейська» є металургійна промисловість, а для териконів шахти «Червоноградська» – промислово-цивільне будівництво, металургія та хімічна промисловість. Для використання в інших галузях необхідно зробити попереднє вилучення токсичних компонентів, поки інтегральний індекс не стане невід’ємним.

Основні напрямки поводження з породами териконів (відвалів):

- вилучення цінних компонентів (вугілля, глинозем, залізо, рідкоземельні метали);

- використання вуглевмісних порід як додаткову енергетичну сировину (високозольне паливо, газифікація, утилізація тепла відвалу);

- використання породи як баластного шару при будівництві доріг;

Таблиця 1.5 – Значення інтегрального індексу екологічного навантаження териконів шахт «Візейська» та «Червоноградська» для галузей використання породи териконів [157]

Шахта \ Галузь	Галузь					
	Сільське господарство	Цивільне будівництво	Автомобільне будівництво	Металургія	Хімічна промисловість	Кераміка
«Візейська»	-96,4	-84,1	-96,4	6,4	-29,8	-94,8
«Межирічанська»	-148,8	97,37	-148,76	114,64	109,244	-144,13

- використання в якості закладного матеріалу;

- використання як заповнювача в бетонах, будівельних розчинах, кераміці.

Концепція розробки техногенних вугільних утворень повинна базуватися на повній, а не частковій утилізації об'єкта (без подальшого повторного складування порід), що є основною умовою екологічних програм у розвинених країнах.

В цей час найбільш поширеним методом боротьби з шкідливим впливом відвалів на навколишнє середовище є їх рекультивация. Однак даний метод з економічної точки зору є досить витратним. Терикони доцільніше розглядати як джерело цінної сировини, що може приносити дохід.

В останні роки, особливо в контексті зміни клімату та підвищення глобальної температури, стає необхідним запобігання емісії шахтного метану, який у 20 разів більше сприяє посиленню "парникового ефекту", ніж вуглекислий газ. Створення та впровадження промислових комплексів з вилучення та використання шахтного метану є важливим для вугільної галузі країни.

Вилучення метану здійснюється у процесі дегазації вугільних пластів та пропластів, чим досягаються три позитивні наслідки зменшення вмісту метану у породах створює безпечніші умови видобування вугілля; зменшуються

техногенні викиди метану у повітря; економіка отримує висококалорійне паливо [193].

Висновки до розділу 1

1. Досліджено цілі сталого розвитку України щодо енергетики, управління ресурсами та змін навколишнього природного середовища. Показано, що екологічна безпека у галузі енергетики є необхідною умовою для досягнення сталого соціально-економічного розвитку країни загалом. Відмічено важливість підсилення та поглиблення трансформаційних процесів сталого розвитку в економічному, соціальному та екологічному напрямках.

2. Проаналізовано чинники змін навколишнього природного середовища в Україні. Показано накладання зовнішніх та внутрішніх чинників погіршення екологічних показників. Встановлено, що внутрішні чинники погіршення стану навколишнього середовища в Україні переважно пов'язані з гірничо-видобувною діяльністю та енергетикою – шахтним видобуванням вугілля, його збагаченням та використанням.

3. Вперше досліджено та систематизовано екологічні ризики та вплив на довкілля вугільних техногенних об'єктів – шахт, породних відвалів-териконів, відходів вуглезагачення (на прикладі Червоноградського гірничопромислового району Львівської області). Встановлено, що найбільший негативний вплив на довкілля спричиняють емісія шахтного метану, відвали шахтної породи – терикони та відходи вуглевидобутку.

Таким чином, у **першому розділі роботи**: вперше проведено аналіз цілей сталого розвитку України у сфері енергетики, управління ресурсами та змін навколишнього природного середовища і встановлено, що підвищення рівня екологічної безпеки є необхідною складовою енергетичної трансформації країни; вперше систематизовано та досліджено екологічні ризики та вплив на довкілля вугільних техногенних об'єктів на прикладі Червоноградського гірничопромислового району Львівської області та виявлено, що найбільший

негативний вплив на довкілля спричиняють емісія шахтного метану, відвали шахтної породи – терикони та відходи вуглезбагачення;

Основні наукові результати розділу опубліковані автором у працях: [102, 106, 108, 125, 130, 132, 140, 165, 317, 324-327, 376, 396].

РОЗДІЛ 2

НЕКОНДИЦІЙНА ВУГЛЕЦЕВМІСНА СИРОВИНА ТА СПОСОБИ ЇЇ
ТЕРМОХІМІЧНОГО ПЕРЕРОБЛЕННЯ

2.1 Енергетичні ресурси та некондиційна вуглецевмісна сировина

Останні десятиліття характеризуються зростанням виробництва енергії та, відповідно, збільшенням споживання первинних енергоносіїв, які необхідні для її отримання, що призводить до вичерпання традиційних джерел енергії. Ще у 1975 р. Е. Уолтерс (E.Walters) [83] показав, що рівень національного доходу є практично пропорційним до споживання енергії, причому, насамперед, використовуються найдоступніші і технологічно вигідніші джерела енергії. Соціально-економічний розвиток потребує енергоресурсів.

Структура та споживання енергетичних ресурсів у світі

За даними Statistical Review of World Energy 2020 споживання палива у світі у 2019 році склало 14,01 млрд т н.е. чи 19,85 млрд т у. п., у структурі споживання 33,1% припадає на нафту, 24,2% - газ, 27% – вугілля, відновлювальні джерела –5%, гідроенергетика –6,4%, атомна енергетика – 4,3%.

Виробництво і прогноз споживання енергетичних ресурсів з 1950 р. по 2050 р. наведено у таблиця 2.1 і на рис. 2.1 [12, 206].

Таблиця 2.1 – Світове виробництво і прогноз споживання енергетичних ресурсів у 1950–2050 рр. у перерахунку на нафтовий еквівалент, млрд т [206]

Вид ресурсу	Роки									
	1950	1960	1970	1980	1990	2000	2010	2020	2025	2050
Вугілля і лігніт	1,1	1,5	1,65	2,02	2,4	3,2	3,8	4,35	4,61	6,5
Нафта і конденсат	0,5	1,1	2,4	3,0	3,2	3,6	3,6	3,55	3,1	2,0
Природний газ	0,2	0,4	0,9	1,28	–	2,2	2,4	2,6	2,6	1,7
АЕС	–	–	–	0,167	0,4	1,0	1,5	2,35	3,0	6,2
ГЕС	0,03	0,06	0,11	0,41	0,6	0,7	1,0	1,2	1,2	1,3
Відновлювані джерела	0,25	0,25	0,3	0,5	0,8	1,0	1,4	2,2	2,9	7,5
Всього	2,08	3,31	5,36	7,38	9,2	11,7	13,7	16,25	17,41	25,2

Порівнюючи фактичні дані і прогнози (таблиця 2.1) бачимо, що сумарне фактичне споживання енергії незначно відрізняється від прогнозованого тридцять років тому, однак фактична структура споживання змінилася у бік збільшення використання нафти і газу та зменшення частки атомної енергії, гідроенергії та енергії відновлювальних джерел. Частка вугілля у світовому споживанні відповідає прогнозованому.

Враховуючи наведену вище статистику та прогнози, у найближчі роки слід очікувати збільшення споживання традиційних джерел енергії, особливо для потреб транспорту та одержання хімічної продукції, що призведе до подальшого зростання споживання технологічно найвигіднішої і донедавна найдешевшої сировини – нафти. Яскравим прикладом цього є перехід у 1930–1940 рр. хімічної промисловості – виробництво полімерів, синтетичного каучуку, волокон, добрив, а також частково металургії з вугільної сировини на нафту і газ. У 1975 р. вже 75% енергії, що споживалась у США, було одержано завдяки використанню нафти і газу. У 1980 р. щоденне споживання енергії у США та Канаді становило у перерахунку на нафту приблизно 40 барелів на 1 людину.

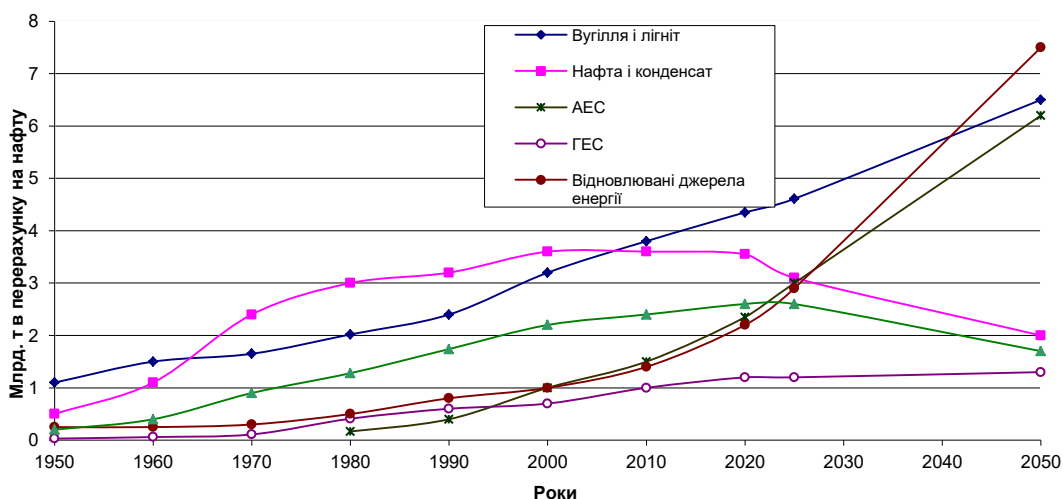


Рис. 2.1 – Світове виробництво енергоресурсів у 1950–2050 рр. [206]

Зростання споживання нафти і вичерпання її запасів призводять до стрімкого зростання цін на неї. У 70-х роках ХХ ст. середня ціна бареля нафти країн ОПЕК становила 12,7 \$, на початку ХХІ ст. ціна виросла до 140\$ за барель, одночасно збільшувалися і ціни на природний газ.

Враховуючи збільшення споживання первинних енергоресурсів щороку на 3–4%, нафти, газу і вугілля, які забезпечують близько 80% енергетичних потреб у світі, вистачить ненадовго [320]. Зауважимо, що при видобуванні викопних енергоресурсів в залежності від геолого-технологічних та економічних умов спостерігається різний відсоток їх вилучення. Для нафти це переважно 25–30%, газу – 30–35%, вугілля 20–25%. Те, що на сьогодні залишається в надрах, є некондиційним в геологічному, технологічному та економічному сенсі і по мірі розвитку науки і технологій видобування та перероблення може бути використано в майбутньому.

Світові запаси вугілля порівняно з нафтою (і газом) є незрівнянно більшими, за прогнозами вони можуть забезпечити потреби людства щонайменше на 200–250 років, у той час як нафти вистачить на 30–40, а газу – на 50–60 років, (таблиця 2.2, [415,493]).

Таблиця 2.2 – Світові запаси викопного палива (млрд т у. п.)

Вид палива	Доведені	Прогнозовані	Економічно доцільні
Нафта і конденсат	127–161	289–319	101–114
Нафта сланцева	28–66	450–720	16
Нафта бітумних порід	58–127	167–450	4–30
Газ природний	90–108	220–280	80
Всього вуглеводнів	303–462	1126–1769	201–240
Вугілля	660–1410	4840–8590	640–687
Всього	963–1872	5966–10359	841–917

За песимістичною оцінкою до 2030 р. у світі буде видобуто ресурси нафти, а до 2050 р. очікується вичерпання природного газу, в той же час запасів вугілля вистачить ще на 100–150 років [246]. За іншими прогнозами [186] при сучасному рівні споживання енергії у світі викопних палив вистачить: нафти – на 40, природного газу – на 65, а вугілля – на 250 років.

Хоча у різних авторів різняться оцінки світових запасів нафти і газу та часу їх ефективного видобування, однак загальним в оцінках є попередження про швидке (кілька десятиліть) їх вичерпання [113, 126, 320].

З огляду на ці процеси перероблення вугілля, особливо некондиційного низькоякісного, в енергетичні гази та хімічну сировину набуває вагомого

значення. За термінологією К. Уілсона, вугілля виступає як “міст у майбутнє” світової цивілізації [441].

Однак, коли вугілля активно використовується в тепловій та електричній енергетиці, то його застосування в побуті, а особливо на транспорті, незручне або взагалі неможливе, а у хімічній технології – утруднене і економічно менш вигідне.

Крім того, не варто забувати про значні проблеми вугільної промисловості, пов'язані зі зростанням шахтного видобутку вугілля, його збагаченням, перевезенням, а також про екологічно шкідливі сполуки (оксиди сірки і азоту), які утворюються під час спалювання вугілля, та інші екологічні ризики для довкілля.

Отже, викопне тверде вуглецевмісне паливо зберігає визначальну частку у світовій економіці, а його видобування та використання потребує екологічної модернізації.

Структура та споживання енергетичних ресурсів в Україні

Україна належить до енергодефіцитних країн, оскільки покриває свої потреби у паливі та енергії з власних джерел лише на 53%). Імпорт нафти, нафтопродуктів і газу складає близько 80% [351, 216]. Власний видобуток палив становить у середньому на рік: нафти ~ 3 млн т, газу ~ 20 млрд м³, вугілля ~ 30 млн т. У 2019 р. 32% спожитої первинної енергії в Україні припадало на вугілля [74, 216].

Україна має значні запаси (до 40 млрд т) [189, 190, 304, 448] некондиційного вугілля у малопотужних та високозольних пластах, “соленого” вугілля тощо, які в перспективі доцільно розробляти, наприклад способом підземної газифікації (ПГВ) і які варто включити до загального балансу енергетичної сировини.

Енергетичною стратегією України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність», яка затверджена розпорядженням Кабінету Міністрів України від 18 серпня 2017 р. № 605-р [187]. окреслено стратегічні орієнтири розвитку паливно-енергетичного

комплексу України на період до 2035 року, серед яких пріоритетним завданням визначено розширення мінерально-сировинної бази з метою нарощування видобутку вуглеводнів для забезпечення енергетичної незалежності держави, збільшення виробництва енергії з поновлювальних джерел та підвищення енергоефективності господарського комплексу країни.

Найкращою сировиною для хімічної промисловості є газоподібні та рідкі вуглеводні. Завдяки хімічній активності та транспортабельності значення вуглеводневих ресурсів буде зростати. Процеси отримання з вугілля (кондиційного і некондиційного) рідкого або газоподібного палива та хімічних продуктів привертають все більшу увагу, оскільки при дотриманні високих стандартів екологічної безпеки можуть покращити забезпечення енергоносіями та сировиною транспорт, побут та промисловість.

Запаси вугілля України дозволяють повністю задовільнити свої потреби у твердому паливі. Вугілля України представлене всією гамою марок, літотипів – від бурого і кам'яного до викометаморфізованих антрацитів.

Основні запаси кам'яного вугілля зосереджені в Донецькому і Львівсько-Волинському басейнах, а також у Дніпровсько-Донецькій западині, а бурого – у Дніпровському басейні. Загальний обсяг доведених запасів в Україні на кінець 2019 року становить 34375 млн т.(3,2% світових). За даними Міністерства енергетики України видобуток вугілля в Україні у 2019 р. склав 31,22 млн т, з якого 6,32 млн т коксівного, 24,9 млн т енергетичного. За 2019 рік вугледобувними підприємствами України видобуто вугілля на 2 062,0 тис. тон (або на 6,2%) менше порівняно з 2018 р., у тому числі видобуток енергетичного вугілля зменшився на 2 575,9 тис. тонн (або на 9,4%), коксівного вугілля – збільшився на 513,9 тис. тонн (або на 8,8%) [216].

Зараз в Україні лише 52% споживання вугілля забезпечується вугіллям власного видобутку(рис.2.2).

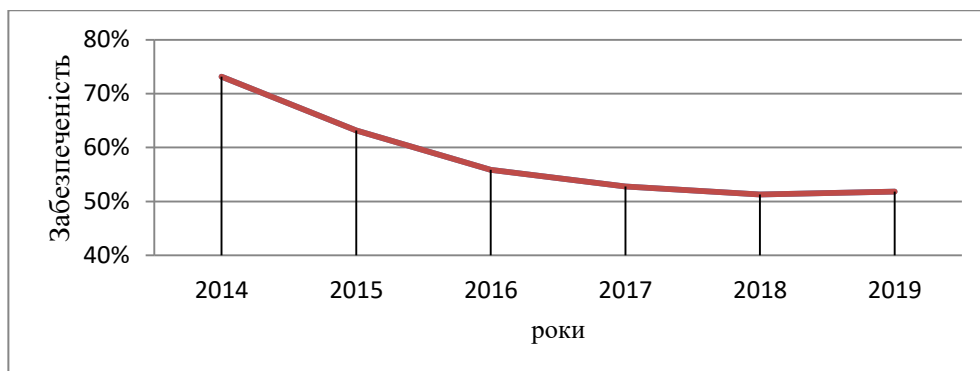


Рисунок 2.2 – Динаміка забезпеченості споживання в Україні вугіллям власного видобування, %

Основний вуглевидобувний район України розташований на території Луганської, Донецької, Дніпропетровської та Харківської областей, займає площу близько 50 тис. км². Ресурси кам'яного вугілля в басейні складають 101,9 млрд т (93% ресурсів кам'яного вугілля України), з них балансові запаси складають 52,09 млрд т (92,3% таких запасів по Україні). За даними [192,484] середня глибина розроблення пластів складає 720 м, а максимальна – 1400 м. Більшість вугільних пластів, які розробляються, мають потужність близько 1 м.

Львівсько-Волинський басейн розташований у межах Львівської та Волинської областей. Загальна площа басейну близько 10 тис. км², площа з промисловими запасами – 2 тис. км². Ресурси кам'яного вугілля басейну складають ~ 2,7 млрд т (2,6% від ресурсів кам'яного вугілля в Україні), з яких балансових – 1,85 млрд т, а 0,8 млрд т віднесено до забалансових. Запаси вугілля підраховані у межах глибин 330–700 м. Розроблення вугілля ведеться на глибинах 330–550 м, в середньому по басейну – 440 м. У вугленосній товщі басейну виявлено 70–80 пластів і пропластків вугілля, переважна більшість яких належить до категорії тонких і некондиційних [210].

“Солоне” вугілля відрізняється підвищеним вмістом іонів натрію і хлору. Критерієм засоленості прийнято вважати вміст хлору та оксиду натрію понад 0,5% на суху масу вугілля [202]. Запаси “солоного” вугілля в Україні становлять біля 11 млрд т і зосереджені у покладах Донбасу [92, 99, 162, 176, 202, 217, 256, 468], де вугілля з підвищеним вмістом водорозчинних лужних

компонентів і хлору розвідане на родовищах Західного Донбасу [133, 200,201,203,238,254,291, 309,316, 330, 331,339,363,475,478] і в Старобельському районі Північного Донбасу (Богданівське, Петриківське і Старобельське родовища) [227, 228, 314, 437, 438].

Загалом забалансові запаси некондиційного вугілля в Україні становлять від 17,4 [210] до 40 [448] млрд т (з них біля 11 млрд т – “солоне” вугілля), в тому числі у Львівсько-Волинському басейні – 0,8 млрд т, які на даний час практично не використовуються. Водночас, прогнозні ресурси вуглеводнів в Україні (нафти – 1,0 млрд т, газу – 5,6 трлн. м³) є незначними у порівнянні з потребами [212].

Отже, у перспективі Україна може забезпечувати потреби у паливі і хімічній сировині переважно завдяки запасам вугілля, у тому числі некондиційного.

Шахтний газ - метан

У вугільних пластах і вмісних породах вугільних басейнів України знаходиться значна кількість горючого метану, який суттєво погіршує умови безпеки гірничих робіт на шахтах, а при попаданні в атмосферу забруднює навколишнє середовище. Метан у 24 рази активніше впливає на товщину озонового шару, ніж аналогічна кількість діоксиду вуглецю. В той же час метан вугленосних відкладів можна і необхідно використовувати як паливо.

На думку фахівців, сумарні ресурси метану вугленосної товщі Донбасу і ЛВБ складають від 13 до понад 25,1 трлн. м³ [189, 212, 389]. Вони вважають, що реальні, придатні до вилучення, запаси метану у вугленосних відкладах Донецького та Львівсько-Волинського басейнів становлять 3,0–3,5 трлн. м³.

Інші автори стверджують, що ресурси метану вугільних родовищ можуть складати в Україні загалом більше 300 трлн. м³, в тому числі у Львівсько-Волинському басейні – 24 трлн. м³ [210, 303, 439]. В одній тонні вугілля у пласті може міститися понад 25 м³ метану, а виділення метану на деяких шахтах досягає 77 тис. м³ на добу і більше [210, 439].

Шахтний метан як корисна копалина використовується понад 40 років. На метан вугільних родовищ, як самостійну корисну копалину у світі звернули увагу після нафтової кризи 1973 р. У США ці роботи заохочувалися шляхом знижок у податках і кредитах. У 1998 р. за даними агентства охорони навколишнього середовища США, з вугільних пластів великої потужності з метаноносністю від 8,5 до 19,2 м³/т добуто й утилізовано близько 10 млрд м³ метану, що майже в 12 разів більше, ніж у 1997 р. У США експлуатується понад 5000 свердловин, що добувають газ з вугільних пластів. Очікується, що в найближчі роки видобуток метану з вугільних родовищ становитиме близько 80 млрд м³ [212].

Шахтні методи дегазації (видалення метану) широко застосовуються також в Німеччині (ресурси 3–4 трлн. м³), Англії (1,9–2,8 трлн. м³), Австралії (6,0 трлн. м³) та інших країнах. У Польщі (ресурси 1,6–2,0 трлн. м³), Чехії (1,1–1,5 трлн. м³), Китаї (25–30 трлн. м³) широко ведуться роботи з використання метану як у процесі видобування вугілля в шахтах, так і на розвіданих вугільних родовищах.

В Україні згідно з Національною енергетичною програмою річний видобуток метану вугільних родовищ може сягнути 6–8 млрд м³.

Вуглецевмісні сланці України

Окрім вугілля, як потенційне джерело вуглецевмісної сировини, також можна розглядати карпатські менілітові сланці (КМС) та Болтиські горючі сланці.

Загальні геологічні запаси КМС на площі майже 57 тис. км² (до глибини 200 м) оцінюються більше як 500 млрд т [289]. При середньому вмісті у них горючих компонентів 12 % мас. [189, 190, 235, 285, 288], сумарна кількість палива (вуглецевмісної органічної компоненти) складає орієнтовно 50–60 млрд т. Здавалось би, це величезний ресурс, але використання їх є проблемним з огляду на низьку теплоту згоряння, в середньому всього 4,2–4,3 МДж/кг, високу зольність (понад 85%) та вологість. Тепловий баланс при спалюванні цих сланців приблизно такий: витрати тепла на нагрівання золи до

850–900 °С становить 1900 кДж/кг, втрати тепла з димгазами – 220 кДж/кг, корисне тепло – близько 2300 кДж/кг [56], що у 11–13 разів менше, ніж тепловиділення від згоряння 1 кг кам'яного вугілля.

З огляду на дефіцит традиційних видів палива в Україні, виникла пропозиція використовувати КМС як резервне енергетичне викопне паливо [456]. Якщо б вдалося без великих затрат і шкоди для екології Карпат добути хоча би 15–20% геологічних запасів органічної сировини, яка розсіяна у цих сланцях, це дало б змогу забезпечити енергетику України значними обсягами додаткового палива.

Болтиське родовище горючих сланців розташоване у північній частині Кіровоградської області. Прогнозні ресурси цих сланців при мінімальній теплоті згоряння 8,4 МДж/кг сягають 38 млрд т [57]. Їх основні характеристики: зольність – 63–68%, робоча вологість – 3,2–3,4%, вихід смол – 12–15%, вміст сірки – 1,5–1,6%, густина – 1,3т/м³. Елементний склад горючого сланцю, %: С – 83,46, Н – 11,43, N – 0,89, S – 1,11, О – 3,11, С/Н – 7,30. При термічному розкладанні сланцю вихід газу становить 750 м³/т.

Зауважимо, що серед технологічних способів вилучення палива з порід сланців міг би бути також метод їх підземної газифікації на місці залягання.

Альтернативні та відновлювальні джерела енергії

В умовах енергетичної кризи у світі загалом і в Україні зокрема, великого значення набувають нетрадиційні (альтернативні) та відновлювальні джерела енергії (НВДЕ), до яких належать вітрова енергетика, енергія сонця, біогаз, енергія води, геотермальна енергія, біомаса та ін.

Згідно з [154] загальний потенціал ресурсів відновлювальної енергії в Україні становить біля 2210 млрд кВт*год на рік, у тому числі: геотермальна енергія – 1400, біомаса – 610, енергія сонця – 130, вітрова енергія – 65, мала гідроенергетика – 6, в той час як потенціал великої гідроенергетики – 15 млрд кВт * год на рік і практично вичерпаний. Правда, у роботах [479, 480] наводяться дещо інші дані. Проте використання нетрадиційних джерел енергії має низку недоліків. Так, вже освоєна атомна енергетика базується на

обмежених запасах урану, ціна якого постійно зростає. Не варто забувати і про проблему захоронення радіоактивних відходів. Будівництво гідроелектростанцій чи установок, що використовують енергію вітру, океанських припливів-відпливів або геотермальну енергію, залежить від географічного розташування регіонів, і тому може мати лише обмежене застосування. Такі установки пов'язані переважно з втратами значних площ земель (Дніпровський каскад), а сонячні батареї характеризуються відносно низькою ефективністю і можуть застосовуватись за відповідного клімату та значних затрат дорогих матеріалів.

2.2 Огляд способів термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини

Способи використання вугілля як тема дослідження є надзвичайно багатогранною і об'ємною, як в історичному плані, так і в розрізі методів, технологій, технічних рішень, що використовуються в промисловості зараз.

Робота не має на меті проведення докладного аналізу способів використання низькоякісного вугілля а лише висвітлення загальних характеристик на рівні, достатньому для зіставлення за визначальними параметрами з розробленими авторами пропозицій.

Так, способи використання низькоякісного вугілля розглядаються за ознаками спрямованості технологічного процесу на безпосереднє отримання хімічних продуктів, енергії (шляхом прямого спалювання чи спалювання отриманих енергетичних газів) і отримання синтез-газу та рідких вуглеводнів.

Отримання хімічних продуктів та процеси спалювання у даній роботі не розглядаються. Основна увага приділяється аналізу методів газифікації низькоякісного вугілля.

Коротко розглянемо процеси термічного перероблення вугілля, у т.ч. некондиційного низькоякісного, при яких отримують гази для певного використання.

Вперше газ з вугілля був використаний для освітлення будинків та міських вулиць, що було впроваджено в Англії ще у 18 ст., а потім розповсюдилось на країни Європи і США.

Отримання синтетичного газу із вугілля розвивається головним чином за трьома напрямками, які реалізовані в промисловому масштабі.

На сьогодні одним з основних способів є піроліз (коксування) вугілля без доступу кисню – перший напрямок, при якому виділяються леткі компоненти та відбувається крекінг летких вуглеводнів.

Великі об'єми газу отримують в доменному процесі (другий напрямок), при якому в результаті взаємодії руди та коксу в присутності повітря утворюється оксид вуглецю, що використовується як компонент палива. Проте низька калорійність цього газу виключає доцільність транспортування на великі віддалі і зумовлює його локальне використання.

Третій напрямок – це цілеспрямована пряма газифікація вугілля та вуглецевмісної сировини, у тому числі низькоякісного, сланців, відходів тощо (далі в тексті йтиметься саме про такий спосіб застосування низькоякісної вуглецевмісної сировини) – процес, який використовують виключно для отримання газу з метою подальшого його застосування в енергетичній та хімічній промисловості. Цей напрям газифікації стає перспективним у зв'язку з різким та непрогнозованим зростанням цін на нафтову сировину та природний газ.

Якщо у 50–60 рр. минулого століття газифікація вугілля втратила своє значення (у зв'язку з освоєнням нових родовищ нафти і газу і, відповідно, падінням цін на них), то на теперішньому етапі розвитку промисловості та видобутку природних ресурсів відбувається переорієнтація (особливо для України, як країни, у якій вугілля, враховуючи його гарантовані запаси та темпи видобутку, є чи не єдиною і основною корисною копалиною ще на довшу перспективу) і роль газифікації вугілля, особливо некондиційного, низькоякісного з часом буде лише зростати.

Подібна ситуація спостерігається, наприклад, в США, Німеччині та інших країнах, багатих на вугілля, де великі фірми упродовж тривалого часу проводять високовартісні комплексні дослідження в галузі отримання газу з вугілля, яке в перспективі може замінити природний газ. Цей напрям робіт стає перспективним ще і у зв'язку з тривалим ростом цін на нафтову сировину. Зусилля іноземних фірм направлені, в основному, на розвиток таких процесів, як виробництво синтез-газу, відновлювального газу, а також для виробництва дешевого енергетичного газу з дотримання вимог до охорони довкілля.

Метою даного підрозділу є огляд та аналіз схем газифікації для розроблення та обґрунтування технологічно та економічно вигідних способів отримання синтез-газу з вугілля з урахуванням захисту навколишнього середовища.

Ефективність порівнюваних варіантів газифікації буде визначатися вартістю цільової продукції.

Отже, обґрунтований відбір кращих методів газифікації вимагає врахування таких аспектів:

- можливість використання різних видів палива;
- вирішення проблеми захисту навколишнього середовища;
- забезпечення прийнятної вартості продуктів при одночасному вирішенні питань двох попередніх складових;
- узгодження технічних вимог та характеристик, що висуваються промисловістю до газогенераторів;
- можливість реалізації та технічний рівень рішень, що приймаються.

При виборі та аналізі нових схем газогенераторів теоретично неможливо з достатньою точністю відповісти на всі групи питань, відповіді на них можна буде отримати тільки після виконання технічних проектів та проведення дослідно-експериментальної апробації вибраного способу газифікації низькоякісного вугілля.

Теоретичні засади процесу газифікації будуть наведені далі. Однак в основі дослідних робіт лежатимуть дані чинних способів та технологій

наземної газифікації кондиційних палив. Тому нижче зупинимося тільки на варіантах способів газифікації, опрацьованих саме для вугілля.

Піроліз та коксування. До початку ХХ ст. піролізом та коксуванням кам'яного вугілля отримували більшість хімічних продуктів. Ці процеси ґрунтовані на нагріванні вугілля без доступу кисню [454]. Піроліз здійснюють при різних температурах залежно від призначення кінцевих продуктів: низькотемпературний піроліз (або напівкоксування) проводять при температурах 500–600 °С, високотемпературний (або коксування) – при 900–1100 °С. Сучасні процеси напівкоксування бурого вугілля зорієнтовані переважно на отримання синтетичного рідкого палива та напівкоксу. При подальшій гідрогенізації смоли піролізу можливе отримання моторного палива. Всього в процесі коксування виробляють близько 250 хімічних продуктів. Напівкокс піролізу використовують переважно як енергетичне паливо після брикетування та в металургії.

Гідрогенізація. Іншим процесом, який можна використовувати для отримання рідких вуглеводнів є гідрогенізація вугілля. Принципова різниця в хімічному складі вугілля та нафти полягає у різному мольному співвідношенні водень/вуглець (0,7 – для вугілля і близько 1,2 для нафти). Взаємодією вугілля з воднем в присутності каталізатора при високих значеннях тиску і температури можна отримати “синтетичну нафту”.

У різних країнах зараз працює більше 80 дослідних установок прямої гідрогенізації вугілля, проте в промисловому масштабі такі технології ще не використовуються. Основні недоліки сучасних технологій пояснюються низькою продуктивністю процесу, використанням водню високого тиску, необхідністю регенерації каталізаторів для повторного використання тощо. Частина цих проблем може бути усунена за рахунок вибору та застосування дешевих залізовмісних каталізаторів на основі гірничих матеріалів (пірит, піротит, магнетит), а також гірничих концентратів та шлаків [128, 454].

Газифікація. При високотемпературному обробленні твердого палива його органічні складники перетворюються у газоподібні та рідкі продукти.

Перші процеси газифікації ґрунтувалися на термічному розкладі вугілля (в автоклавах) з отриманням висококалорійного світільного газу та коксу. Потім був запропонований спосіб отримання “водяного газу” з коксу. На початку 1900-х років в США спостерігалось значне зацікавлення у використанні генераторного газу в газових двигунах. На початку століття в країні працювало вже близько 500 подібних установок, в яких використовували антрацит, завдяки чому уникали виділення смоли.

Перші газогенератори були періодичної дії. Вибір конкретного типу реактора (найбільш відповідальне завдання при проектуванні процесу) залежить від багатьох факторів, у тому числі від способу використання кінцевого продукту, хімічних і фізичних властивостей вугілля, потрібної продуктивності газогенератора та методики утилізації побічних продуктів.

Основні ознаки, за якими розрізняють типи реакторів [319, 476]:

1. Спосіб здійснення контакту палива з окиснювачем в робочій зоні: в нерухомому шарі вугілля, в киплячому або в псевдокиплячому шарі, в об’ємі з пилоподібним паливом, в обертових реакторах чи реакторах із вільним падінням вугілля тощо;
2. Характер дуття: повітряне, пароповітряне, парокисневе;
3. Величина робочого тиску;
4. Число ступенів хімічного реагування;
5. Спосіб видалення золи: рідке шлаковидалення, сухе шлаковидалення, агломерація, а також за процесом із застосуванням проміжних твердих або рідких теплоносіїв, сорбентів тощо.

До газогенераторів різних типів висувають такі вимоги:

- висока інтенсивність процесів, що дозволяє створювати апарати великої одиничної потужності;
- здатність працювати при тисках до 3,5 МПа та вище;
- достатня гнучкість, щоб газогенератор допускав зміну навантаження протягом доби та щоб ця операція не призводила до порушення режимів роботи;

- повнота використання паливних ресурсів. Процеси не повинні давати значної кількості органічних відходів (смола, сажі, коксу тощо);
- безвідходність технології;
- мінімальний вихід токсичних відходів, знезараження яких робить процес значно дорожчим;
- простота технології, що забезпечує можливість зменшити капітальні та поточні витрати та підвищує надійність.

При виборі того чи іншого процесу газифікації одним із основних показників є ефективність використання палива. Проте процес з найвищим коефіцієнтом корисної дії (ККД) деколи може бути не найвигіднішим, наприклад, внаслідок погіршення умов утилізації фізичного тепла через високий вміст смоли в газі. Тому для правильної оцінки ефективності газифікації потрібно аналізувати схему в цілому. Основні втрати, які визначають ККД газогенератора, – це відсоток залишку органічної речовини у шлаці, втрати тепла в навколишнє середовище через стінку реактора, гідравлічні втрати по газоповітряному тракту, а також витрати електроенергії на привід додаткових агрегатів.

Відомо, що теплота згоряння газу, одержуваного при використанні повітряного дуття, становить 3,8–6,7 (газ з низькою теплотою згоряння), а при використанні кисневого дуття – в межах 9,0–18,8 МДж/м³. Газ з високою теплотою згоряння (31–37 МДж/м³) отримують методом піролізу або при використанні складних та дорогих вторинних процесів каталізу та метанування.

У таблиці 2.3 наведено [319, 476] помислові процеси газифікації твердих палив (вугілля, сланців).

Однак, незважаючи на велику кількість досліджень, значних успіхів у галузі утилізації низькоякісного твердого палива, ефективного використання сьогодні на практиці ще не досягнуто. Крім того, наземне перероблення низькоякісного вугілля і сланців не є безвідходною технологією, не вирішує повною мірою проблему утилізації твердих залишків газифікації.

Таблиця 2.3 – Промислові процеси газифікації вугілля та сланців

Назва процесу	Робочий тиск	Окиснювач	Організація робочого процесу	Продуктивність, т/доба
Лургі	надлишковий “ – “	Кисень повітря	стаціонарний шар	765 720
Копперс-Тотцека	атмосферний	Кисень повітря	на пилоподібному паливі	755 84
Вінклера	атмосферний	повітря–кисень, пара	киплячий шар	700
Моргана	атмосферний	Повітря	стаціонар. шар	24
Руммеля	атмосферний	Кисень	з шлакуванням	145
Бабкок-Вілкокса	атмосферний	Повітря	на пилоподібному паливі	500
М.В.Келлога	атмосферний	повітря і кисень	стаціонарний шар	132
Газифікація сланців (Естонія)	атмосферний	повітря	стаціонарний шар	150
Тексако	надлишковий	кисень-повітря	водно-вугільна суспензія	879

Газифікація твердого палива та відходів вуглезбагачення

Відходи видобування та збагачення вугілля з підвищеним вмістом вуглецю ($C_{\text{орг}} > 20\%$) можна розглядати як некондиційне низькоякісне високозольне паливо, яке доцільно направляти або на додаткове збагачення, або безпосередньо на газифікацію. Відокремлення вугілля з породної маси – трудомісткий процес, тому зараз пропонують проводити роботи з наземного перероблення вугілля без попередньої його підготовки. Труднощі технологічного використання відходів вугільної промисловості виникають насамперед у зв'язку з хіміко-технологічними властивостями вугілля. Неоднорідність такого палива за агрегатним станом, за фракційним складом та за вмістом горючих компонентів зумовлюють необхідність створення не універсальних, а різних типів наземних установок – газогенераторів, що гальмує широке їх впровадження [164].

У світі діяло близько 370 промислових газових станцій із стаціонарною пошаровою газифікацією кускового твердого палива (метод Лургі), 24 газові станції, які працюють за методом Вінклера, та більше 20 станцій з газогенераторами Коперс-Тотцека [4], однак ці технології малоприсадибні для

утилізації відходів вуглевидобування та вуглезбагачення.

При газифікації в реакторі фірми Лургі [30, 319, 454, 476, 482] можна використовувати вугілля вологістю до 25% та зольністю до 30%. Перша установка була запущена в експлуатацію в Німеччині 1938 р. Суттєвим недоліком процесу Лургі є неможливість використання в процесі газифікації вугільних дрібних частинок (менших за фракцію 3 мм) та пилу, оскільки для досягнення потрібної газопроникності вугільного шару в газогенератор потрібно подавати тверде паливо фракцією не менше 3–8 мм.

Процес Лургі в чистому вигляді для газифікації низькоякісного вугілля, а тим більше вуглевідходів, є малопридатним.

Процес Коперс-Тотцека [30, 319, 454, 476, 482] на теперішній час є чи не єдиним способом, що дозволяє застосовувати для газифікації пилоподібне паливо. В цьому процесі отримують газ в середньому з теплотою згоряння 11 МДж/м³. Він розроблений в Німеччині (м. Ессен) компанією “Н-Копперс”, а перша така установка була здана в експлуатацію у Фінляндії в 1952 р. Однак жорсткі вимоги до вихідної сировини (ступінів подрібненості сировини, потреба у підсушці та труднощі із шлаковидаленням) роблять цей спосіб економічно недоцільним для газифікації низькоякісного вугілля.

Для газифікації низькоякісного вугілля найдоцільніше застосовувати газогенератори системи ВІНКЛЕРА [30, 319, 454, 476, 482], в яких переробляють вуглецевмісне тверде паливо з крупністю вугільних частинок не більше 10 мм та вологістю до 8%. Технологія розроблена компанією “Деві Пауер” і перша промислова установка була впроваджена 1926 р. в Німеччині. Однак для процесу Вінклера характерні високі втрати палива в результаті виносу разом з газом тонких фракцій вугілля. Крім того, в таких газогенераторах не можна використовувати вугілля, яке здатне до спікання, без попередньої термічної підготовки.

В минулі десятиліття на основі розглянутих вище класичних способів газифікації було розроблено чимало модифікованих газогенераторів. В літературі [196, 259, 319, 476] описано газогенератори третього покоління, які

поки що в промисловості не застосовуються.

Наприклад, метод газифікації твердого палива у псевдокиплячому шарі під тиском пройшов апробацію на установці з продуктивністю 1000 м³/год, і процес піролізу твердого палива при його швидкісному нагріві твердим теплоносієм, що дозволяв отримувати вугільну смолу, ще знаходяться в очікуванні своєї реалізації.

Технологія комплексного перероблення вугілля [474] може мати господарське значення і для України, оскільки дозволяє використовувати буре вугілля. Варто зауважити, що використання цього способу може бути доцільним при утилізації низькоякісних (високозольних) сапропелітів ЛВБ (зольність до 46–54%), що однак потребуватиме проведення додаткових досліджень [121,123].

На сьогодні для газифікації вугілля, в т.ч. низькоякісного, розроблені новітні технології, які перебувають на різних стадіях напрацювання на пілотних та демонстраційних установках. Такі процеси, як ХАЙ-ГЕЗ, СО₂-акцептор, БАЙ-ГЕЗ та інші, полягають у газифікації пилоподібного палива під тиском (також у киплячому шарі) та дозволяють підвищити теплоту згоряння цільового газу за рахунок збільшення виходу метану. Ці методи використовують вугілля будь-яких марок, для синтезу газів, в яких відсутні смоли та інші шкідливі речовини.

Технічні рішення використання низькоякісного вугілля та/або вуглевідходів з метою одержання горючого газу можна умовно розділити на дві групи.

До першої групи (напрям) належать способи та установки, які використовують для перероблення твердого палива у вигляді водно-вугільних суспензій, шламів. До другої групи – установки газифікації зневодненого (підсушеного) низькоякісного вугілля. Перший напрям є перспективним при утилізації значних об'ємів високообводнених шламів, які накопичуються при гідромеханічному видобуванні та транспортуванні вугілля, а також на великих вуглезбагачувальних фабриках мокрого збагачення вугільної гірничої маси. Для

утилізації цих обводнених вуглевідходів доцільно використовувати розробки [175, 380, 391, 435], в яких водно-вугільну суспензію подають насосами високого тиску в реактори, де при температурі 900–1100 °С та високих тисках відбувається взаємодія розжареного вуглецю з водою з отриманням висококалорійного газу.

Крім досліджень процесів по камерній газифікації високообводнених твердих палив відомими є також роботи, що стосуються вивчення циклонного методу спалювання вугільного пилу з фракціями вугілля до 3 мм. Циклонний метод спалювання твердого палива є менш чутливим до дисперсного складу палив та допускає використання відходів збагачення вугілля без додаткового подрібнення [175].

За способом термічного перероблення під тиском вулецевмісних відходів в шахтних печах [380] можливе отримання газу з теплою згоряння до 8 МДж/м³.

Таким чином, не дивлячись на багаточисельні роботи, значних успіхів у галузі перероблення низькоякісного вугілля на практиці не досягнуто. Майже для всіх розроблених методів газифікації в сучасному їх оформленні характерними є низька теплотворна здатність виробленого газу, недостатня продуктивність газогенераторів, значні капітальні витрати на їх облаштування та незадовільна екологія. Крім того, наземна переробка низькоякісного вугілля не є безвідходною технологією і не вирішує проблеми повторної утилізації "вторинних" твердих залишків газифікації.

Отже, на сьогодні освоєні різні модифікації промислових процесів газифікації вугілля, найбільш поширеним з яких є технології Лургі (стаціонарний шар кускового вугілля), Вінклера (киплячий шар вугільних частинок), Копперс-Тотцека (пиловугільний потік), Тексако (водновугільна суспензія) та їх різноманітні модифікації. На дослідно-промисловому рівні відпрацьовуються близько 20-ти технологій нового покоління газифікації вугілля, серед яких можна назвати як перспективні процес Ексон – каталітична газифікація вугілля водяною парою в киплячому шарі, процес Молтен Солт –

парокиснева газифікація при підвищеному тиску у розплаві соди, процес Патгаз - газифікація при атмосферному тиску у розплаві заліза.

Ефективність процесів газифікації може суттєво підвищуватися при використанні відповідних каталізаторів, які дозволяють зменшувати температуру процесу при збереженні високої швидкості процесу, а також регулювати склад продуктів. Каталізатор дає можливість, як пришвидшувати реакції прямого перетворення вуглецю в газіві з'єднання, так і сповільнювати газо-фазові реакції розпаду отриманих продуктів. Найбільш поширеними каталізаторами процесу газифікації вугілля є з'єднання лужних, лужноземельних та деяких перехідних (Ni, Fe, Co) металів.

У промисловому масштабі на основі синтез-газу, отриманого з вугільної сировини, діють виробництва наступних продуктів: метанолу, рідких аліфатичних вуглеводнів та метану. Технології синтезу рідких вуглеводнів з CO та H₂ пройшли промислово перевірку в двох варіантах, відомих як процес Фішера-Тропша та процес Мобіл, і можуть використовуватися при розробці сучасних способів для перероблення низькоякісного вугілля.

Підземна газифікація некондиційних вугільних покладів

У найближчі 10–20 років основними напрямками перебудови структури паливно-енергетичного комплексу (ПЕК) України буде реалізація програм переорієнтації на використання як кондиційного, так і некондиційного вугілля, впровадження нових ефективних екологічних технологій його видобутку і перероблення з метою отримання синтетичних рідких і газоподібних палив, а також впровадження альтернативних джерел енергії.

У світі останнім часом розвивається перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини у підземних умовах геотехнологічними методами [391], при яких видобуток та утилізацію корисних компонентів з некондиційного твердого палива здійснюють, або способом підземної газифікації вугілля (ПГВ), на місці природного залягання (“in situ”), або на поверхні на місці складування твердих відходів вуглевидобутку [366, 383]. Прикладом також може бути технологія підземного спалювання вугільних

блоків (целіків) відпрацьованих шахт [119, 369], яка передбачає отримання горючого газу та теплоносія у вигляді пари для наступного генерування електроенергії в наземних електростанціях, що облаштовані близько родовища вугілля.

Зупинимося детальніше на методі ПГВ. ПГВ є доцільним способом розроблення тих вугільних родовищ, які є непридатними до видобутку із застосуванням традиційної технології через низьку теплоту згоряння вугілля, невелику потужність пласта, велику зольність і підвищену вологість вугілля, велику глибину залягання, великий кут падіння тощо. Після зниження зацікавленості до ПГВ, з 80-х років минулого століття у США, країнах Західної Європи, а також Китаї, Індії, Австралії та інших знову виріс інтерес до ПГВ [197, 198, 243]. На даний час технологія ПГВ успішно реалізується у Китаї, де працює 10 станцій підземної газифікації вугілля. Зауважимо, що в Україні біля 40 млрд т запасів некондиційних вугільних пластів придатні до ПГВ [448].

Особливості газифікації “солоного” вугілля (СВ)

Використання “солоного” вугілля для енергетичних цілей неможливе, з огляду на те, що при його спалюванні відбувається шлакування парових котлів леткими хлоридами [90], а також руйнування металевих частин установки і теплоізоляційних карборундових матеріалів у зв'язку з високою корозійною активністю галогеновмісних солей. Хлористий натрій призводить до зниження температури шлакування при 750–850°C, що значно нижче температури шлакування самого вугілля (1050–1100°C) [301].

Багаточисленними дослідженнями із використання “солоного” вугілля в промисловості встановлено, що раціонального способу наземного перероблення “солоного” вугілля не існує [352].

Спроби використання солоного вугілля передбачають його переробку в процесі попередньої газифікації, знесолення шляхом промивання водою [146], сумісне спалювання з більш “чистим” паливом, переведення шкідливих домішок в більш тугоплавкі сполуки при введенні присадок магнію і калію. В Німеччині при спробі освоєння процесу спалювання “солоного” вугілля був

висунутий принцип так званого “холодного горіння”, який полягає у спалюванні палива при температурі факелу не вище 1000 °С, завдяки чому знижується випаровування лужних компонентів золи [41]. Зниження температури спалювання вугілля до 700–800 °С вимагає використання високоефективних та дорогих каталізаторів [156], а низькотемпературна газифікація виявляється реальним напрямком перероблення солоного вугілля. [162, 315].

Разом з тим родовища “солоного” вугілля у нашій країні є придатними для підземної газифікації. Гірничо-геологічні умови, висока теплота згоряння (близько 28 МДж/кг), невисока зольність (близько 10 %) сприяють проведенню процесу газифікації на місці залягання солоного вугілля. При цьому зашлакування “підземного генератора” (ПГ) хоч дещо і погіршує теплообмін та умови проведення процесу, але в кінцевому результаті, на відміну від наземного генератора (НГ), не призводить до виходу його з ладу і згасання процесу.

Втім, відомі способи підземної газифікації вугілля мають деякі істотні недоліки, які не дозволяють застосовувати їх для підземної газифікації “солоного” вугілля (ПГСВ). Суттєвим недоліком є значна корозійна активність отримуваних газів з високим вмістом HCl, що призводить до швидкого виходу з ладу газовідвідної свердловини. Тому отриманий газ потрібно обов’язково відмивати від парів соляної кислоти.

Отримання рідкого синтетичного палива з твердої вуглецевмісної сировини

На сьогодні інженерами та науковцями опрацьовано низку процесів отримання СРП із вугілля:

- 1) безпосереднє гідрування вугілля (процес Бергіюса);
- 2) взаємодія вугілля з водяною парою з отриманням суміші CO+H₂ і подальшим перетворенням отриманих газів у рідкі продукти за процесом Фішера-Тропша;

3) розчинення вугілля під дією хімічних реагентів (кислот, лугів) або його високотемпературна екстракція активними розчинниками.

Бергінізацію (перший напрямок) – метод переведення вугілля в рідку фазу під дією водню при високих температурах і тисках в присутності каталізатора – уперше реалізовано у 20-х роках ХХ століття у Німеччині фірмою “IG Farbenindustrie” з використанням бурого, а в Англії у 1935 р. – з бітумінозного вугілля. Процес проходить при 450–500 °С і тисках до 70 МПа у присутності залізного або молібденового каталізаторів. У 1941 р. на заводах Німеччини таким методом отримували 4 млн т моторного палива [240]. У 1945 р. в Німеччині діяло 12 установок гідрування вугілля, на яких виробляли 2 млн т авіабензину на рік, з них шість працювало на бурому чи бітумінозному вугіллі, і шість – на смолах коксування або на пеках. Процес безпосереднього гідрування вугілля у 50-х роках та результати проведених пізніше наукових досліджень детально описано у монографії І.Б. Рапопорта [338]. Але після війни внаслідок появи на ринку дешевої нафти виробництво СРП по методу Бергіуса припинилось.

Щоправда, в період першої нафтової кризи в 70-х роках ХХ століття знову було проведено низку дослідних робіт в цій галузі і навіть введено в дію деякі пілотні установки, але метод бергінізації не був відновлений у промисловості через низку недоліків:

- ефективна переробка можлива лише для деяких сортів вугілля – бурого або бітумінозного, причому бажано сапропелітового, а не гумусового;
- високі вимоги до зольності вугілля – не більше 5 % для кам’яного і 10 % – для бурого вугілля;
- необхідність застосування високоякісних легованих матеріалів для обладнання та наявність у виробництві складних технологічних вузлів;
- технологічна схема ускладнена рісайклінгом утворених газів та смол;
- за один цикл перероблення вугілля лише на 50 % перетворюється в рідину за температури кипіння нижче 400 °С, а щоб отримати бензин, одержаний продукт необхідно повторно гідрувати;

- відносно високі енергетичні затрати;
- відносно високі витрати водню – 0,6–1,6 м³/кг вугілля;
- витрата каталізатора, частина якого втрачається зі шламом. Особливо це відноситься до стадії парофазного гідрування, де каталізатором служить не дешевий оксид заліза, а значно дорожча суміш сульфідів вольфраму і цинку;
- одержана складна суміш вуглеводнів, як правило, не відповідає технічним нормам для палива і потребує подальшого перероблення.

Другою відомою технологією одержання рідких палив з вугілля є отримання з нього суміші CO та H₂ з подальшим їх перетворенням у рідкі вуглеводневі сполуки за методом Фішера-Тропша [26, 56, 64, 345].

Гідрування газу CO та H₂ (синтез Фішера-Тропша) було вперше здійснене у 1925 р. в Німеччині при атмосферному тиску та температурі 250–300 °C з використанням залізо-кобальтового каталізатора (пізніше – оксидів кобальту з домішками оксидів торію та магнію). Згодом виявилось доцільним використання в промислових умовах більш високих тисків – переважно 2,0–3,0 МПа, і навіть до 30,0 МПа. У 1941 р. у Німеччині працювало 9 таких установок, які у 1942 р. виробили 550 тис. т палива. Технології синтезу та одержання СРП із водню синтез-газу присвячені численні літературні огляди та монографії [64, 240, 245, 338].

Особливою перевагою способу є те, що в ньому немає потреби окремого одержання водню із води чи метану – процесів економічно не вигідних. Водень отримується при взаємодії вуглецю з водяною парою за рівнянням $C + H_2O = CO + H_2$. Оскільки цей процес є ендотермічним (зміна ентальпії – ΔH на 1 моль реагуючих речовин складає 28,7 ккал), то для утримання оптимального температурного режиму необхідно здійснювати паралельно екзотермічне окиснення частини вугілля киснем до CO₂. Константа рівноваги процесу взаємодії вугілля з водяною парою із збільшенням температури суттєво зростає, так що при 1000 °C рівновага повністю зсувається вправо.

Однією із основних проблем процесу є те, що при використанні повітря, як джерела кисню, в одержаній суміші буде до 50 % азоту. Це призводить до

невигідного, неекономічного використання технологічного об'єму апаратів синтезу і, відповідно, до завищених енергетичних витрат. Цьому можна запобігти, використовуючи не паро-повітряне, а паро-кисневе дуття (або збагачене киснем повітря). Технологічне удосконалення розділення повітря за процесом Лінде здешевило вартість кисню. Отже, доцільність використання кисню або збагаченого киснем повітря вирішуватиметься у кожному конкретному випадку економічним розрахунком.

Зрозуміло, що використання вугілля в енергетиці порівняно з нафтою чи газом супроводжується рядом недоліків – передусім, його видобуток, особливо з більших глибин, є значно важчим. Крім того, його перевезення є дорожчим порівняно з транспортуванням нафти чи газу трубопроводами. Тому доцільним є розміщення заводів з виробництва синтетичних рідких палив поблизу місць видобутку вугілля. При спалюванні вугілля утворюється, порівняно з нафтою, значно більше золи та двооксиду сірки, що створює екологічні загрози.

Вирішення більшості вказаних проблем приводить до висновку про доцільність і в перспективі навіть необхідність перетворення вугілля, в т.ч. і некондиційного, в рідке синтетичне паливо [112, 113].

Порівняльний огляд отримання СРП із продуктів газифікації вугілля за опрацьованими технологічними схемами і можливостей використання одержаного газу наведено в роботі [38].

Підкреслимо, що найбільшою перевагою процесу Фішера-Тропша є те, що для одержання синтез-газу можна використовувати практично усі марки вугілля. Завдяки цьому у процесі може використовуватись суміш $\text{CO} + \text{H}_2$, яка отримана не лише в газогенераторах на поверхні, але й шляхом підземної газифікації вугілля в т.ч. і з некондиційних родовищ – малопотужних пластів, високозольних чи засолених покладів. Дана робота значною мірою присвячена теоретичному та експериментальному дослідженню процесу підземної газифікації некондиційного вугілля, сланців та оптимізації умов цього процесу.

Третій напрямок розвитку методів отримання СРП полягає у використанні високоактивних розчинників, особливо у надкритичних умовах,

що призводить до переведення основної частини вугілля у високомолекулярну смолу, яка надалі легше гідрується. Початково як сировину для одержання СРП частково використовували смоли, отримані під час напівкоксування вугілля, переважно бурого, і навіть сланців. Активними розчинниками, дія яких впливає на деполімеризацію структури вугілля, є, наприклад, фенол та паратолуолсульфокислота [40,69]. Перспективним можна також вважати зрідження вугілля в процесі високотемпературного нагрівання під тиском у присутності кислот, лугів та в органічних розчинниках або навіть у воді чи розплавах солей з гідруванням або без нього [9, 48, 61].

Узагальнюючи, можна сказати, що хоч екстракційні методи зрідження вугілля часто дають значний ступінь його перетворення, вони мають і низку недоліків (втрата каталізаторів, застосування переважно дорогих розчинників, необхідність подальшого розщеплювального гідрування первинно утвореного продукту тощо). Більшість пропонованих розробок обмежилась лабораторними дослідженнями чи, у кращому випадку, малогабаритними пілотними установками.

Але цей шлях перетворення вугілля, особливо малометаморфізованого можна вважати доволі перспективним. В одному з подальших розділів (розд. 6) подається огляд досліджень із взаємодії вугілля з хімічними реагентами і активними екстрагентами. Там же наведено розроблену нами методику математичного обчислення виходу екстракту із різних марок вугілля, сланців, лігнітів, пеку в залежності від фізико-хімічних характеристик стосованих екстрагентів, придатність якої підтверджена низкою прикладів.

Перероблення вугілля у суміші з відходами полімерів

Заслуговують на увагу процеси отримання СРП в результаті сумісного перероблення відходів полімерів з вугіллям.

В останні десятиліття появляється все більше досліджень, присвячених розробці методів утилізації відходів полімерних матеріалів (поліетиленових пляшок, відпрацьованих автомобільних шин тощо) з одержанням газового або синтетичного рідкого палива [279].

Одним із шляхів утилізації полімерів є також їх використання у процесах коксування вугілля з метою покращення якості коксу [95, 182, 308]. До бітумінозного вугілля при виробництві металургійного коксу можна додавати до 5% поліетилену чи поліпропілену [2, 258]. Стосовно автомобільних шин, додавання їх в шихту погіршує якість коксу, не дає можливості добитись його відповідної кусковатості [249]. Описані шляхи застосування полімерних відходів у виробництві коксу через суто економічні причини, пов'язані з потребами металургійної промисловості, дозволяють переробити незначну кількість полімерних відходів, що потребують утилізації.

Оптимальним варіантом утилізації відпадків полімерів буде їх піроліз (з низькосортним некондиційним вугіллям) до енергетичного палива [81, 249]. Особливо багато досліджень присвячено такій переробці поліолефінів. Це й не дивно, якщо враховувати, що ще в кінці 90-х років тільки в США кількість відходів пластику складала більше, як 20 млн т (з того 50 % ПЕ). До цього слід додати біля 280 млн штук вживаних автомобільних шин та 70 млн т макулатури.

Так як ПЕ при високих температурах може виступати донором водню, доцільнішим слід вважати його сумісний піроліз із вугіллям. Такий процес (температура 430 °С, тиск – 0,1–5 МПа) детально вивчено в роботі [155].

В роботі [249] наведено дані з сумісного термічного (температура 430 °С, тиск до 5 МПа) перероблення полімерів з вугіллям, особливо некондиційним. Дослідження показали, що збільшення вмісту поліетилену до 60% в шихті з бурого вугілля приводить до майже 100% конверсії в процесі його піролізу.

Якщо піроліз чистого ПЕ дає вихід рідких фракцій лише 30–38 %, то при піролізі суміші з вугіллям сумарний вихід рідких фракцій зростає до 80–87 % на завантаження, а при додаванні ПП – перевищує 90 % [40].

Подібні результати одержано в роботах [33, 81] для піролізу при 500–550 °С сумішей 3:1 ПП чи ПЕ (а також каучукових відходів) з ізраїльськими горючими сланцями.

Полістирол при піролізі разом з вугіллям поводить подібно до ПЕ, вихід смоли зростає із збільшенням вмісту полімеру і температури процесу. Явище синергізму і в цьому випадку не спостерігається, мабуть через менший вміст водню в ароматичних кільцях порівняно з ПЕ.

Альтернативним гідруванню шляхом використання полімерів для одержання СРП є їх оксидатійна газифікація сумісно з вугіллям з отриманням суміші CO та H_2 , які далі по відомому процесу Фішера-Тропша перетворюються в СРП. В процесі газифікації бажано використовувати каталізатори, переважно солі лужних чи лужно-земельних металів, або солі заліза. Процес проводять переважно в киплячому шарі [446].

Низка робіт присвячена утилізації відпрацьованих автомобільних шин шляхом їх піролізу в сумішах з некондиційним вугіллям та використанню одержаних при цьому олив, як сировини для одержання дизпалива, або безпосередньо як енергетичного палива [270, 347, 168]. Однак, у цьому процесі, як і при безпосередньому спалюванні автошин, складність викликає необхідність їх подрібнення, що є енергоємним і відповідно дорогим процесом. Цікаве спостереження наведено в роботі [258], що у випадку здійснення промислового процесу піролізу автошин в суміші із сланцями ретельне подрібнення компонентів не є необхідним.

Таким чином, важкоутилізовані відходи полімерів, у першу чергу поліолефіни, після змішування їх з вугіллям чи іншими горючими матеріалами можуть бути перетворені шляхом піролізу в синтетичне рідке паливо чи інші цінні продукти.

Наведене підтверджує доцільність термохімічної утилізації відходів полімерів, відпрацьованих автошин, сумісно з вугіллям, в т.ч. низькосортним, а також сланцями і відходами вуглевидобутку, з метою отримання як синтез-газу так і рідкого палива, що матиме екологічний і економічний ефекти.

Висновки до розділу 2

1. Проведений аналіз структури споживання первинних енергетичних ресурсів у світі показав, що на протязі останніх десятиліть частка вугілля стабільно становить 25-30% і не виявляє тенденції до зменшення. Аналогічні закономірності спостерігаються і в Україні. Однак, через погіршення стану природного середовища у світі і в Україні виникає потреба підвищення рівня екологічної безпеки при використанні вуглецевмісних ресурсів та екологічної модернізації способів їх перероблення. Показано, що запаси некондиційної вуглецевмісної сировини в Україні відповідають запасам кондиційного вуглецевмісного палива та можуть бути залучені до паливного балансу країни.

2. Наведений огляд відомих способів термохімічного перероблення вуглецевмісної сировини показав, що процес газифікації, який дозволяє переробляти різноманітні некондиційні паливні ресурси у наземних та підземних умовах є найбільш перспективним для підвищення рівня екологічної безпеки та екологічної модернізації вугільної галузі країни.

Таким чином, у **другому розділі роботи** встановлено ресурси некондиційної вуглецевмісної сировини та на основі аналізу способів термохімічного перероблення доведено, що процеси газифікації є найбільш придатними для підвищення рівня екологічної безпеки.

Основні наукові результати розділу опубліковані автором у роботах: [101, 105, 107, 112, 113, 119, 121, 123, 126, 128, 140, 165, 212, 270, 279, 307, 324, 346, 347, 387].

РОЗДІЛ 3

РОЗВИТОК ТЕОРЕТИЧНИХ ЗАСАД ЕКОЛОГІЧНОГО ТЕРМОХІМІЧНОГО ПЕРЕРОБЛЕННЯ НЕКОНДИЦІЙНОЇ ВУГЛЕЦЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ

Склад синтезованого газу залежить як від термобаричних параметрів у зоні газифікації вуглецевмісної сировини, так і від співвідношення вхідних реагентів. Використовуючи закони рівноважної хімічної термодинаміки та задаючи склад вхідних речовин та термодинамічні умови синтезу, можна обчислити рівноважний склад газу та його енергетичні параметри. Такі розрахунки є базою для проведення експериментальних, стендових досліджень і дослідно-промислових випробувань екологічного термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини.

3.1 Визначення рівноважного складу та теплофізичних властивостей продуктів газифікації твердої вуглецевмісної горючої сировини термодинамічним методом

Система термодинамічних рівнянь для розрахунку рівноважного складу продуктів газифікації

Для розрахунку рівноважного компонентного складу газу газифікації в умовах термодинамічної рівноваги використаємо загальноприйнятну методику складання системи термодинамічних рівнянь, яка базується на мінімізації ізобарно-ізотермічного потенціалу (енергії Гіббса G) [87, 93, 97, 229, 391, 402, 472].

В стані термодинамічної рівноваги характеристичні функції (ентальпія H , внутрішня енергія U , вільна енергія F , ентропія S , потенціал Гіббса G) досягають екстремальних значень [229,472].

З другого закону термодинаміки випливає, що в стані термодинамічної рівноваги при заданих постійних значеннях внутрішньої енергії та об'єму системи ентропія досягає максимального значення, а внутрішня енергія при

заданих ентропії та об'ємі V – мінімального. Такі термодинамічні функції як ентальпія при заданій ентропії і тиску P , вільна енергія при постійних температурі T і об'ємі V та ізобарно-ізотермічний потенціал Гіббса при заданих температурі T і тиску P в системі – також досягають мінімального значення.

Умови екстремуму характеристичних функцій еквівалентні, тому, вивчаючи термодинамічну рівновагу в складних хімічних системах, можна використовувати умови екстремуму будь-якої термодинамічної функції. Наприклад, вивчаючи рівновагу в ізохорних процесах при постійних об'ємі та внутрішній енергії зручно користуватися умовою максимуму ентропії, а в ізохорно-ізотермічних процесах, коли температура та об'єм системи постійні, – умовою мінімуму вільної енергії і т.п.

Широко вживана схема аналітичного розрахунку компонентного складу складної хімічної системи в умовах термодинамічної рівноваги базується на умові мінімуму ізобарно-ізотермічного потенціалу Гіббса [87, 93, 97, 229, 244, 247, 299, 306, 350, 361, 392, 402]. Її перевага полягає в тому, що при заданих постійних температурі і тиску хімічний потенціал системи змінюється лише внаслідок зміни її компонентного складу. При такій схемі розрахунку речовинний склад складної молекулярної системи однозначно визначається елементним складом, температурою і тиском.

На підставі другого закону термодинаміки, принципу нормування мольних часток та закону збереження кількості атомів (молекул) у закритій системі можна скласти систему незалежних термодинамічних рівнянь

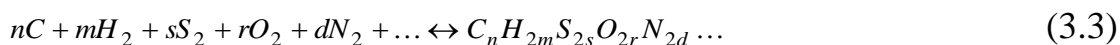
$$\sum_{j=1}^L v_j = 1, \quad (3.1)$$

$$N_k = \bar{N} \sum_{j=1}^L n_{kj} v_j, \quad (3.2)$$

де v_j – мольна частка сполуки j в системі, \bar{N} – загальна кількість молів в рівноважній системі, N_k – початкова кількість молів хімічного елемента k , L – кількість компонентів у системі, n_{kj} – кількість атомів (молекул) елемента k у сполуці j .

З умови мінімуму потенціалу Гіббса випливає, що мольна частка будь-якого індивідуального компонента може бути знайдена через стандартні значення констант утворення даної хімічної сполуки з елементів k , де $k = C, H, O, S, N$.

Розглянемо реакцію утворення індивідуального компонента з вказаних вище елементів за загальною схемою



де n, m, s, r, d, \dots – стехіометричні коефіцієнти елементів k .

При заданих в системі температурі T і тиску P константа рівноваги реакції $K_{T_j}^o$ може бути представлена через парціальні активності $a_{T_k}^{*P}$ елементів k та парціальні активності індивідуальних компонентів $a_{T_j}^{*P}$, а саме

$$K_{T_j}^o = \frac{a_{T_j}^{*P}}{\prod_{k=1}^l (a_{T_k}^{*P})^{n_{kj}}}, \quad (3.4)$$

де $a_{T_k}^{*P}$ – парціальна активність елемента k ,

l – кількість елементів k в системі.

Стандартні значення констант рівноваги хімічних з'єднань вираховують, використовуючи довідкові дані [86, 149, 150, 151, 158, 159, 284, 343, 344, 416, 421, 422, 440, 449], за формулою

$$K_{T_j}^o = \exp\left\{-\frac{\Delta G_{T_j}^0}{RT}\right\}, \quad (3.5)$$

де $\Delta G_{T_j}^0$ – ізобарно-ізотермічний потенціал Гіббса, R – універсальна газова стала.

У газовій фазі парціальна активність сполуки $a_{T_j}^{*P}$ залежить від активності чистого компонента $a_{T_j}^P$ та його мольної частки ν_j в системі

$$a_{T_j}^{*P} = \nu_j a_{T_j}^P. \quad (3.6)$$

Термодинамічну активність чистого компонента можна визначити з відомого співвідношення

$$a_{Tj}^P = \exp\left\{\frac{1}{RT} \int_{P_0}^P V(P,T)dP\right\}, \quad (3.7)$$

де $V(P,T)$ – мольний об'єм чистого компонента як функція тиску та температури в системі, коли початковий тиск $P_0=0,1$ МПа.

Рівняння стану для термобаричних умов наземної і підземної газифікації вуглецевмісних горючих копалин

Необхідною передумовою для використання рівняння (3.7) є створення надійного рівняння стану, яке описуватиме залежність між інтенсивними параметрами системи (тиск, температура і об'єм).

Як зазначалося в роботі [399], ізохори $(\partial T/\partial P)_V$ на P – T діаграмах станів, за винятком вузької смуги біля ліній фазових переходів, є майже прямими лініями, принаймні у межах точності експерименту. На цих прямих ділянках ізохор значення часткової похідної $(\partial T/\partial P)_V$ не залежить від температури та тиску, а лише від молярного об'єму V . Тобто,

$$P_R = \frac{T_R}{\alpha_R} - \left(\frac{T_{SR}}{\alpha_R} - P_{SR} \right), \quad (3.8)$$

де нижній індекс R відповідає приведеному значенню параметра, S – значенню на лінії насичення.

Залежність (3.8) має задовольняти умовам критичної точки [463]:

$$(P_R)_{T_C, V_C} = 1; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_C} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_C} = 0, \quad (3.9)$$

а також умовам максимуму ліній насичення T_{SR} і P_{SR} , як функцій від об'єму

$$\left(\frac{dT_{SR}}{dV_{SR}} \right)_{V_C} = 0, \quad \left(\frac{dP_{SR}}{dV_{SR}} \right)_{V_C} = 0, \quad (3.10)$$

В цих виразах нижній індекс C відповідає значенню параметра у критичній точці. Враховуючи у (3.8) умови (3.9) і (3.10) отримуємо додаткову умову

$$\left(\frac{d^2 T_{SR}}{dV_{SR}^2} \right)_{V_C} = a_C \cdot \left(\frac{d^2 P_{SR}}{dV_{SR}^2} \right)_{V_C}. \quad (3.11)$$

У рівнянні (3.11) α_C – значення $(dT_R/dP_R)_V$ в критичній точці. Для усіх речовин функція P_{SR} в критичній точці має гостріший максимум ніж T_{SR} , тому для індивідуальної речовини $0 < \alpha_C < 1$. На T - P діаграмі α_C – кутовий коефіцієнт ізохори V_C .

В рівнянні (3.8) для спрощення та зменшення похибки вираз в дужках замінений однією функцією

$$F_R = \left(\frac{T_{SR}}{\alpha_R} - P_{SR} \right), \quad (3.12)$$

У критичній точці справедлива тотожність

$$F_C = \frac{1}{\alpha_C} - 1. \quad (3.13)$$

При встановленні залежностей α_R і F_R від молярного об'єму V_R були використані експериментальні P - V - T дані 15-ти речовин (таблиця 3.1).

Таблиця 3.1 – Критерії подібності індивідуальних речовин

Речовина	z_C	α_C	P_C , МПа	T_C , К	$V_C \cdot 10^2$, м ³ /кг	Література
H ₂ O	0,23298	0,12270	22,115	647,27	0,3147	[159, 388, 413]
He	0,30299	0,22719	0,2275	5,19	1,4360	[149, 413, 420]
Ne	0,30025	0,17461	2,653	44,4	0,2070	[413, 414]
Ar	0,29119	0,17173	4,8979	150,86	0,18667	[413, 414]
Kr	0,29047	0,16796	5,496	209,39	0,1098	[413, 414]
H ₂	0,30388	0,21603	1,316	33,23	3,16456	[149]
N ₂	0,28992	0,16688	3,4	126,2	0,31939	[149, 417]
O ₂	0,28784	0,16297	5,043	154,581	0,22925	[423]
NH ₃	0,24265	0,12565	11,29	405,55	0,4255	[149, 418]
CH ₄	0,29135	0,16626	4,661	190,55	0,6173	[149]
C ₂ H ₆	0,28210	0,14791	4,8714	305,33	0,4891	[426]
C ₃ H ₈	0,27169	0,13761	4,265	370,00	0,4444	[425]
n-C ₄ H ₁₀	0,27374	0,13874	3,796	425,16	0,4386	[149, 424]
n-C ₆ H ₁₄	0,26422	0,12401	3,031	507,85	0,42735	[419]
C ₂ H ₄	0,28129	0,15148	5,042	282,35	0,46685	[427]

Усі результати отримані у координатах, приведених до критичних параметрів речовини. Принциповий характер залежності α_R від V_R показано на рис. 3.1.

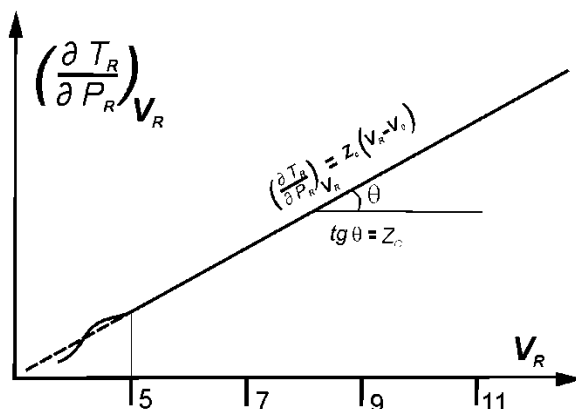


Рисунок 3.1 – Принциповий характер залежності α_R від V_R

Проведений аналіз показує, що для великих значень об'єму ($V_R > 5$) залежність α_R від V_R має лінійний характер, а її кутовий коефіцієнт дорівнює значенню критичного коефіцієнта стиснення z_C , який визначається за формулою

$$\lim_{V_R \rightarrow \infty} \frac{\alpha_R}{V_R} = z_C, \quad z_C = \frac{P_C \cdot V_C}{R \cdot T_C}. \quad (3.14)$$

Перевірка цього припущення за графіками залежності α_R від V_R для тих сполук, які мають дані з великими значеннями об'єму, підтвердила його правильність. Воно узгоджується з тим, що для великих об'ємів (наприклад, у газовій фазі) справедливою буде залежність, запропонована Менделєєвим та Клайпероном [432, 450].

При $V_R < 5$ залежність α_R від V_R починає втрачати лінійність, але зберігає монотонний характер до $V_R \approx 0,4$ (рис. 3.2). Подібний характер зберігається для всіх аналізованих сполук. Речовини, які за своїми властивостями наближаються до ідеальних (інертні гази, водень), мають лінійний характер залежності до значень $V_R \approx 1$, однак із зменшенням об'єму він втрачається.

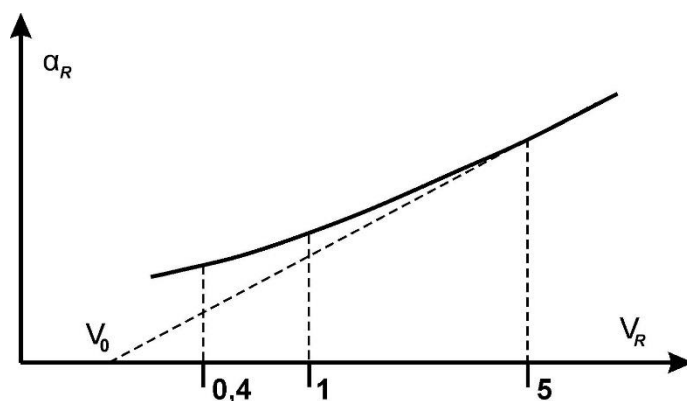


Рисунок 3.2 – Принциповий характер залежності α_R від V_R ($0,4 < V_R < 5$)

На рис. 3.2 штрихована лінія відповідає α_R рівняння Ван-дер-Ваальса [432]. Вона перетинає вісь V_R в точці V_0 , яка відповідає об'єму одного моля сполуки в максимальній упаковці. Проте, (рис. 3.2) подібне припущення призводить до значних розбіжностей з експериментальними даними. Крім того, різними експериментами було показано, що значення V_0 для всіх речовин, зазвичай, у декілька разів менші. Ця розбіжність теорії з експериментальними даними в подальшому була врахована.

Залежності α_{R1} (індекс 1 належить до функцій та похідних на визначеній ділянці приведених об'ємів) від V_R на проміжку значень V_R від 0,4 описується наступною функцією:

$$\frac{1}{\alpha_{R1}} = \left(\frac{V_R}{a}\right) \cdot \left(\text{EXP}\left(\frac{a}{V_R}\right) - 1\right) \cdot \left(\text{EXP}\left(\frac{1}{z_C \cdot V_R + C}\right) - 1\right), \quad (3.15)$$

де a – індивідуальний коефіцієнт для кожної речовини, а коефіцієнт c визначається із залежності:

$$C = \left[\ln \left(\frac{a}{\alpha_C \cdot (\text{EXP}(a) - 1)} + 1 \right) \right]^{-1} - z_C. \quad (3.16)$$

Використання α_C дає змогу надалі застосувати правило відповідних станів [224].

Для усунення розбіжності розрахованих значень з експериментальними даними в області малих об'ємів ($V_R < 0,4$) нами був введений додатковий множник β , який визначається за формулою

$$\beta = \frac{1}{V_R \cdot (\text{EXP}(c_1 \cdot (V_R + b_1)) + 1)} + \frac{1}{(\text{EXP}(c_2 \cdot (-V_R + b_2)) + 1)}, \quad (3.17)$$

де c_1, b_1, c_2, b_2 , – індивідуальні коефіцієнти, подані у таблиці 3.2.

Принциповий характер залежності F_R від V_R показано на рис. 3.3.

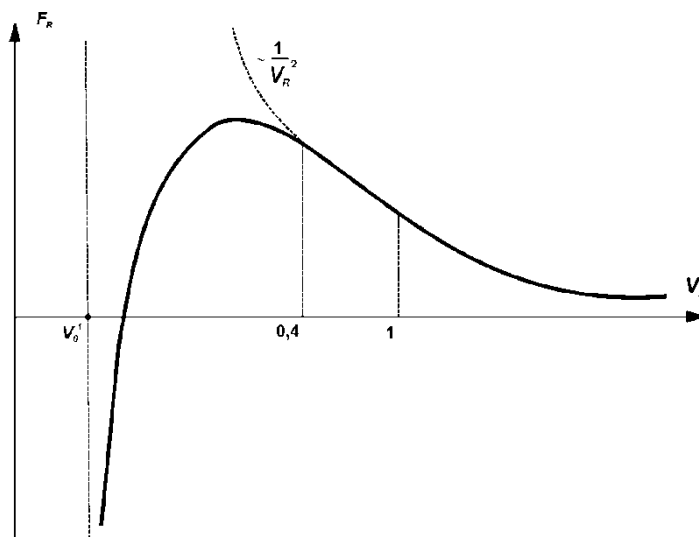


Рисунок 3.3 – Принциповий характер залежності функції F_R від V_R

Функція F_R визначається силами міжмолекулярної взаємодії і має розмірність тиску. Умовно діапазон значень F_R розбиваємо на дві ділянки: до і після $V_R \approx 0,5$. Ділянка з $V_R \approx 0,5$ і далі є пропорційною квадрату об'єму, так само, як і у рівнянні Ван-дер-Ваальса, що виражено умовою:

$$\lim_{V_R \rightarrow \infty} F_R \cdot V_R^2 = \frac{1}{\alpha_C} - 1. \quad (3.18)$$

Залежність F_{R1} від V_R на проміжку значень V_R від 0,5 і більше описується запропонованою нами функцією:

$$F_{R1} = \left(\frac{1}{\alpha_C} - 1 \right) \cdot \left(\frac{1 + c_0}{V_R + c_0} \right)^2 \cdot \left[1 + a_1 \cdot \left(\frac{1}{V_R^2} - \frac{4 \cdot \text{EXP}(c_3 \cdot (V_R - 1))}{(\text{EXP}((c_3 + 2) \cdot (V_R - 1)) + 1)^2} \right) \right], \quad (3.19)$$

де c_3 – індивідуальний коефіцієнт, а c_0 і a_1 вираховуються з умов (3.9) [116, 463].

Перша і друга похідні $1/\alpha_R$ в критичній точці знаходяться за допомогою відомого математичного апарату.

Проте екстраполяція залежності (3.19) на зону малих об'ємів призводить до спотворення результату та формального одержання від'ємних тисків (як при використанні рівняння Ван-дер-Ваальса). Обернена пропорційність міжмолекулярних сил до квадрата об'єму не зберігається для ділянки малих об'ємів.

Особливості залежності складної функції F_{R1} від приведенного об'єму враховуються запропонованою нами поправкою

$$\gamma = 1 - \frac{\text{EXP}(c_4 \cdot V_0) + 1}{\text{EXP}(c_4 \cdot V_R) + 1} \cdot \sqrt{\frac{V_0}{V_R}}, \quad (3.20)$$

де c_4 і V_0 – індивідуальні коефіцієнти. Коефіцієнт V_0 відповідає умові $F_R = 0$ і відповідно максимуму внутрішньої енергії.

Таким чином, кінцеве рівняння стану матиме вигляд [116]:

$$P_R = \frac{T_R}{\alpha_{R1} \cdot \beta} - F_{R1} \cdot \gamma \quad (3.21)$$

Значення коефіцієнтів рівняння (3.21) для різних речовин наведені у таблиці 3.2. За рівнянням (3.21) нами проведений розрахунок тисків за даними [149,388, 413, 414, 417–420, 423–427] для деяких речовин (метан, етан, кисень, азот, аргон) і зроблено порівняння з експериментальними даними. Одержані результати свідчать про високу надійність рівняння стану (3.21) для області $T_R > 1$ в широкому діапазоні тисків і $T_R < 1$ при високих і надвисоких тисках.

Для вирішення завдань, що ставляться в цій дисертаційній роботі, коефіцієнти β та γ з рівняння 3.21 можна прийняти тотожними одиниці з мінімальними втратами точності розрахунку.

Таблиця 3.2 – Індивідуальні коефіцієнти речовин рівняння (3.21)

Речовина	a	c	c ₁	b ₁	c ₂	b ₂	a ₁ *10 ¹	c ₀	c ₃	c ₄	V ₀
H ₂ O	0,76	0,30385	13,8	-0,092	39	0,261	0,12425	0,26716	13	18,1	0,2533
He	0,94	0,46901	6	-0,115	9,5	0,33	0,31869	0,24381	8	8,1	0,4
Ne	1,41	0,47903	16,6	-0,246	16,5	0,32	0,14819	0,06543	14	35	0,335
Ar	1,585	0,53008	26	-0,26	22	0,305	0,29151	0,03098	10	46	0,328
Kr	1,55	0,51025	30	-0,26	25	0,31	0,28408	0,03821	10	60	0,326
H ₂	1,45	0,59105	4,2	-0,18	4,2	0,255	0,28850	0,07522	10	10	0,36
N ₂	1,6	0,52229	24	-0,3	40	0,37	0,24175	0,02501	11,2	49	0,32
O ₂	1,6	0,51341	19	-0,2	37	0,31	0,37550	0,02474	8,5	18	0,28
NH ₃	1,1	0,35242	19	-0,24	23	0,355	0,43773	0,17286	6,5	48	0,29
CH ₄	1,52	0,49632	16	-0,33	28	0,43	0,39497	0,04309	8	25	0,27
C ₂ H ₆	1,25	0,39358	20	-0,09	8,8	0,3	0,38476	0,09805	4,8	34	0,28
C ₃ H ₈	1,5	0,43331	21	-0,14	12	0,275	0,55384	0,04401	6,2	43	0,295
n-C ₄ H ₁₀	1,7	0,48455	23	-0,145	13	0,28	0,64361	-0,00425	6	55	0,3
n-C ₆ H ₁₄	1,27	0,35719	35	-0,165	10	0,32	1,04977	0,08062	3,3	95	0,291
C ₂ H ₄	1,45	0,44889	37	-0,279	44	0,331	0,20963	0,05946	11,5	43	0,297

Методика розрахунку термодинамічної активності індивідуальних хімічних сполук, що входять до складу газів газифікації вуглевмісного масиву

Величину активності чистого компонента у формулі (3.7) знаходимо через аналітичну залежність об'єму від тиску. Для цього рівняння стану (3.21) перетворюємо, використовуючи формулу повного диференціалу

$$\int VdP = PV - \int PdV.$$

В результаті, у приведених координатах, отримуємо рівняння розрахунку активності для визначення рівноважних складів різноманітних систем

$$\ln a_T^P = \frac{z_C}{T_R} \int_{P_{OR}}^{P_R} V_R dP_R = \frac{z_C}{T_R} \left[V_R P_R - V_{OR} P_{OR} - \int_{V_{OR}}^{V_R} P_R dV_R \right]. \quad (3.22)$$

У рівнянні (3.22) нижня межа інтегрування V_{OR} відповідає значенню об'єму при тиску P_{OR} (тиск 0,1 МПа приведений до критичного тиску даної сполуки); верхня межа V_R є розв'язком залежності (3.21), яку одержуємо шляхом інтерполяції. Нижня межа інтегрування V_{OR} для розрахунків є табличною величиною, а за відсутності в довідниковій літературі її можна розрахувати аналогічно V_R .

Перевірку точності рівняння (3.22) було зроблено на прикладі розрахунку термодинамічної активності води у широких діапазонах тисків та температур. Отримані результати, що порівнювали з даними, наведеними в [472], подано у таблиці 3.3. Результати засвідчили високу надійність запропонованої нами залежності (3.22).

Схема визначення теплофізичних характеристик синтетичного газу у стані термодинамічної рівноваги

Теплота згоряння газу, отриманого при газифікації та його кількість залежать як від реагентів дуття та їх співвідношення, так і від термобаричних умов у зоні газифікації. За складом вихідних реагентів з урахуванням умов (P і T) проведення процесу можна визначити рівноважний склад газу газифікації, а також інші теплові характеристики, що дає надійне теоретичне підґрунтя для

вибору оптимальних технологічних режимів роботи для наземних і підземних газогенераторів.

Таблиця 3.3 – Термодинамічна активність води для різних температур та тисків (логарифм натуральний $\ln a_T^P$), табличні значення та розраховані за формулою (3.22)

Тиск, МПа	$\ln a_T^P$		Відносна похибка E, %	$\ln a_T^P$		Відносна похибка E, %
	табл.	розрах.		табл.	розрах.	
	673,15 К			773,15 К		
1000	3,8104	3,8246	-0,37	3,9701	3,9813	-0,28
1500	4,4418	4,4325	0,21	4,5396	4,5201	0,43
2000	5,0348	5,0175	0,34	5,0706	5,0392	0,62
2500	5,6008	5,5836	0,31	5,5420	5,5420	0,61
3000	6,1476	6,1337	0,23	6,0638	6,0311	0,54
4000	7,1959	7,1892	0,09	6,9991	6,9717	0,39
5000	8,1944	8,1902	0,05	7,8896	7,8668	0,29
10000	12,631	12,5765	0,43	11,84	11,7826	0,48
15000	16,489	16,3843	0,64	15,259	15,1502	0,71
20000	19,991	19,8817	0,55	18,352	18,2318	0,66
	1023,15 К			1273,15 К		
1000	4,1508	4,2513	-2,42	4,2278	4,4282	-4,74
1500	4,619	4,6749	-1,21	4,6363	4,7800	-3,10
2000	5,048	5,0828	-0,69	5,0043	5,1186	-2,28
2500	5,4537	5,4784	-0,45	5,3497	5,4469	-1,82
3000	5,8449	5,8637	-0,32	5,6823	5,7664	-1,48
4000	6,595	6,6075	-0,19	6,3194	6,3849	-1,04
5000	7,3079	7,3203	-0,17	6,9244	6,9799	-0,80
10000	10,452	10,4700	-0,17	9,5825	9,6546	-0,75
15000	13,149	13,1237	0,19	11,842	11,8898	-0,40
20000	15,569	15,5248	0,28	13,852	13,8827	-0,22

У роботі [391] наведені залежності для обчислення теплофізичних характеристик синтезованого газу:

1) Загальна теплота згоряння газу Q (кДж/моль)

$$Q = -\bar{N} \left[v_{CO} (\Delta H_{CO_2} - \Delta H_{CO}) + v_{H_2} \Delta H_{H_2O} + \sum v_{C_n H_m} \left(\frac{m}{2} \Delta H_{H_2O} + \Delta H_{CO_2} - \Delta H_{C_n H_m} \right) \right] \quad (3.23)$$

2) Теплота реакції W визначається виходячи зі значення Q (кДж/моль)

$$W = \frac{Q}{N_0 \cdot N} \quad \text{або} \quad W = \frac{Q}{0,024 \cdot N} \quad (3.24)$$

де $N_0=0,024 \text{ м}^3/\text{моль}$ – об'єм 1 моля газу при нормальних умовах.

3) Теплота згоряння сухого газу Q_1 (кДж/моль)

$$Q_1 = \frac{Q}{1 - v_{H_2O}} \quad (3.25)$$

4) Теплотворність газу, очищеного від CO_2 та H_2O , Q_2 (кДж/моль)

$$Q_2 = \frac{Q}{1 - (v_{H_2O} + v_{CO_2})} \quad (3.26)$$

5) Вміст негорючого баласту N_6 (моль):

$$N_A = \bar{N}(v_{H_2O} + v_{CO_2} + v_{N_2}), \quad (3.27)$$

де v_{H_2O} , v_{CO_2} , v_{N_2} – мольні частки H_2O , CO_2 , N_2 відповідно.

Результати розрахунків в інтервалі температур 600–1400 °С і тисків 0,1–12 МПа наведені у додатку А.

З матеріалу, викладеного вище, впливає:

1. Порівняння розрахованих значень логарифмів активності води з табличними показало, що відносна похибка змінюється в межах 0,21–4,74%. Результати порівняння отриманих значень активності з експериментальними засвідчили високу надійність запропонованої залежності (3.22).

2. Запропоноване рівняння стану (3.21) дає адекватні результати при розрахунках термобаричних параметрів індивідуальних речовин в широких межах тисків і температур.

3. Перевірка показала можливість використання рівняння стану (3.21) і методики визначення активності за (3.22) для визначення рівноважних складів різноманітних систем, у тому числі і геотехнологічних (підземна газифікація вугілля, газифікація вугільних териконів тощо).

Запропоновані рівняння дають змогу при заданих тиску P і температурі T розрахувати теплофізичні параметри геотехнологічних процесів, а саме: кількість, склад та теплоту згоряння газоподібних продуктів газифікації, теплоту процесу, оптимальні термодинамічні умовини та ін. Такі розрахунки

достатньо точно характеризують геотехнологічний процес і дають надійну теоретичну та економічну основу для вибору оптимальних технологічних режимів процесу газифікації вугілля.

Обчислення рівноважного складу та теплофізичних характеристик продуктів газифікації вугілля з використанням газоподібних реагентів (кисень, водяна пара, водно-киснева суміш)

З огляду на чинні методики газифікації твердих вуглецевмісних палив розглянемо лише деякі, найбільш важливі термодинамічні системи, що включають компоненти сировини, реагентів та продуктів реакції.

У розрахунках використовуються всі можливі компоненти термодинамічних систем, що моделюють реальні процеси ПГВ, а у результатах зазначаються лише ті, мольна частка яких перевищує нульові значення хоча би в одному варіанті термобаричних умов.

Обчислення складу і теплових характеристик газоподібної суміші, що отримується під час газифікації вуглецю, будемо проводити для систем, що перебувають у стані термодинамічної рівноваги та складаються з таких компонентів: CO, CO₂, H₂, O₂, H₂O, CH₄. У попередніх розрахунках також включались азот (N₂), етан (C₂H₆), діціан (CN)₂ та ціановодень (HCN). Проте незначна кількість етану, навіть при гранично можливих тисках проведення ПГВ, та хімічна нестійкість азотовмісних сполук разом з їх малим вмістом дозволила відмовитись від їх включення у розрахункову систему рівнянь.

У стані хімічної рівноваги мольні частки компонентів у газовій фазі вираховуються через рівноважні парціальні тиски вихідних чистих речовин, які входять у склад сполуки (O₂, H₂ та ін.). Наприклад, рівноважна мольна частка діоксиду вуглецю v_{CO_2} для реакції $C + O_2 \rightarrow CO_2$ при надлишку вуглецю виводиться через константу рівноваги $K^0_{CO_2}$ та парціальний тиск залишкового кисню P_{O_2}

$$v_{CO_2} = K^0_{CO_2} \frac{P_{O_2}}{P} \quad (3.28)$$

Рівноважна мольна частка парів води для реакції $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$ залежна від парціальних тисків водню і кисню

$$v_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{H}_2\text{O}}^0 \frac{P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{P}, \quad (3.29)$$

де K_i^0 – стандартне значення константи хімічної рівноваги при температурі T ; P – загальний абсолютний тиск в системі, Па

При обчисленні рівноважного складу газової фази невідомими є лише парціальні тиски вихідних хімічних елементів. Для розглянутих реакцій це тиск кисню та водню. Для їх однозначного визначення необхідно скласти систему з двох незалежних нормувальних рівнянь та прийняти вихідний склад реагентів. Щоправда тут з'являється ще одна незалежна величина – загальна кількість молів в системі \bar{N} , яка вимагає додаткового незалежного рівняння, роль якого відіграє умова нормування мольних часток (3.1).

Решту незалежних рівнянь формулюють, виходячи з умови збереження кількості атомів елементів у закритій хімічній системі (3.2).

Результати обчислень складу та інших параметрів рівноважного синтезованого газу в залежності від тисків і температур наводяться у додатку А. З них випливає, що достатня повнота реакції досягається за температур близько 950-1050 °С.

З метою вибору ефективних газоподібних реагентів для ПГВ у таблиці 3.4 порівнюються основні показники процесів газифікації при тиску 0,1МПа і температурі 1200 °С. Порівняння показує, що із наведених реагентів водно-киснева суміш має переваги перед іншими видами дуття.

Таким чином, водно-кисневий реагент у порівнянні з повітряним і кисневим має найкращі перспективи як енергетична і хімічна сировина. Так, для $\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ у мольному співвідношенні 1:1 витрати кисню на тону умовного палива (т.у.п.) складають $\sim 800 \text{ м}^3$, а це майже у десять разів менше, ніж повітря; вихід цільового газу $\sim 4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ реагента, так само у десять разів вищий за повітря, теплотворна здатність газу досягає 11,5 МДж/м³.

Детальніше розглянемо характеристики газу отриманого на водно-кисневому реагенті (додаток А). Валовий вихід синтезованого газу при температурі синтезу $\sim 1100 \pm 100$ °С з підвищенням тиску до 0,8 МПа знижується незначно – до $3,8 \text{ м}^3/\text{м}^3$ кисню (при тиску 0,1 МПа він $\sim 4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ кисню). Склад горючих компонентів при цих температурах стабільний і прямує за тиску 0,1 МПа, % об. до: CO – 75, H₂ – 25. При тиску 12 МПа за температури 1100 °С вміст CH₄ – 3,1, CO – 47,7 і H₂ – 15,4 % об. при вмісті води 12,6 %. Вміст CO₂ в газі низький, щоправда з підвищенням тиску вміст CO₂ зростає. Теплотворність газу становить від $12,15 \text{ МДж}/\text{м}^3$ при P=0,1 МПа до $10,4 \text{ МДж}/\text{м}^3$ при P=12 МПа.

Отже, з огляду на наведені вище показники водно-кисневий реагент у стехіометричній суміші 1:1 можна вважати одним із перспективних реагентів для розроблення технології підземної газифікації некондиційних вугільних пластів.

Таблиця 3.4 – Загальна характеристика процесів газифікації вуглецю різними хімічними реагентами при температурі 1200 °С і тиску 0,1 МПа

№ п/п	Реагент	Теплота реакції, кДж/м ³	Граничний вихід синтез-газу в м ³ /м ³ реагенту		Граничний склад синтез-газу в мольних частках				Гранична калорійність синтез-газу, МДж/м ³
			загальний	горючих	CO	H ₂	CO ₂	N ₂	
1	Повітря	43,99	1,2	0,4	0,33	–	*	0,66	4,07
2	Повітря + H ₂ O	8,39	1,6	0,8	0,40	0,15	0,05	0,40	5,87
3	O ₂	217,88	2,0	2,0	0,98	–	0,02	–	11,72
4	O ₂ + H ₂ O	41,90	4,0	4,0	0,75	0,24	0,01	–	11,51
5	O ₂ + 2H ₂ O	-67,04	3,0	3,0	0,66	0,34	*	–	11,32

* – із підвищенням тиску у складі синтез-газу з'являється метан і CO₂. Зі зниженням температури зростають CO₂ і H₂O.

3.2 Моделювання процесу горіння твердого палива в умовах вугільного пласта

Умови стаціонарності процесу горіння вугільного пласта

Визначення оптимальних режимів проведення ПГВ потребує детального вивчення процесу переміщення ділянки горіння в умовах пористого середовища вугільного пласта. Тому доцільно з'ясувати характер поширення зони горіння у вугільному пласті з урахуванням теплових втрат [122].

Горіння у пласті суттєво відрізняється від горіння на поверхні Землі. Гірські породи, які вміщують горючий компонент, можна вважати негорючим баластом і тому ініціювання горіння в підземних умовах потребує їх попереднього нагріву до температури займання палива, що міститься у них, з подальшим нагнітанням окиснювача (повітря або кисню) у зону пласта для підтримки процесу горіння. Теплова потужність підземного вогнища горіння регулюється поданням реагента в зону горіння. Для реалізації прикладних завдань необхідно знати параметри стаціонарної зони горіння, а саме:

- взаємозв'язок між температурою, яка встановлюється після досягнення стаціонарного режиму, і тепловою потужністю зони горіння:

- швидкість вигорання пластового палива;

- необхідну кількість окиснювача, що нагнітається у зону горіння.

Вводиться умова повної витрати окиснювача, яка потрібна для розрахунку його мінімальної кількості, необхідної, щоб довести наперед визначений об'єм твердого палива до температури самозаймання з урахуванням теплових втрат на границях розглянутого об'єму.

Верхня межа теплової потужності підземного вогнища горіння визначається законами кінетики процесу горіння. За цією межею збільшення витрат окиснювача неефективне, оскільки значна його частина буде проходити крізь зону горіння, не вступаючи у реакцію. Стаціонарне вогнище горіння реалізується при збалансуванні тепловиділення Q_1 і теплових втрат Q_2 у зоні горіння. Якщо $Q_1 > Q_2$, тоді температура у зоні підземного горіння зростає, а

при $Q_1 < Q_2$ – поступово знижується, що призводить до припинення процесу горіння.

У потоці окиснювача – кисню, повітря або їх суміші з водяною парою та іншими реагентами підземне вогнище горіння буде пересуватися за потоком газу внаслідок двох причин:

- поступового вигорання нерухомого шару палива і проникнення окиснювача у наступні шари породи;
- конвективного переносу тепла та нагріву порід гарячими продуктами горіння.

Первинною, простішою, задачею буде розрахунок умов стаціонарного горіння. Нерухому зону горіння у пористому середовищі можна створити шляхом нагнітання окиснювача або горючої суміші у це середовище, яке нагріте до температури займання. Наближене значення температури, яка встановиться у центрі нерухомого вогнища горіння, можна обчислити, якщо вирішити нескладну просторово-симетричну задачу рівномірного згоряння палива в об'ємі пористої кулі радіусом r_0 в умовах заданої постійної питомої теплової потужності W_0 (кДж/м³·год). Тоді загальне тепловиділення Q_1 , яке залежить від об'єму зони горіння, тобто від радіуса $r < r_0$, буде

$$Q_1 = V \cdot W_0 = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot W_0, \quad (3.32)$$

де V – об'єм кулеподібної зони горіння.

Стаціонарні теплопровідні втрати Q_2 через поверхню кулі радіусом $r < r_0$ визначаються, як

$$Q_2 = 4\pi r^2 \lambda \frac{dt}{dr}, \quad (3.33)$$

де λ – коефіцієнт теплопровідності матеріалу кулі, кДж/м·год·°С; t – температура кулі радіусом r , °С.

В умовах стаціонарності процесу тепловтрати будуть рівні тепловиділенню в об'ємі кулі $r < r_0$.

Тоді, прирівнюючи рівняння (3.32) та (3.33), отримуємо диференціальне рівняння, яке характеризує поширення фронту горіння:

$$\frac{1}{3} r W_0 \cdot dr = \lambda \cdot dt \quad (3.34)$$

Інтегруючи рівняння (3.34) в межах від $r=0$ до $r=r_0$, знаходимо температуру в центрі кулі t_r , а саме

$$t_r - t_{r_0} = \frac{W_0 r_0^2}{6\lambda}, \quad (3.35)$$

де t_{r_0} — температура зовнішньої поверхні кулі, приймається рівною 20°C .

З рівняння (3.35) питома теплова потужність W_0 , достатня для ініціювання самозапалювання становитиме

$$W_0 = \frac{6\lambda(t_r - t_{r_0})}{r_0^2}, \quad (3.36)$$

де t_r — температура у центрі кулі, яку приймаємо рівною температурі самозапалювання вугілля ($\sim 400^\circ\text{C}$).

В умовах обмеженої питомої теплової потужності W_0 температура, яка встановиться в центрі кулі, пропорційна квадратові її радіуса. Цим можна пояснити явище самозаймання пористого палива, накопиченого у великих об'ємах.

Хоча реалізація ідеального кулеподібного вогнища горіння недосяжна, одержані залежності показують, що об'єм підземного вогнища горіння суттєво впливає на його стійкість і на температуру, яка встановлюється в умовах заданого питомого тепловиділення. З цього випливає, що для утворення стійкого підземного вогнища горіння у процесі ПГВ необхідно створити за рахунок зовнішніх джерел тепла якомога більшу, попередньо нагріту, привибійну зону свердловини.

Рухома конвективна зона горіння у середовищі вугільного пласта

Просторова конфігурація зони горіння наближається до симетричної відносно осі нагнітальної свердловини. Тому зона горіння в однорідному пористому середовищі матиме форму круга або кільця навколо осі свердловини, внутрішній діаметр котрого розширюється внаслідок вигорання пластового палива. Очікується, що стаціонарний процес кільцевого горіння

буде мати у зоні горіння постійну температуру і характеризуватися постійними теплопровідними втратами тепла через контури цієї зони [403].

Вихідне диференційне рівняння для плоского радіального потоку теплоносія з урахуванням радіальних теплопровідних втрат має вигляд [471]:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{(1-2k)}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial \tau}, \quad (3.37)$$

де r – радіус від осі свердловини (м), τ – час від початку процесу нагнітання теплоносія у свердловину (с), α – температуропровідність пласта ($\text{м}^2/\text{с}$), k – безрозмірний критерій подібності конвективно-теплопровідних потоків, який залежить від швидкості нагнітання гарячого теплоносія V_a з об'ємною теплоємністю $C_{ж}$ і від коефіцієнта теплопровідності вугільного пласта $\lambda_{п}$, а саме

$$k = \frac{C_a V_a}{4\pi h_i \lambda_i} = \frac{\tilde{N}_i U_i}{4\pi h_i \lambda_i}, \quad (3.38)$$

де U_i – об'ємна швидкість нагрівання пласта ($\text{м}^3/\text{сек}$);

\tilde{N}_i – об'ємна теплоємність пласта ($\text{Дж}/\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C}$);

h_i – потужність пласта (м).

Розв'язок (3.37) наведено в роботі [403] і з урахуванням рівності (3.38) має такий вигляд

$$q_{max} \cong \frac{T_0 - T_i}{\sqrt{2\pi k}} C_i U_i = \sqrt{8\pi k} \lambda h (T_0 - T_i), \quad (3.39)$$

де q_{max} — радіальні теплопровідні тепловтрати на 1 м потужності пласта.

При $k \geq 3$ значення q_{max} (3.39) майже не залежить від фазового стану теплоносія. Далі у формулу (3.39), яку вивели для конвективного потоку гарячого теплоносія, введемо деякі доповнення, після яких вона може застосовуватися також у випадку кільцевого горіння. Для цього умовно виріжемо у пласті отвір радіусом $X_0 = \sqrt{k}$. Температура на стінках цього отвору дорівнює $\sim 0,5(T_0 - T_{II})$. Для збереження температурної кривої у частині пласта, що залишився, та збереження об'ємної швидкості U_{II} будемо нагнітати у отвір теплоносії і кисень з еквівалентними витратами Q_0 та теплоємністю C_0 при температурі гарячих стінок отвору $T_r \cong 0,5(T_0 - T_{II})$. В цьому випадку на стінці

кільцевого отвору, який можна розглядати як зовнішню сторону кільцевої зони горіння, зберігаються всі попередні технологічні параметри процесу. Проте кільцева зона горіння має і внутрішню поверхню, у яку надходить теплоносій з тією ж температурою. При контакті з внутрішньою частиною пласта гаряча зона втрачає стільки ж тепла, що і на зовнішній стінці гарячого кільця. Тому у випадку кільцевого отвору сумарні тепловтрати зони горіння удвічі більші, ніж визначені за рівнянням (3.39) або

$$q_{\Gamma} = 16\pi\lambda\sqrt{k}(T_{\Gamma} - T_{\Pi}), \quad (3.40)$$

де $T_{\Gamma} = 0,5(T_0 - T_{\Pi})$ — температура горіння на умовній внутрішній стінці зони горіння.

Завдяки сталій швидкості розповсюдження кільцевої зони горіння U_{Π} у стаціонарних умовах її загальний об'єм V_0 зберігається в процесі конвективного переміщення і залишається рівним початковому об'єму гарячої привибійної зони, попередньо прогрітої зовнішнім джерелом тепла

$$V_0 = \pi r_0^2 h \quad (3.41)$$

Таким чином, питома теплова потужність кільцевої зони горіння, що необхідна для стійкого підземного процесу, дорівнюватиме

$$W_0 = \frac{16\pi(T_{\Gamma} - T_{\Pi})C_{\Pi}U_{\Pi}}{4\pi r_0^2 h \sqrt{k}} = \frac{4\lambda\sqrt{k}(T_{\Gamma} - T_{\Pi})}{r_0^2} \quad (3.42)$$

Значення добутку $C_{\Pi} \cdot U_{\Pi}$ у формулі (3.42) можна замінити тотожним добутком $Q_{\Gamma} \cdot C_{\Gamma}$, де Q_{Γ} — постійна об'ємна витрата горючої суміші (повітря, кисню або їх комбінації з іншими реагентами — водою, діоксидом вуглецю, метаном), яка нагнітається у свердловину, C_{Γ} — середня об'ємна теплоємність суміші, що нагнітається. Агент, що подається у свердловину можна розглядати, з одного боку, як теплоносій, який сприяє конвективному переносу гарячої зони з об'ємною швидкістю U_{Π} , з другого боку, — як такий, що сприяє компенсації тепловтрат зони підземного горіння.

Для кращого уявлення про кількісне значення параметрів рухомої зони горіння розглянемо характерний числовий приклад.

Нехай у вуглецевмісний пласт з теплопровідністю $\lambda=37,7$ кДж/ (м·год·°С), нагнітають повітря, витрата якого становить $Q_{\Gamma} = 230$ м³/год на 1 м потужності пласта.

Тоді добуток $Q_{\Gamma} \cdot C_{\Gamma} = 293,3$ кДж/(год·°С) та значення параметра подібності $k = 293,3/(4 \cdot 37,7) = 6,14$.

Розглянемо два випадки горіння: при температурі 873 К (600 °С) з утворенням CO₂ і при 1473 К (1200 °С) з утворенням CO. При умові повного використання кисню повітря у кількості $230:0,21 = 48$ м³/год у першому випадку за годину вигорає 24 кг пластового вуглецю з загальним тепловиділенням 755 МДж/год, а у другому – 48 кг/год вугілля з загальним тепловиділенням 440 МДж/год. У той же час тепловтрати зони горіння за формулою (2.42) при температурі 873 К будуть $q_{\Gamma} = 4 \cdot (873-273) \cdot 293,3 \cdot \sqrt{6,14} = 285$, а при 1473К – 570 МДж/год. У першому випадку (при згоранні палива до CO₂) втрати тепла значно менші від тепловиділення, і початкові температури у зоні горіння 873К і 1473К будуть зростати. У другому випадку (при згоранні палива до CO) тепловтрати при температурі 1473 К більші від тепловиділення, і початкова температура в зоні горіння буде знижуватися. І у першому, і у другому випадку встановлюється свій стаціонарний тепловий режим з температурою $873 \text{ К} < T < 1473 \text{ К}$, який не збігається з очікуваним. Таким чином, стабільний температурний режим кільцевої підземної зони горіння буде визначатися у кінцевому випадку витратою кисню на 1 м потужності пласта. Проте у формулі теплових втрат (3.42) враховані лише радіальні теплові потоки із кільцевої зони горіння в оточуючий пласт. У реальних умовах неминучі теплопровідні втрати у покрівлю і підшову пласта, а також можливі конвективні тепловтрати внаслідок деякої проникності покрівлі і підшови пласта. Величину останніх неможливо визначити через відсутність геологічної інформації про пропускну здатність гірських порід при високих температурах. Для грубої оцінки приймемо, що сумарна величина нерадіальних тепловтрат буде того ж порядку, що і величина радіальних, які визначаються формулою (3.42).

Таким чином, можна очікувати, що сумарні тепловтрати кільцевого підземного вогнища горіння у першому випадку при температурі горіння 873 К можуть досягати 590–630 МДж/год на 1 м потужності пласта, і тоді витрата повітря у кількості не більше 200 м³/год на 1 м потужності пласта забезпечить з надлишком процес горіння пластового палива до СО₂. У другому випадку при температурі горіння 1473К сумарні тепловтрати можуть збільшитись до 1100–1200 МДж/год і стійкий синтез горючого газу СО потребуватиме витрати повітря не менше 800 м³/год на 1м потужності пласта. В останньому випадку $Q_{Г} \cdot C_{Г} = 103$; $k = 25$ або радіальні тепловтрати за формулою (3.42) будуть $q_{Г} = 4 \cdot 1200 \cdot 103 \cdot \sqrt{25} = 1110$ МДж/год·м при тепловиділенні зони горіння порядку 1760 МДж/год·м. Залишається корисним запас тепловиділення порядку 660 МДж/год на 1 м потужності пласта. Таким чином, режим є цілком достатнім для стійкого синтезу підземного газу СО.

Оскільки нас цікавить виробництво генераторного газу, зупинимось детальніше на режимі підземного процесу його одержання. Для стійкого протікання процесу [403] потрібна витрата повітря >800 м³/год. на 1 м потужності пласта, що відповідає витраті кисню у кількості 170 м³/год. на 1 м потужності пласта, і очікуваної продукції горючого синтезованого газу СО у кількості 340 м³/год. з 1 м пласта. Приблизне значення корисного тепловиділення при спалюванні цієї кількості газу складе $340 \cdot (2660 \cdot 4,19) = 3,8 \cdot 10^6$ кДж, а втрати складатимуть $340 \cdot (1080 \cdot 4,19) = 1,5 \cdot 10^6$ кДж. Тепловий ККД процесу дорівнюватиме $\frac{3,8}{3,8 + 1,5} \cong 0,7$. Приблизно 30% пластового палива витрачається на виробництво монооксиду вуглецю. У випадку, що розглядається, вигорає близько 170 кг/год пластового вуглецю на 1 м потужності вугільного пласта, тобто об'ємна швидкість горіння пласта $V = 170 \cdot (1,7 \cdot 10^3) \approx 0,1$ м³/год. на 1 м вугільного пласта, де $1,7 \cdot 10^3$ кг/м³ – питома вага вугілля. Такі темпи підземного процесу з позицій виробництва вважаються недостатніми. Бажано вводити у перероблення щонайменше один «умовний» вагон пластового вугілля за добу або ~ 2 т/год.,

тобто у 12–13 разів більше, ніж вказана мінімальна кількість. Для промислових темпів ПГВ потрібно буде нагнітати у свердловину приблизно у 12 разів більше повітря, тобто близько $10\,000\text{ м}^3/\text{год.}$ на 1 м вугільного пласта. Але це може спричинити, з одного боку, перегрів покрівлі і підшви пласта до температури плавлення гірських порід, а з другого – зростання тиску нагнітання за межу міцності покрівлі пласта (тобто вище за тиск гідророзриву гірських порід).

Другого наслідку можна уникнути, якщо у свердловину замість повітря нагнітати кисень (або повітря, значно збагачене киснем). Тоді витрата реагента, що нагнітається, зменшується приблизно у 5 разів, що призведе до зниження тиску нагнітання, зменшення енергоємності процесу в цілому і до підвищення теплоти згоряння синтезованого газу, оскільки у ньому не буде зайвого баласту – азоту.

Від першого небажаного наслідку, який настає при інтенсифікації процесу горіння внаслідок перегріву надр, можна звільнитися шляхом добавки води у повітря або кисень, що нагнітаються. У результаті можна підтримати температуру зони реакції у пласті на бажаному рівні, понизити теплопровідні втрати (тобто підняти тепловий ККД процесу) і отримати додаткову кількість горючого синтез-газу за рахунок ендотермічного розкладу води надлишковим теплом за схемою $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$, тобто підвищити рентабельність процесу в цілому.

Як приклад розглянемо випадок додавання до одного моля кисню одного моля води ($18\text{ кг H}_2\text{O}$ на $24\text{ м}^3\text{ O}_2$). Тоді реакція у зоні синтезу відбуватиметься за схемою $3\text{C} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + \text{H}_2$ із виділенням 42 МДж на моль O_2 . При витраті кисню $2000\text{ м}^3/\text{год}$ або $83\text{ кмоль}/\text{год}$, у зоні реакції виділиться близько 3350 МДж тепла при тепловтратах майже $1200\text{ МДж}/\text{год}$. Це означає, що існує резерв для збільшення подачі води без загрози порушити стійкість процесу синтезу. Але потрібно враховувати, що подача води у більшій кількості призведе до затухання підземної газифікації. При раціональній подачі води до потоку кисню, який закачується в пласт, у кількості близько 2000 м^3 , можна розраховувати на отримання до 8000 м^3 синтез-газу загальною корисною

теплотворною здатністю $\sim 80 \cdot 10^3$ МДж, тобто тепловий ККД процесу теоретично можна підняти до 0,9 (без врахування теплопровідних втрат). Таким чином, на основі аналізу таких теплових параметрів отримання синтез-газу можна орієнтуватися на такі проєктні показники:

- загальна витрата кисню на виробництво одного «вагону» умовного палива з теплотою згоряння 29,3 МДж/кг буде близько 2000 м³/год;
- загальна витрата води – близько 1500 кг/год.;
- інтенсивність одержання горючого газу калорійністю 10,4 МДж/м³ \sim 8000 м³/год. (4 м³ газу на 1 м³ O₂);
- темп вироблення пластового палива з врахуванням його реакції з водою – майже 50 т/добу;
- граничний теоретичний тепловий ККД підземного процесу отримання синтез газу – 0,9 (без врахування тепловтрат).

Окремого розгляду потребує важлива кінетична проблема горіння – швидкість реагування кисню у зоні синтезу. Очевидно, що при недостатній радіальній потужності зони синтезу частина кисню, що закачується, буде проскакувати через шар розпеченого вугілля, не встигнувши прореагувати. Отже, для ефективного ведення процесу ПГВ необхідно створити навколо вибою нагнітальної свердловини досить потужну, попередньо нагріту, суцільну гарячу кільцеву зону, через яку кисень не зможе проскочити, не вступивши перед тим у реакцію з вуглецем.

Швидкість споживання кисню залежить від багатьох параметрів, зокрема від реагуючої поверхні вуглецю, швидкості дифузії кисню в димгазах, температури реакції, тобто від його пористості, концентрації кисню у потоці, загального тиску в зоні горіння, від типу і марки вугілля та ін. Виявилось, що пов'язати низку усіх цих залежностей у комплексі однією аналітичною формулою досить складно. У той же час виробнича практика спалювання вугілля в решіткових печах у потоці повітря дає досить надійні показники. Так, залежно від розмірів кусків вугілля і від швидкості потоку повітря з 1 м² решіткової печі отримують від $3,2 \cdot 10^3$ до $8,5 \cdot 10^3$ МДж/год. тепла. Це означає,

що на 1 м^2 печі вигорає від 110 до 275 кг/год. палива товарної калорійності 29 МДж/кг. Якщо прийняти, що товщина шару вугілля на решітці печі становить приблизно 0,2–0,25 м, то можна очікувати, що в об'ємі 1 м^3 вугільної маси на решітці вигорятиме від 500 до 1250 кг/год. палива. При густині вугілля в куску $1,75 \text{ т/м}^3$ і макропористості вугільної маси порядку 0,25 1 м^3 робочого об'єму вміщує 1300 кг палива. Звідси випливає, що порція вугілля у пічці вигорає при слабкій тязі протягом 2,5 год., тобто при швидкості повітря через решітку 0,4 м/с. Час вигорання зменшується до 1 год. при підвищеній тязі – 2 м/с. Це є орієнтовні граничні дані, яких варто дотримуватися і при пошуку теоретичних залежностей.

На основі численних експериментів, результати яких опубліковані у технічній літературі (наприклад, [341]), встановлено, що практична швидкість вигорання вугілля $V_{\text{в}}$ прямо пропорційна площі поверхні контакту вугілля $S_{\text{в}}$ з окиснювачем, тиску P і квадратному кореню швидкості потоку окиснювача $V_{\text{ок}}$, що описується залежністю

$$V_{\text{в}} = V_{\text{в}}^0 S_{\text{в}} \frac{P}{P_0} \sqrt{\frac{V_{\text{іє}}}{V_0}}, \quad (3.43)$$

де $V_{\text{в}}^0$ — емпірична швидкість вигорання вугілля, виміряна при тиску P_0 , швидкості потоку $V_{\text{ок}}$ і поверхні контакту $S_{\text{в}}^0 = 1 \text{ м}^2$.

У роботі [341] наводяться експериментальні графіки швидкості згорання вуглецю у кисні при тиску $P_0 = 0,1 \text{ МПа}$ і різних швидкостях потоку кисню в різних температурних умовах реакції. Із графіків видно, що при температурі $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ і швидкості потоку 1 м/с $V_{\text{в}}^0 = 72 \text{ кг/год} \cdot \text{м}^2$. Для атмосферного кисню це значення буде майже у 5 разів меншим ($V_{\text{в}}^0 \cong 14 \text{ кг/год} \cdot \text{м}^2$). Проте і це значення після підстановки у формулу (3.43) дає завищені значення швидкості вигорання вугілля на колонкових решітках порівняно зі значеннями, отриманими на практиці. Для більшої надійності у практичних розрахунках будемо користуватися значенням $V_{\text{в}}^0 = 8 \text{ кг/год} \cdot \text{м}^2$. Отже, формулу (3.43) можемо записати як

$$V_{\text{в}} \cong 8 \cdot S_{\text{в}} \cdot P_{\text{O}_2} \cdot \sqrt{V_{\text{іє}}} \quad (3.44)$$

Зіставимо результати, отримані за формулою (3.44), із досвідом спалювання вугілля на решітках у котлах. При кусковатості вугілля близько 0,04 м поверхня контакту S_v на 1 м^2 печі у шарі товщиною 0,25 м становитиме 19 м^2 . Звідси при швидкості потоку повітря 0,4 м/с отримуємо за формулою (3.44) $V_v = 180 \text{ кг/год}$. Це значення задовільно узгоджується з виробничими показниками і може змінюватися залежно від кусковатості вугілля і швидкості дуття.

У випадку підземного горіння із заданою витратою вугілля (наприклад, 3 т/год), потрібно визначити поверхню контакту, необхідну для такої витрати, за формулою (3.44). З цією метою беремо значення пластового тиску $P = 2,0 \text{ МПа}$, швидкість потоку повітря під цим тиском $V_{ок} = 1 \text{ м/с}$ і отримуємо $S_e \cong 19 \text{ м}^2$. Таку поверхню контакту можна забезпечити однією тріщиною гідророзриву діаметром (D) біля 0,05 м і довжиною (L) біля 120 м ($S = \pi DL$). Таким чином, забезпечення промислового підземного вогнища горіння достатньою поверхнею контакту з окиснювачем не є важкою проблемою. В той же час при виході продуктів синтезу із гарячої зони тріщини у холодну забезпечуються добрі умовини для різкого охолодження (загартування) отриманого у підземних умовах горючого газу.

Отже, з наведених вище рівнянь можна розрахувати основні параметри процесу підземного горіння, а саме: взаємозв'язок між усталеною температурою і тепловою потужністю зони горіння, конвективну швидкість переносу в пласті зони горіння, швидкість вигорання пластового палива та ін.

Заданий режим підземного горіння можна підтримувати з поверхні землі, виходячи із складу цільового газу, який виводиться із видобувної свердловини.

3.3 Визначення термобаричних параметрів зони горіння вугільного або вуглецевмісного масиву непрямим методом

Важливим у керуванні геотехнологічним процесом, як зазначалося вище, є підтримання у зоні синтезу заданих температури і тиску. Проте, їх реальні значення неможливо (або дуже важко) виміряти прямими методами.

Продуктивна ділянка (об'єм, в якому відбувається синтез) ПГВ в пористому середовищі при нагнітанні реагентів через свердловину досить повільно розповсюджується в межах пласта відносно привибійної зони. Можна припустити, що в умовах високих температур та помірних тисків компоненти реакції геотехнологічної системи перебувають у стані термодинамічної рівноваги, адже при відтворенні газифікації вугілля в наземних умовах встановлено, що рівновага досягається протягом секунд.

На поверхні частинок вугілля під час газифікації відбувається низка реакцій, наприклад: $C+O_2 \rightarrow CO_2$; $2C+O_2 \rightarrow 2CO$; $C+CO_2 \rightarrow 2CO$; $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$; $C+2H_2O \rightarrow CO_2+2H_2$; $C+2H_2 \rightarrow CH_4$; $2C+2H_2O \rightarrow CO_2+CH_4$, а також проходять реакції у газовій фазі: $2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$; $2H_2+O_2 \rightarrow 2H_2O$; $CH_4+2O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O$; $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$; $CO+3H_2 \rightarrow CH_4+H_2O$.

Газова фаза продуктів процесу газифікації складається з семи основних компонентів: CH_4 , CO , H_2 , H_2O , O_2 , CO_{2x} та азоту N_2 (при нагнітанні повітря) [283].

У стані термодинамічної рівноваги співвідношення вищенаведених продуктів визначаються температурою T , тиском P та парціальною активністю газових продуктів в зоні реакції [409, 470], а саме

$$\begin{aligned} a_{CH_4}^* &= \nu_{CH_4} a_{CH_4} \\ a_{CO}^* &= \nu_{CO} a_{CO} \\ a_{H_2}^* &= \nu_{H_2} a_{H_2} \\ a_{O_2}^* &= \nu_{O_2} a_{O_2} \\ a_{CO_2}^* &= \nu_{CO_2} a_{CO_2}, \end{aligned} \tag{3.45}$$

де ν_i – мольна частка продукту i , a_i^* – його парціальна активність, α – термодинамічна активність компонентів в чистому виді, які можна визначити за методикою, наведеною в роботах [399, 464].

Оскільки співвідношення CO_2 до CO в продуктах горіння (газифікації) при надлишку вуглецю, що має місце у вугільному або нафтовому пласті, не

залежить від складу палива, то для вирішення поставленої задачі розглянемо найпростіші реакції окиснення вуглецю, а саме



Парціальні активності і мольні частини компонентів в продуктах цих реакцій пов'язані між собою двома незалежними термодинамічними рівняннями

$$K_{T_{CO_2}}^0 = \frac{a_{CO_2}^*}{a_{O_2}^*} = \frac{\nu_{CO_2} \cdot a_{CO_2}}{\nu_{O_2} \cdot a_{O_2}} \quad (3.47)$$

$$K_{T_{CO}}^0 = \frac{a_{CO}^{*2}}{a_{O_2}^*} = \frac{\nu_{CO}^2 \cdot a_{CO}^2}{\nu_{O_2} \cdot a_{O_2}}, \quad (3.48)$$

де $K_{T_{CO_2}}^0$ і $K_{T_{CO}}^0$ – стандартні значення констант рівноваги утворення відповідно CO_2 і CO з простих елементів, значення яких наведені в довідниковій літературі [86, 149, 150, 151, 158, 159, 229, 343, 344, 421, 422, 449].

У випадку, коли реакції (3.46) відбуваються паралельно при однаковому парціальному тиску кисню, то з рівнянь (3.47) і (3.48) може бути виключена невідома a_{O_2} . Тоді

$$\frac{K_{T_{CO_2}}^0}{K_{T_{CO}}^0} = \frac{a_{CO_2}^*}{a_{CO}^{*2}} = \frac{\nu_{CO_2} \cdot a_{CO_2}}{\nu_{CO_2}^2 \cdot a_{CO}^2}, \quad (3.49)$$

де $\frac{\nu_{CO_2}}{\nu_{CO}^2}$ – визначається за даними хімічного аналізу компонентного складу продуктів процесу після виходу їх зі свердловини.

Значення констант рівноваги залежать від зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу Гіббса ΔG_T^0 термодинамічної системи в геотехнологічному процесі.

$$\frac{K_{CO_2}^0}{K_{CO}^0} = \exp\left\{-\frac{\Delta G_{CO_2} - 2\Delta G_{CO}}{RT}\right\}, \quad (3.50)$$

де R – універсальна газова постійна.

Логарифмуючи (3.49) і (3.50), отримуємо

$$RT \ln \frac{\nu_{CO_2} \cdot a_{CO_2}}{\nu_{CO}^2 \cdot a_{CO}^2} = 2\Delta G_{CO} - \Delta G_{CO_2} \quad (3.51)$$

Значення ΔG_T^0 залежать тільки від температури і за довідниковими даними [242] (в кал/моль O_2) рівні

$$\Delta G_{CO_2} = -94260 - 0,27T, \quad \Delta G_{CO} = -26760 - 20,98T \quad (3.52)$$

Підставляючи (3.52) у (3.51) та виконавши нескладні перетворення, отримуємо формулу для визначення температури в зоні синтезу при відомому тиску

$$T = \frac{20574}{21,01 - \ln \frac{a_{CO}^2}{a_{CO_2}} + \ln \frac{v_{CO_2}}{v_{CO}^2}} \quad (3.53)$$

У формулі (3.53) значення активності CO і CO_2 залежать від температури і тиску, тому визначати температуру необхідно методом підбору.

У випадку невисоких тисків, при яких суміш газів можна розглядати як ідеальний газ, співвідношення активностей компонентів відповідають приведеному тиску $P=p/p_0$ і рівняння (3.53) може бути суттєво спрощено

$$T = \frac{20574}{21,01 - \ln P + \ln \frac{v_{CO}}{v_{CO_2}}} \quad (3.54)$$

Тоді температура T визначається безпосередньо з рівняння (3.54), аналіз якого показує, що з ростом вмісту CO_2 температура процесу зростає, а з ростом CO – спадає.

Для обчислення реальних температур геотехнологічних процесів у надрах Землі необхідно визначити в газах на поверхні мольні або об'ємні частки CO і CO_2 , а також знати тиск в зоні синтезу.

Тиск заміряють на гирлі експлуатаційної свердловини, однак, його значення тільки приблизно буде відповідати тиску в зоні синтезу. В пористому середовищі, яким є вугільний чи нафтовий пласти, тиск в зоні синтезу за законами гідравліки буде завжди вищий, ніж на виході газів зі свердловини. Чим більша глибина залягання палива, тим більша різниця між дійсним тиском в зоні реакцій і тиском на гирлі свердловини.

Для визначення тиску за складом газів, отриманих на поверхні, розглянемо реакцію



За аналогією з попередніми формулами для цієї реакції можемо записати

$$-RT\Delta G_{\text{CH}_4} = \ln \frac{a_{\text{CH}_4}}{a_{\text{H}_2}} - \ln \frac{V_{\text{H}_2}^2}{V_{\text{CH}_4}}, \quad (3.56)$$

де ізобарно-ізотермічний потенціал метану визначається за формулою (в кал/моль)

$$\Delta G_{\text{CH}_4} = -21120 + 25,7T \quad (3.57)$$

Після перетворень отримуємо

$$T = \frac{10627,7}{12,93 - \ln \frac{a_{\text{H}_2}^2}{a_{\text{CH}_4}} + \ln \frac{V_{\text{H}_2}^2}{V_{\text{CH}_4}}} \quad (3.58)$$

або для термодинамічних умов в пласті, що дозволяють проводити розрахунок системи як суміші ідеальних газів

$$T = \frac{10627,7}{12,93 - \ln P + \ln \frac{V_{\text{H}_2}^2}{V_{\text{CH}_4}}} \quad (3.59)$$

За результатами хімічних аналізів газу можна методом підбору визначити тиск і температуру у зоні синтезу в пласті за співвідношенням $\frac{V_{\text{H}_2}^2}{V_{\text{CH}_4}}$ з системи

рівнянь (3.54) і (3.59). Ці формули є достатньо точними для визначення термодинамічних умовин при геотехнологічних процесах. Якщо тиск завідомо є невисоким, то з формул (3.54) і (3.59) можна визначити P і T аналітичним способом. Прирівнюючи (3.54) і (3.59), знаходимо значення тиску P

$$\ln P = 4,2758 + 2,07641 \ln \frac{V_{\text{CH}_4}}{V_{\text{H}_2}^2} - 1,07641 \ln \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CO}}} \quad (3.60)$$

або

$$P = \frac{71,938I \left(\frac{V_{CH_4}}{V_{H_2}^2} \right)^{2,07641}}{\left(\frac{V_{CO_2}}{V_{CO}^2} \right)^{1,07641}}$$

Підставляючи значення P у формули (3.54) або (3.59), отримуємо залежність для визначення температури T в зоні синтезу

$$T = \frac{9877,16}{8,04 + \ln \frac{V_{CO_2}}{V_{CO}^2} \cdot \frac{V_{H_2}^2}{V_{CH_4}}} \quad (3.61)$$

Таким чином, для розрахунку температури T і тиску P у геотехнологічному процесі необхідно визначити співвідношення газів $\frac{V_{CO_2}}{V_{CO}^2}$ і

$\frac{V_{CH_4}}{V_{H_2}^2}$ на поверхні і за формулами (3.61) і (3.60) обчислити T і P .

Треба відзначити, що формули (3.61) і (3.60) придатні для визначення T і P в геотехнологічних процесах, що відбуваються при низьких тисках. У випадку високих тисків необхідно враховувати значення активностей чистих продуктів процесу і за системою рівнянь (3.54) і (3.58) знаходити температуру і тиск, оскільки термодинамічні активності a_{CO_2} , a_{CO} , a_{CH_4} , a_{H_2} є функцією цих параметрів.

У геотехнологічних процесах ПГВ для збереження бажаного складу генераторний газ необхідно інтенсивно охолоджувати в пласті. Це зумовлено тим, що на шляху проходження від зони синтезу до гирла свердловини з парогазової суміші осідають пари води у вигляді конденсату, та, з іншого боку, газова частина продуктів газифікації змішується з газами піролізу (нафтовими газами). Тому склад проб газу, що відбираються на гирлі свердловини може істотно відрізнятись від первинного складу продуктів (газу) газифікації вугілля.

При нагнітанні повітря в пласт в складі продуктів можуть бути CO , CO_2 та азот повітря. При нагнітанні метано-повітряної суміші з надлишком повітря в продуктах горіння містяться окрім CO і CO_2 також і пари води, невикористаний кисень і атмосферний азот.

У випадку спалювання метано-повітряної суміші в пласті зі складу проб виключаються вуглеводневі гази, що містяться в реагенті, але в той же час до продуктів згоряння треба додати водяну пару, яка дорівнює подвоєним об'ємам CO і CO₂ у газовій фазі. Таким чином, у продуктах горіння метано-повітряної суміші має місце наступна рівність відкоригованих мольних часток води та оксидів вуглецю

$$v_{H_2O} = 2(v_{CO_2} + v_{CO}) \quad (3.62)$$

Вміст води, вуглеводневої частини та оксидів вуглецю, які утворюються в результаті піролізу вугілля в процесі газифікації також потрібно відкорегувати.

Розглянемо конкретний приклад процесу газифікації вугілля Львівсько-Волинського басейну [409]. У таблиці 3.5 наведений склад отриманої газової суміші при температурі T= 1273 К (1000 °С) і тиску P=0,22 МПа.

Оскільки у процесі газифікації після зони синтезу відбувається піроліз вугілля, то від складу синтезованого газу треба відняти гази піролізу.

Вказана методика визначення температури і тиску за складом газів, що виходять на поверхню, може успішно використовуватися в процесах підземної газифікації некондиційних твердих палив, підземного горіння нафтових пластів, а також спалювання вугільних териконів та вугілля у пластах залишених вугільних шахт з метою отримання теплової енергії.

Таблиця 3.5 – Відкорегований склад газової суміші (у % за об'ємом) процесу газифікації вугілля [409].

Компоненти газу	Отриманий газ	Сухий газ	За мінусом піролізних газів
H ₂ O	4,00	–	–
N ₂	85,44	89,00	90,82
O ₂	1,92	2,00	2,04
CO ₂	2,48	2,58	2,63
CO	2,95	3,07	3,13
H ₂	2,54	2,65	2,70
CH ₄	0,68	0,71	0,72
C ₂ H ₆	0,019	0,02	–

3.4 Моделювання процесу сумісного окиснення вугілля та метану

Одним із недостатньо вивчених способів використання власне шахтного метану є його сумісне спалювання з низькоякісним твердим паливом (вугіллям, вуглевідходами, тощо). Горіння таких двофазних середовищ вирізняється низкою специфічних особливостей, які зумовлені перебігом хімічних реакцій в умовах динамічної та теплової взаємодії реагентів, інтенсивного масопереносу при фазових перетвореннях, а також залежністю параметрів процесу як від термодинамічного стану системи, так і від її структурних характеристик. Багатогранність та складність вказаних факторів створює значні труднощі при розробленні повноцінної теорії, раціональних інженерних методів розрахунку та проведенні експериментально-дослідних робіт. Істотні дані в цьому напрямку можуть бути отримані на основі послідовного застосування механіки гетерогенних систем до опису процесів горіння двофазних систем. Ці процеси лежать в основі сучасних способів спалювання рідких та твердих палив, використовуються в енергетиці, авіаційній та ракетній техніці, хімічній технології, теплотехніці та ін.

Мета проведених нами досліджень – встановити оптимальні термодинамічні параметри та співвідношення вихідних реагентів у процесі сумісного спалювання вугілля, у т.ч. низькоякісного та метану вугільних родовищ (шахтного і вугільних пластів), провести термодинамічний розрахунок процесу сумісного окиснення вугілля та газу (метану) вугільних родовищ при різних термодинамічних умовах, при різному співвідношенні вихідних реагентів та додаванні низки солей та оксидів металів, і в подальшому розробити геотехнологічні способи і свердловинні пристрої для інтенсифікації вилучення нетрадиційного газу (метану) з вугільних родовищ.

У роботах [397, 398] на основі термодинамічного підходу та молекулярно-динамічного моделювання теоретично досліджено деякі особливості (зокрема швидкості) актуального процесу сумісного окиснення вуглецю і метану для різних температур та у присутності домішкових атомів інших елементів.

Моделювання умов швидкості окиснення метану та твердофазного вуглецю

Вивчення процесу взаємодії у системі вуглець–кисень–метан є важливим з практичної точки зору, оскільки цей процес використовується у промисловості для одержання теплової енергії. Однак через недостатню кількість і якість результатів експериментальних та теоретичних досліджень механізм цієї реакції вимагає подальшого вивчення. Причина цього полягає у значній складності згаданої системи у плані дослідження фізико-хімічних явищ, які відбуваються на поверхні розділу фаз. Сучасний рівень комп'ютерної техніки дозволяє підійти до безпосереднього моделювання послідовності процесів хемосорбції, утворення поверхневих сполук та утворення продуктів реакції, що переходять у газову фазу.

Нами розширено попередню модель і використано сучасні розрахункові методи комп'ютерного моделювання [117]. При створенні моделі твердої фази (вугілля) для спрощення розрахунків зображали у вигляді кластерів (фрагментів із структурою графіту, з'єднаних між собою атомами вуглецю). Загальна кількість атомів вуглецю сягала близько 5000. Термодинамічно стійкі кластери мали вигляд сфер радіусом до 5 нм. При цьому сферичні кластери зберігають термодинамічну стійкість та структуру для усіх вибраних температур. Газову фазу (метан), а також повітря із відомим вмістом кисню моделювали окремими молекулами із загальною кількістю частинок порядку кількох десятків (40–80).

Розрахунок проводився методом молекулярної динаміки (МД) [47] з використанням стандартних атом-атомних потенціалів Ленард-Джонса.

Базовим підходом у цьому методі використано квантово-хімічне наближення – метод нехтування двоатомним диференційним перекриттям [19]. Вибір цього методу зумовлений необхідністю розрахунку електронних характеристик та похідних фізико-хімічних особливостей перетворень у вибраній системі. Саме квантово-хімічний метод дає результати, найбільш наближені до експериментальних, на відміну від інших напівемпіричних методів, що є у пакеті HyperChem.

Теоретичний підхід з використанням методу молекулярної динаміки, на відміну від звичайних квантово-механічних розрахунків, створює реальну картину взаємодій у системі, зумовлену особливостями багаточастинкових зіткнень в залежності від температури і часу.

Після МД-розрахунку використовували квантово-хімічний метод теорії функціоналу густини, а також напівемпіричні методи для вивчення електронних характеристик та похідних від них фізико-хімічних властивостей під час процесу окиснення.

Комп'ютерне моделювання з використанням методу молекулярної механіки і динаміки відтворює реальний стан взаємодії у системі, що зумовлюється статистичними багаточастинковими зіткненнями залежно від температури і часу. Крім того, сучасний модельний інтерфейс дає хорошу візуалізацію атомних переміщень у вибраній системі.

Метод молекулярної динаміки достатньо повно описаний у літературі, основні його положення зводяться до застосування класичних рівнянь Ньютона у вивченні таких залежних від часу характеристик атомних угруповань, як коливальний та броунівський рухи. При цьому можливо досліджувати коефіцієнти дифузії і т.з. функції радіального розподілу різних фізичних характеристик.

Відповідно до поширених літературних методик для нашого випадку великої кількості частинок (більше 1000) задавалися початкові положення і швидкості. Нові положення розраховувались через невеликий, порядку одиниць фемптосекунд (10^{-15} с), проміжок часу, аж до переходу системи до рівноважного стану при визначеній температурі. При цьому кількість ітераційних циклів становила кілька десятків тисяч.

Для аналізу коливань окремих молекул і атомних угруповань після проходження великої кількості динамічних кроків дані МД-розрахунку перетворенням Фур'є трансформуються у матрицю частот. В результаті з'являється їх пік, який пов'язує з часовою картиною руху частинок у системі при вибраній частоті, для того, щоб побачити, як виглядає рух цих частинок.

Використані раніше методи напівемпіричного квантово-хімічного розрахунку [19, 75] доповнили методом теорії функціоналу густини [10] з метою досконалішого вивчення шляхів реакцій на основі розрахунку ізобарно-ізотермічного потенціалу Гіббса та енергії активації для оцінки швидкостей цих реакцій. Для розрахунків використано програми вільного доступу [18, 75].

Комп'ютерне моделювання виконувалося з використанням Альфа Серверу ES40EV6 (Інститут вуглехімії університету Макса Планка, Мюельхейм, ФРН) і місцевої квантово-хімічної програми GAMESS [18].

Із збільшенням розміру вуглецевого кластера термодинамічні характеристики окиснення поліпшуються, і вже для 100-атомного наближаються до експериментальних на 70-85 %, а для досягнення 95% збігу потрібно розглянути кілька тисяч атомів у системі.

У таблиці 3.6 наведено результати розрахунків залежності потенціалу Гіббса для реакції окиснення вуглецю від температури. Значення потенціалу Гіббса, отримані МД-методом і експериментальні, задовільно узгоджуються між собою.

Таблиця 3.6 – Залежність розрахованого МД-методом ($G_{\text{МД}}$) та експериментального ($G_{\text{екс}}$) [337] потенціалів Гіббса (кДж/моль) від температури для реакції окиснення вуглецю $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

T, K	$G_{\text{екс}}$	$G_{\text{МД}}$	T, K	$G_{\text{екс}}$	$G_{\text{МД}}$
300	503,33	513,87	850		416,06
350		505,11	900	398,88	407,16
400	487,68	496,29	950		398,26
450		487,42	1000	381,57	389,38
500	463,00	478,53	1050		380,51
550		469,61	1100	370,89	371,65
600	457,24	460,69	1150		362,81
650		451,76	1200	348,78	353,98
700	440,22	442,83	1250		345,18
750		433,90	1300	330,45	336,39
800	414,27	424,98	1350		330,25

Основною метою розрахунку було встановлення умов однакової швидкості взаємодії кисню повітря з газоподібним метаном та твердофазним вуглецем, що повинно забезпечити їх найповніше окиснення. Метод молекулярної динаміки дозволяє прослідкувати за цим процесом залежно від температури.

Встановлено, що для вибраної моделі найменша тривалість окиснення усіх молекул метану та поверхневих атомів вуглецю, на яких розташувались хемісорбовані молекули кисню, становила близько 25 наносекунд. За цей період у системі було зафіксовано низку супутних реакцій з участю атомів, зокрема водню та радикалів. Причому для всіх них розраховано енергії активації та передекспонентні множники.

На основі МД-розрахунку встановлено, що приблизна температура однакової швидкості окиснення становить 763 К (таблиця 3.7).

Оцінка цієї температури за допомогою простих рівнянь формальної кінетики склала 723 К, що добре угоджується з отриманою МД-методом (763К).

Таблиця 3.7 – Залежність швидкості перетворення метану V_m (в молекулах/пс) і вуглецевого кластера V_c (в атомах/пс) від температури T та вплив співвідношення концентрацій метану і кисню $[CH_4]/[O_2]$ на температуру однакової швидкості горіння газу і вугілля $T(v_1=v_2)$

T, K	V_m	V_c	$[CH_4]/[O_2]$	$T(v_1=v_2), K$
473	25	13	1/1	723
573	28	18	2/1	793
673	32	25	3/1	755
763	33	33	1/2	704
773	35	34	1/3	693
873	36	40	1/4	685
1273	34	42	1/5	663

Показано, що зміну температури реакції можна визначати за співвідношенням концентрацій метану та кисню, зокрема збільшення

концентрації кисню викликає зменшення температури однакової швидкості горіння метану і вугілля.

Таким чином, молекулярно-динамічне моделювання дозволяє отримувати задовільні термодинамічні і кінетичні результати процесу окиснення, що сприятиме прогнозуванню умов контрольованого регулювання напрямку та швидкості гетерогенних хімічних реакцій для застосування у теорії та практиці.

Моделювання взаємодії кластерів вугілля і метану в залежності від природи домішок солей та оксидів металів

У подальшому нами було оцінено вплив індиферентних домішок, що можуть бути у природному вугіллі.

Вугілля (зокрема некондиційне) може містити активні як у хімічному, так і каталітичному відношенні сполуки – солі та оксиди металів. Швидкість окиснення такого вугілля відрізнятиметься від такої для чистого вуглецю. Окрім того, його горіння супроводжуватиметься виділенням газів, які руйнують стінки реакторів і забруднюють довкілля.

Особливість подальшого розвитку цієї моделі – це включення інших атомів до складу вуглецевого кластера на його поверхневих площинах [397]. Вибрано ряд солей та оксидів металів, які, залежно від концентрації, по-різному впливають на швидкість реакції окиснення вуглецевого кластера і метану (таблиця 3.8).

Можемо відзначити взаємопротилежний вплив хлоридів, з одного боку, борату та фосфату – з іншого: перші підвищують швидкість окиснення вуглецевого кластера, а два останні – знижують її. Швидкість окиснення метану залишається практично незмінною завдати газоподібному стану цього вуглеводню і відсутності каталітичної дії домішкових сполук.

Одночасно з ростом швидкості знижується температура, при якій швидкості окиснення твердого і газоподібного компонентів стають однаковими. Для хлоридів ця температура (673 К) майже на 100 К нижча ніж у випадку відсутності цих каталітичних домішок (таблиця 3.9). При вищих температурах швидкість окиснення зростає.

Таблиця 3.8– Вплив температури T і природи домішок солей різних концентрацій на відношення швидкості окиснення вуглецевого кластера V_c (у атомах/пс) до швидкості окиснення метану V_m (в молекулах/пс) (V_c/V_m)

T, K	Концентрація домішок							
	NaCl		KCl		Na ₂ B ₄ O ₇		Na ₃ PO ₄	
	1%	2%	0,5%	2%	1%	2%	1%	2%
473	15/25	16/25	17/25	19/25	10/25	10/25	11/25	12/25
573	20/28	22/28	24/28	26/28	17/28	18/28	16/28	16/28
673	30/32	32/32	31/32	33/32	23/28	24/28	23/28	25/28
773	34/33	35/34	36/34	38/35	30/33	31/33	29/33	30/33
873	38/35	38/36	40/35	42/35	37/36	38/36	36/36	37/36
973	42/38	43/38	45/38	47/38	35/38	36/38	37/38	38/38
1073	43/40	45/40			38/40	38/40	37/40	37/40
1173	45/43	47/44						
1273	45/46	48/46	51/46	53/47	35/46	36/46		
1373	46/47	49/48			34/47	35/46	33/47	34/47

Зі зростанням вмісту солі у всіх випадках підвищуються швидкості ваємодії вуглецевого кластера з киснем. Внесення до складу кластера солей фосфату та борату зменшує цю швидкість (таблиця 3.9), а збільшення їх концентрації сприяє відносному росту швидкості окиснення, як і у випадку хлоридів. Температура однакової швидкості реакції горіння вуглецю і метану при цьому зростає і становить 1073 К.

Отже, невеликі необхідні кількості домішок хлоридів, враховуючи їх низьку ціну, роблять їх доступними для використання у практиці. Особливо це може бути доцільним для ефективного спалювання некондиційного солоного вугілля і метану вугільних шахт. Подібний каталітичний вплив, згідно з роботою [397], повинні виявляти перехідні метали та їх оксиди, зокрема сполуки ванадію, титану, заліза і нікелю.

Моделювання і розрахунки виконувались за схемою, аналогічною до наведеної вище. Основні результати, представлені у таблиці 3.10, показують, що оксиди заліза і нікелю прискорюють процес окиснення вуглецевого кластера, а оксиди ванадію і титану – сповільнюють його.

За наявності сполук цих металів у вугіллі, яке підлягає термічному переробленню, комп'ютерне моделювання є доцільним з теоретичної точки

Таблиця 3.9 – Відношення (V_c/V_m) швидкості окиснення вуглецевого кластера (V_c , у атомах/пс) до швидкості окиснення метану (V_m у молекул/пс) у залежності від температури і природи домішок оксидів металів різних концентрацій [117]

Т, К	Концентрація домішок							
	Fe ₂ O ₃		NiO		V ₂ O ₅		TiO ₂	
	2%	5%	2%	5%	2%	5%	2%	5%
473	18/25	20/25	20/25	21/25	12/25	12/26	11/25	11/25
573	22/28	24/28	27/28	28/28	19/28	19/29	15/28	15/28
673	33/32	35/32	34/32	35/32	24/28	24/30	22/28	23/28
773	36/33	38/34	40/34	42/35	32/33	32/34	27/33	28/33
873	40/35	46/38	44/35	46/35	35/36	36/36	33/36	34/36
973	45/38	48/40	49/38	50/38	35/38	37/39	39/38	36/38
1073	46/40	49/44	51/40	52/40	36/40	37/40	38/40	36/40
1173	48/43	50/45	53/43	54/43	37/40			
1273	52/46	53/46	56/46	53/47	33/46	34/46		
1373	55/47	57/48	58/47	59/47	31/47	32/47	33/47	34/47
1473	57/50	58/52	59/50					
1573	58/52	61/57	62/55					

зору. Практично, якщо досягати підвищення швидкості окиснення вугілля і метану з одночасним зменшенням температури горіння шляхом внесення у тверду фазу (вугілля) хлоридів, виникає проблема стійкості металевих конструкцій, наприклад, свердловин у випадку підземної газифікації солоного вугілля і реакторів (печей), у яких відбувається процес термічного перероблення вугілля. Можна припустити, що наявність у робочому середовищі кисню, води і хлоридів металів викличе високотемпературне руйнування металевих конструкцій.

Подібна проблема частково розглядалась у роботі [239], де за допомогою комп'ютерного моделювання досліджувались особливості взаємодії залізо-хромових сплавів з киснем у присутності молекул води та аніонів хлору, що дає змогу зрозуміти роль легувальних елементів (зокрема молібдену і вольфраму) у підвищенні стійкості сталей до руйнування під впливом середовища під час сумісного окиснення вуглецю і метану.

Отримані результати дозволяють стверджувати, що залізо-хромо-нікелеві сталі потрібно легувати молібденом або вольфрамом у кількості 2–4 %, що

знижує швидкість газової корозії (окиснення поверхні, активоване аніонами хлору) на два порядки порівняно із залізо-хромовим сплавом (марка сталі 20X13).

Взаємодія вугільного кластера і метану неможлива з хімічної точки зору. Ця взаємодія обмежується лише фізичною адсорбцією, яка не призводить до перебудови хімічних зв'язків.

Хлорид та особливо оксид алюмінію є термодинамічно дуже стійкими сполуками, тому їх вплив у даному випадку є малоімовірним, враховуючи поверхневі реакції у газовій фазі. Хлорид і оксид двовалентного заліза, а також сірка, не розглядалися для спрощення розрахунків..

Навіть вибрана система виявилась надзвичайно трудомісткою для молекулярно-динамічних розрахунків. Вплив згаданих сполук, безперечно, може бути суттєвим і складає завдання подальшого комп'ютерного моделювання.

Отже, молекулярно-динамічне моделювання дозволяє отримувати задовільні результати при дослідженні кінетики процесу сумісного окиснення модифікованого вугілля і метану, що сприятиме прогнозуванню умов контрольованого регулювання напрямку та швидкості хімічних реакцій для застосування у теорії та на практиці. Створена на основі методу молекулярної динаміки у поєднанні із квантово-хімічними методами комп'ютерна кластерна модель дає змогу прогнозувати фізико-хімічну поведінку та умови оптимізації важливих хімічних реакцій окиснення вуглецю (вугілля) та метану.

Висновки до розділу 3

1. Рівняння стану, складене при виконанні роботи, засвідчило високу надійність в широкому діапазоні тисків і температур, що дозволило його використати для обчислення активності індивідуальних речовин при термодинамічному моделюванні екологічно безпечних термохімічних процесів перетворень органічних сполук;

2. Встановлено, що серед реагентів, придатних для газифікації вуглецевмісної сировини у промислових масштабах саме водно-кисневий реагент у порівнянні з повітряним і кисневим має найкращі перспективи. Показано, що для такого реагенту з однаковим вмістом складових у мольному співвідношенні витрати кисню на тону умовного палива кінцевої продукції майже на порядок менші, ніж повітря, а вихід горючого газу на порядок більший, водночас теплотворна здатність горючого газу досягатиме 11,5 МДж/м³;

3. При проведенні розрахунку форми горіння підземного вогнища (та газифікації водночас) встановлено, що його об'єм суттєво впливає на стійкість процесу і на температуру, яка буде досягнута в умовах заданого питомого тепловиділення, а для розпалу та ефективного ведення газифікації необхідно створити навколо вибою нагнітальної свердловини потужну, попередньо нагріту гарячу кільцеву зону, в якій кисень реагуватиме з вуглецем в максимально можливій повноті;

4. Методами молекулярної динаміки у поєднанні з квантово-механічними розрахунками встановлено, що зі зростанням вмісту хлориду натрію підвищуються швидкості взаємодії вуглецевого кластера з киснем, водночас введення солей фосфату та борату зменшує цю швидкість;

5. Обчисленнями з використанням сучасних програмних комплексів виявлено, що молекулярно-динамічне моделювання дозволяє отримувати задовільні результати при дослідженні кінетики процесу сумісного окиснення вугілля і метану. Це дає змогу прогнозувати напрямки і швидкості хімічних реакцій та їх екологічний вплив на довкілля, а кластерна модель забезпечує прогнозування фізико-хімічних процесів та умов оптимізації важливих хімічних реакцій окиснення вугілля та метану.

Таким чином, у **третьому розділі роботи** розвинуто теоретичні засади термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини на основі моделювання процесів перетворення речовин у багатокомпонентних

системах та обґрунтовано вибір оптимальних термобаричних умов для екологічної газифікації палива.

Основні наукові результати розділу опубліковані автором у працях: [463, 116, 122, 403, 409, 397, 117].

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕКОЛОГІЧНОЇ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ

4.1 Газифікація високозольного сапропелітового вугілля

Процеси термохімічного перероблення твердих палив, у тому числі і підземна газифікація вугілля (ПГВ), привертають до себе все більшу увагу. Процес ПГВ дає можливість використання в ньому некондиційних (високозольних, обводнених, засолених та ін.) вугільних пластів, як з технологічних, так і з екологічних міркувань. Проте, незважаючи на численні дослідження процесу ПГВ, в тому числі і в польових умовах, ще не вдалося розробити надійного технологічного способу його проведення з одержанням задовільних економічних показників [37, 80]. Тому доцільним було продовження робіт з моделювання ПГВ у лабораторних і стендових умовах. Серія таких досліджень з газифікації вугілля Львівсько-Волинського басейну та вуглистих аргілітів менілітової товщі Карпат була проведена нами із застосуванням повітряного, водно-повітряного, кисневого, водяного та пероксидного дуття. Принципова технологічна схема, конструкція реактора-газогенератора лабораторної установки та режими процесу описані в роботі [236], а стендової – у роботах [115,123, 138, 390].

Одним із доцільних методів використання некондиційного високозольного вугілля є його газифікація. Це також стосується можливості практичного використання сьогодні такого некондиційного палива як засолене вугілля, а також відходів вуглевидобутку [98]. При переробленні вугілля “in situ” з отриманням суміші горючих газів відпадає необхідність у його перевезенні, в т.ч. значних кількостей баластної пустої породи, та полегшуються умови експлуатації енергетичних установок. Крім того, суттєво покращуються екологічні якості такого виду палива. Адже у вугіллі, як правило, є значна кількість сірки (до 7%), як зв'язаної з органічною його частиною, так і піритної чи сульфатної, яка в процесі спалювання

перетворюється в токсичний діоксид сірки SO_2 [430], що негативно впливає на довкілля. Незважаючи на численні напрацювання та патенти в галузі очистки газів при спалюванні вугілля в енергетичних установках, ефективність такої очистки дотепер екологічно незадовільна.

Загальна характеристика вихідного матеріалу

Нами було експериментально досліджено можливості газифікації такого високозольного палива, як сапропелітове вугілля ЛВБ [123]. Дане вугілля через високу зольність (40% і більше) вважається некондиційним і часто його відносять до вугільних сланців, а при одночасному видобутку з гумусовим вугіллям його, як правило, складують у відвали разом з пустою породою. При нагріванні сапропелітове вугілля виділяє відносно багато первинної смоли, що утруднює його спалювання в печах – але в той же час це є перевагою при газифікації, тому що отримана смола є цінною сировиною для хімічної промисловості.

Так, сапропеліти Межиріченського та Забузького родовищ ЛВБ при 2% вологи вміщують золи на суху масу (A^d) до 42%, при цьому вони характеризуються значним виходом летких V^{daf} – до 46–57% і досить високою теплою згоряння – в середньому 33 МДж/кг [252]. Такі характеристики дозволяють вважати їх потенційно цінною сировиною для газифікації.

За приблизними даними запаси цього сапропелітового вугілля нараховують більше 0,1 млрд т [252]. В межах ЛВБ дане вугілля залягає в інтервалі глибин від 200 до 1300 м. В продуктивній товщі нижнього і середнього карбону нараховується біля 30 пластів і пропластків сапропелітів, із яких майже 20 найбільш потужних знаходиться в розрізі серпуховського ярусу. Найбільш насичений пластами сапропелітів розріз розташований в південній частині басейну, зокрема в Забузькому та Межиріченському вуглепромислових районах. Потужність пластів сапропелітів змінюється в межах 0,5–1,0м, в окремих місцях вона зростає до 1,5м і навіть до 2,65м (пласт n_7^B , свердл. 2174, Забузький вуглепромисловий район).

Петрографічними дослідженнями [252] встановлено, що в басейні найбільш широко розповсюджене вугілля групи сапрогумолітів. Вугілля класу гуміто-сапропелітів зустрічається рідше, а вугілля класу сапропелітів мають зовсім обмежене розповсюдження. Перераховані генетичні типи сапропелітового вугілля відрізняються між собою не тільки за петрографічними ознаками, але й за хіміко-технологічними властивостями (таблиця 4.1). В басейні сапропеліти представлені переважно богхедами. Неорганічна складова сапропелітового вугілля – це, в основному, тонкодисперсний глинистий матеріал з вкрапленнями мінералів: каоліну, кварцу, піриту і сидериту.

Зола сапропелітів має наступний склад, % за масою: SiO_2 – 15,1÷61,9; TiO_2 – 0,2÷0,4; Al_2O_3 – 15,2÷39,9; Fe_2O_3 – 5,0÷43,3; CaO – 0,4÷9,7; MgO – 0,1÷7,9; SO_3 – 0,6÷3,0.

Необхідно відзначити, що у золі сапропелітів ЛВБ зафіксовано 29 мікроелементів, в т.ч. рідкісних та розсіяних: галій, германій, молібден, титан, берилій, лантан, нікель, ітрій, цирконій, які при певних способах газифікації можуть бути вилучені.

Результати аналізу за даними [252] сапропелітового вугілля ЛВБ по пластах подані в таблиці 4.2. Середній елементний склад сапропелітів ЛВБ на горючу масу є наступним, %: С – 77,8–83,8; Н – 5,3–7,6; N – 1,5–1,8; S – 0,9 – 1,0; O – 7,0–8,5.

Щодо первинної смоли, то з богхедів її виділяється 25,1–40,0%, а з кенель-богхедів і богхедів-кенелів – 18,7–23,3%.

В роботі [181] також приведена характеристика сапропелітового вугілля, а саме, %: вологість (W^a) 0,8–2,2; зольність (A^d) 40,2–55,5; вихід летких на горючу масу (V^{daf}) 37,5–44,9; вміст сірки на суху масу (S_t^d) 0,6–3,0. Для чотирьох шахт ЛВБ характеристика сапропелітів наведена в таблиці 4.3.

Таблиця 4.1 – Хіміко-технологічні характеристики окремих генетичних типів сапропелітів ЛВБ [252]

Клас	Генетичний тип	Технічний аналіз,%				Елементний склад,%				Вихід первинної смоли, %	Витяжка бітумів, %	Теплота згоряння Q_8^{daf} , МДж/кг,	Насипна вага, кг/дм ³	Питома вага, кг/дм ³
		W ^a	A ^d	S _t ^{daf}	V ^{daf}	C	H	N	O					
Сапропеліти	Богхедовий	0,6–1,3	5,8–23,0	3,2	46,2–67,4	81,9–82,3	7,1–8,85	–	7,0–8,8	25,1–40,0	1,2–1,5	31,2 – 37,2	1,27–1,34	1,33–1,48
Гуміто-сапропеліти	Черемхівовий	1,5–1,6	19,4–33,5	1,4–4,8	45,6–57,4	67,01–81,7	6,1–7,0	1,4	8,2–15,0	18,7–23,3	1,3–3,2	33,3–34,2	1,4–1,6	–
Сапропеліто-гуміти	Кеннелевий	1,2–2,0	12,6–42,5	2,7–5,6	46,0–53,0	75,7–78,3	5,3–6,5	1,42	9,2–17,2	9,7–18,1	0,3–2,5	29,2–32,5	1,42	1,69
Сапропелітові аргеліти		1,48	49,5–64,3	0,4–3,8	29,0–39,7	–	–	–	–	0,5–11,5	0,6–1,0	6,4 –16,2	1,5–2,6	2,52

Таблиця 4.2 – Результати аналізу деяких пластів сапропелітового вугілля ЛВБ [252]

Пласт	W ^a , %	A ^d , %	V ^{daf} , %	S _t ^d , %	Q _δ ^{daf} , МДж/кг	Напівкоксування (суха перегонка)			Характеристика коковского залишку	Вміст фенолів у смолі
						Витяжка бітумів, %	Первинна смола, %	Напів-кокс		
n ₇ ^H	0,2–2,1	6,1–22,0	41,6–55,1	2,2–3,9	29,3–37,3	–	–	–	спікливий, не спучений	–
n ₇	0,5–3,7	6,8–36,6	49,0–73,0	0,5–3,1	20,1–34,4	–	11,3–20,2	66,7–68,8	спікливий, не спучений	–
n ₇ ^B	0,7–3,6	9,9–37,0	42,0–61,7	0,6–3,2	20,5–33,5	0,6–1,1	5,4–21,2	71,8–86,3	спікливий, не спучений	–
n ₈	0,4–3,4	17,5–40,0	42,7	0,16–2,1	18,4–34,4	–	до 16	77,0–89,2	порошко- подібний	до 38% як виняток
n ₈ ^B	0,7–2,3	5,8–30,1	41,7–62,4	1,2–7,8	28,1–37,3	0,3–2,0	–	–	порошко- подібний	–
n ₉	1,2–2,3	17,9–36,7	30,2–51,2	2,9–8,5	27,8–33,9	0,7–1,3	0,6–9,7	77,2–90,2	–	–
n ₁₂	0,8–2,1	42,6–44,3	39,4–51,4	0,3–1,1	17,3–34,2	–	–	–	–	–

Таблиця 4. 3 – Характеристика (технічний аналіз і продукти коксування) проб сапропелітового вугілля чотирьох шахт ЛВБ [181]

№ проби	Шахта	W ^a , %	A ^d , %	V ^a , %	S _t ^d , %	Питома вага, ρ, кг/дм ³	Вихід продуктів напівкоксування за масою, %			
							Смола	Підсм. вода	Напів-кокс	Газ + втрати
1	«Великомос-тівська»	0,94	40,2	26,0	2,3	1,8	7,0	3,5	82,0	7,5
2		1,26	41,8	25,6	2,4	1,8	1,6	8,4	82,4	7,6
1	"Бендюзька"	1,14	54,5	19,3	2,5	2,1	1,2	6,0	82,4	10,4
2		1,37	55,5	19,0	2,6	2,0	0,8	7,6	80,8	10,8
1	«Межирі-чанська»	2,12	44,6	20,9	0,8	1,9	1,2	6,4	87,5	4,9
2		2,19	44,3	20,0	0,6	1,8	1,0	5,0	84,2	10,0
1	«Зарічна»	0,84	44,5	20,9	2,9	2,0	1,6	8,2	84,0	6,2
2		0,77	44,3	21,2	3,0	1,9	0,8	6,4	86,4	6,4

Елементний склад горючої маси, %: С – 81,9–82,3; Н – 7,1–8,9; О – 7,0–8,8.

При напівкоксуванні в реакторі Фішера вихід смол за масою змінюється в межах 2,0–7,0%. Середній вихід смол на органічну масу (згідно з [181]) складає 56%. Теплота згоряння (Q) отриманої смоли напівкоксування становить 16,0 МДж/кг [252].

Дані лабораторних досліджень, виконані в УХІН [91], показують, що сапропелітове вугілля ЛВБ відрізняється від гумусового підвищеним вмістом водню (до 8%), значно вищим виходом летких на горючу масу (до 52%). При коксуванні вони виділяють багато первинної смоли, що затруднює їх спалювання в котлах.

Вміст петрографічних мікрокомпонентів групи вітриніту складає близько 27%, тобто майже втричі більше, ніж у звичайному гумусовому вугіллі басейну, що вказує на особливу цінність сапропелітового вугілля ЛВБ як хімічної сировини.

Експериментальні дослідження процесу газифікації сапропелітового вугілля ЛВБ на стендовій установці

Для умов моделювання процесу ПГВ нами була розроблена, виготовлена і захищена свідоцтвом на винахід стендова установка для експериментального

дослідження термічної переробки твердих палив [138]. Така установка може застосовуватись як для вивчення процесу в наземних умовах, так і для моделювання підземної газифікації. Схема стендової установки газифікації твердих палив наведена на рис. 4.1, а її загальний вигляд – на рис. 4.2.

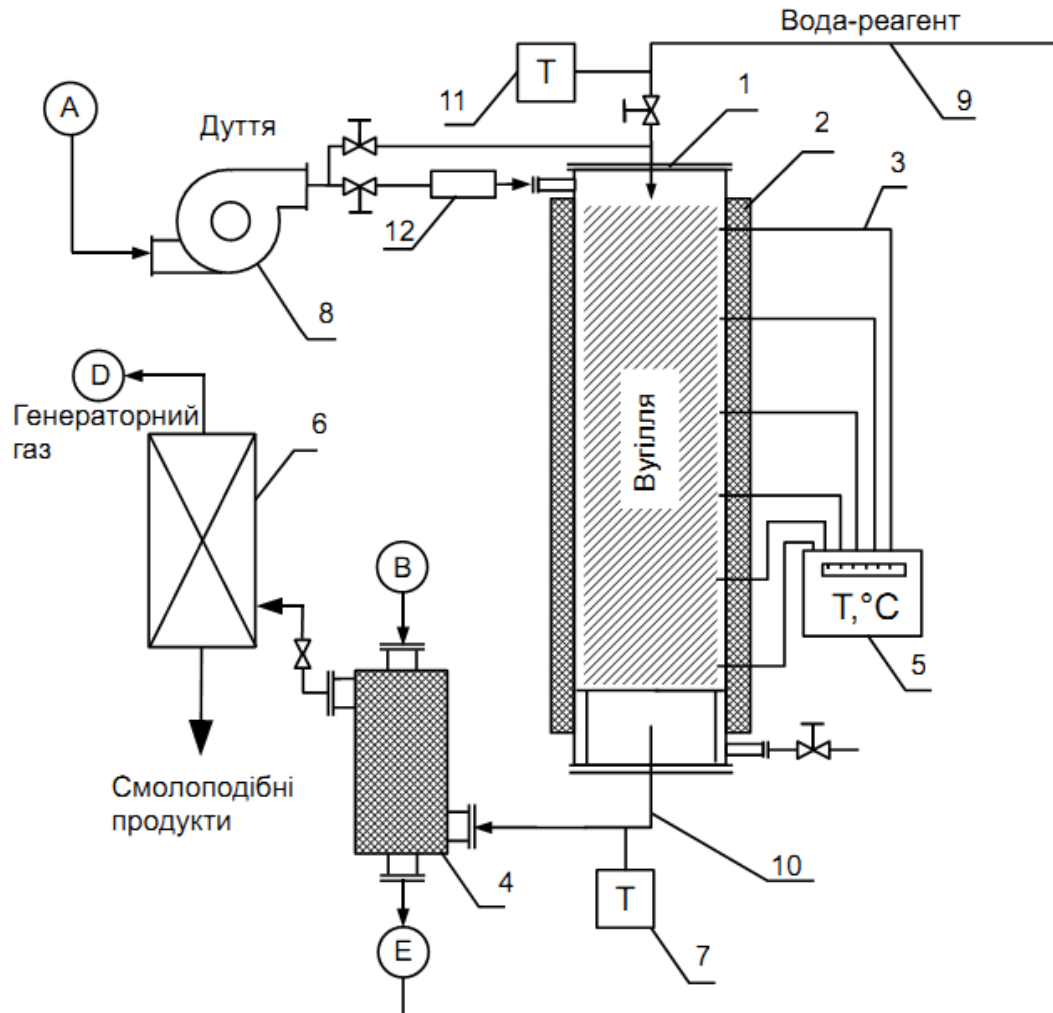


Рис. 4.1 – Схема установки для термохімічного перероблення твердого палива:

1– реактор-газогенератор; 2 – теплоізоляція; 3, 7,11 – термопари; 4 – теплообмінник; 5 – реєстратор температури (КСП); 6 – скруббер; 8 – компресор; 9 – лінія подачі води (водяної пари); 10 – лінія відбору генераторного газу; 12 – газовий пальник; А – лінія дугтя; В – лінія подачі технічної води на теплообмінник; D – лінія виходу генераторного газу; Е – відпрацьована технічна вода



Рис. 4.2 – Загальний вигляд установки для термохімічного перероблення
твердого палива

Установка складається з вертикального циліндричного реактора-газогенератора 1, футерованого шамотною цеглою і закритого фланцями. Після розпалювання вугілля, наприклад у верхній частині реактора, в камеру газифікації подається газоподібне дуття (повітря, кисень) через лінію А, вода або водяна пара через лінію 9. Одержаний горючий газ через лінію відбору 10 поступає на раптове охолодження у теплообмінник 4, в який подається технічна вода з лінії В і яка виводиться в лінію відпрацьованої води 9. Частково охолоджений газ поступає для подальшого охолодження і розділення фаз в скруббер 6, з якого йде у лінію готової продукції D і на спалювання. Розпалення вугілля може проводитися або зверху, або знизу газогенератора газовим дифузійним пальником 12, який працює на суміші природного газу і повітря, яка подається компресором 8. Дифузійний пальник має великий діапазон стійких режимів роботи – від нестачі повітря (порядку $\alpha = 0,1$) до його надлишку ($\alpha = 5,0$).

Компресор 8 типу ПКС-3,5 продуктивністю 250 м³/год. використовують як для подачі повітря в реактор (тиск 0,1–0,7 МПа), так і на пальник, а також (як резерв) для подачі у балон з водою (на рис. не показано) для її вприску в реактор-газогенератор. В установці передбачена також лінія для подачі кисню в реактор.

Гарячі цільові гази можна при потребі частково використати для перетворення води у водяну пару для процесу газифікації. Для контролю теплового режиму процесу газифікації в реактор (по висоті) вмонтовано шість термопар 3, які під'єднані до контрольно-вимірювального приладу 5 Температура водяної пари або води, що поступає на газифікацію, вимірюється також термопарою 11, температура отриманого синтез-газу вимірюється термопарою 7. Тиск води (або водяної пари) контролюється манометром. Подача підготовленої води як реагента здійснюється помпою по лінії 9. Кількість отриманого газу вимірюється витратовимірювачем.

Методика проведення експериментальних досліджень

Моделлю вугільного пласта слугує реактор 1, який завантажено попередньо подрібненим твердим паливом (вугіллям, сланцем, тощо).

Після розпалювання вугілля, наприклад, зверху газогенератора, до необхідної температури зони горіння (близько 700–800 °С), вимикається пальник і здійснюють процес газифікації, для чого переходять на подачу власне газифікуючих реагентів (повітря, води, суміші повітря з водою та ін.) з веденням процесу газифікації при температурі 1000–1100 °С. Пересування фронту високотемпературної зони вздовж газогенератора, яке відбувається через вигорання органічної речовини, контролюється шістьма термопарами (з кроком по реактору 0,5 м). Під час експерименту фіксуються такі технологічні параметри: тиск, температура, витрата повітря, кількість поданої води, кількість газоподібних та рідких продуктів реакції. Проби генераторного газу відбираються з інтервалом 20–30 хв. Після завершення експерименту подачу дуття припиняють, вивантажують і зважують золу, яка залишилася, а також

визначають сумарну кількість смоли, підсмольної води та генераторного газу. Визначають вагу вуглецю, що не прореагував.

Рідкі продукти процесу газифікації нагромаджуються у сепараторі, а цільовий газ через запірну апаратуру поступає на спалювання.

На установці передбачено можливість проводити відбір проб отриманого газу як на виході з реактора-газогенератора, так і з його зон. Для цього на зовнішній стороні реактора передбачені окремі пробовідбірники, які суміщені з кожним патрубком, куди вставлена термопара. Це дає можливість прослідкувати за процесом газоутворення при моделюванні процесу підземної газифікації вугілля. В конструкції також існує можливість моделювати водопритік у зони газифікації при вивченні процесу ПГВ, тобто виявляти вплив підземних вод на показники процесу ПГВ, а також знаходити шляхи підвищення ефективності останнього.

Врахувати всі явища при моделюванні такого складного процесу, яким є підземна газифікація вугілля, доволі складно, однак за допомогою описаної вище моделі процесу ПГВ можливе детальне вивчення фізико-хімічних перетворень у вугільному пласті і проведення оптимізації технологічних параметрів підземної газифікації вугілля для отримання цільового газу.

Для проведення експериментів вертикальний шахтний реактор-газогенератор завантажується певною кількістю твердого палива, наприклад, вугілля відомої марки та відомих фізико-хімічних характеристик. Завантажене вугілля зважується, на основі цього вираховується, скільки в ньому знаходиться води, золи, горючих і летких компонентів, вуглецю, а також кількість кисню і, відповідно, повітря, необхідного для термічної перероблення цього вугілля.

Проби синтезованого газу, відібрані в ході експерименту, зольний залишок процесу газифікації, смола та підсмольна вода підлягають в подальшому хімічному аналізу.

Підчас розпалу вугілля фіксують кількість витраченого метану і води, що утворилася при його згоранні, і яка не входить в баланс продуктів реакції.

Наприклад, якщо для формування реакційної зони витрачено $10 \text{ м}^3 \text{ CH}_4$, з якого виділилося $15 \text{ кг H}_2\text{O}$, а отримано в сепараторі 18 кг конденсату, то в баланс продуктів реакції входить лише $3 \text{ кг H}_2\text{O}$.

Стисла характеристика вихідної сировини

Вихідним матеріалом для проведення досліджень з газифікації було некондиційне сапропелітове вугілля ЛВБ Межиріченського родовища пласта п_8^{B} , яке можна віднести до класу кеннелів. Макроскопічно воно є тверде, темного кольору, тонкозернисте, блиск матовий. Вугілля складене майже непрозорою основною масою (ОМ) темно-бурого кольору. Мікроспори жовтого кольору (10-60%) розподілені в ОМ нерівномірно. Петрографічний склад наступний (% на безмінеральну речовину): вітриніт – 27,0; семівтриніт – 17,9; ліптиніт – 48,1; фюзиніт – 11,4.

Технічний аналіз досліджуваного вугілля (% за мас.), в середньому: W^{a} – 1,6; A^{d} – 44,8; S_{t}^{d} – 0,7; V^{daf} – 41,2; Q_{δ}^{daf} – 34,6 МДж/кг.

При сухій перегонці вихід первинної смоли в середньому складає до 15% і напівкоксу – 84%.

Елементний склад (%), в середньому: С – 75,9; Н – 5,4; S – 1,03; N – 0,4; O – 17,27 (за різницею).

Аналіз результатів експериментальних досліджень

На стендовій установці було проведено низку експериментів з термохімічного перероблення сапропелітового вугілля на повітряному і водно-повітряному дутті (Додаток Б). Загалом було проведено 15 експериментів, з них 6 на повітряному дутті, 8 на водно-повітряному, водяному дутті і один – пробний з використанням в якості дуття пероксиду водню. В результаті експериментів було прогазифіковано понад 2140 кг вугілля, отримано 1150 кг золи і більше 222 кг смоли та відібрано для аналізу 74 проби генераторного газу. У верхній частині газогенератора створювалась реакційна (розігріта) зона і шляхом подачі дуття проводився процес газифікації вугілля. При цьому потік гарячих газів, виходячи із цієї зони, поступово пошарово нагрівав вугілля, що було розташоване нижче. Це призводило до виділення з нього парів смоли та

води, які потім поступали в холодильник та сепаратор і конденсувалися. Разом з рідкою фазою в процесі газифікації утворювався горючий газ з теплотворною здатністю близько 3,7 МДж/м³. Аналіз результатів експериментів показав, що сапропелітове вугілля, не дивлячись на його високу зольність, є доброю сировиною для термохімічного перероблення.

Газогенератор стендової установки дозволяє максимально завантажити (в залежності від кусковості) до 220 кг товарного вугілля. Для спалювання цієї кількості вугілля необхідно до 2200 м³ повітря або, відповідно, 440 м³ кисню.

Повітряне дуття

В ході експериментів виявилось, що процес пошарової газифікації сапропелітового вугілля на повітряному дутті з витратою повітря 70–170 м³/год. проходить досить стабільно з високим екзотермічним ефектом. Завдяки цьому температура в реакційній зоні часто досягала величини, більшої 1100⁰С. Результати експериментів на повітряному дутті наведені у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Зведені результати газифікації сапропелітового вугілля на повітряному дутті

N експерименту	Завантажено вугілля, кг	Вихід основних продуктів газифікації				Середня теплота згоряння газу за складом, МДж/м ³
		Зола		Смола		
		кг	% мас. на вугілля	кг	% мас. на вугілля	
3	171,5	102	59,3	15,1	8,8	2,71
4	167,4	77	45,8	14,9	8,9	3,66
8	169	85,5	50,6	11,7	6,9	4,71
9	148	81,0	54,7	10,1	6,8	4,76
10	169,5	104,0	61,2	11,7	6,9	2,76
11	166	79,0	47,6	10,3	6,2	3,67
Всього	992,4	528,5	53,2	73,8	7,4	3,73

Підсумовуючи результати експериментів на повітряному дутті, можна сказати таке. В результаті газифікації 992,4 кг вугілля було отримано 528,5 кг золи (53,2% мас. на вугілля) і 73,8 кг смоли (7,4% на вугілля). Варто зауважити, що під час короткочасної (3–4 хв.) подачі в реактор води близько 10 дм³/хв. або 60 кг/год., було отримано чистий «водяний» газ з теплотою згоряння до

12,3 МДж/м³ з вмістом горючих компонентів в середньому 87%. Вміст метану збільшувався зі зниженням температури і з підвищенням тиску. Вихід смоли у всіх експериментах на повітряному дутті змінюється в межах 6,2–8,9 % за масою і становить в середньому 8%. Теплотворна здатність генераторного газу в середньому становила 3,73 МДж/м³.

Водно-повітряне дуття

Витрата повітря в експериментах становила в середньому 97 м³/год. (змiна в подачі від 50 м³/год до 150 м³/год), а води, в середньому, 8,2 кг/год. або – 0,2 кг на 1 кг вугілля (таблиця 4.5).

Таблиця 4.5 – Зведені результати газифікації сапропелітового вугілля на водно-повітряному дутті

№ експерименту	Завантажено вугілля, кг	Вихід основних продуктів газифікації				Середня температура згоряння газу за складом, МДж/м ³
		Зола		Смола		
		кг	% мас. на вугілля	кг	% мас. на вугілля	
1	170,5	86	50,4	20,4	12,0	4,62
2	152	83	54,6	18,5	12,2	5,83
5	168,5	72,5	44,2	20,7	12,3	4,76
6	214,0	80	37,4	25,4	11,9	4,50
7	113,4	49,7	43,8	14,3	12,6	3,28
12	203	120	59,1	23,8	11,7	4,48
13	109	59	54,1	11,8	10,8	4,35
14	119	68	51,2	13,6	11,2	6,01
Всього	1249,4	626,2	50,1	148,5	11,9	4,94

Примітка. Середні значення: витрата повітря – 95 м³/год. (експеримент № 12–14), 100 м³/год. (експеримент № 1–7); витрата води – 8,2 кг/год. (або 0,2 кг/кг вугілля); тиск – 0,25 МПа; температура – 960 °С.

Співвідношення води до повітря становило у середньому 165 г води на 1 м³ повітря (теоретично цей показник становить 150 г води на 1 м³ повітря). Теплотворна здатність генераторного газу була вищою порівняно з теплою згоряння газу, отриманою на повітряному дутті, і становила в середньому 4,9 МДж/м³. Вищим був також і вихід смоли, який у середньому становив

11,9% (на повітряному дутті цей показник складав близько 8%). Хоч були завантажені куски різних фракцій крупності (1–70мм), при візуальному огляді зауважено, що зола є однорідною.

Застосування водно-повітряного дуття дозволило знизити температуру реакційної зони в газогенераторі до рівня $\leq 1000^{\circ}\text{C}$, і, крім цього, це дало змогу регулювати температуру в зоні реакції шляхом зміни співвідношення кількості води і повітря, які подаються в газогенератор. Було підтверджено також, що співвідношенням компонентів вода-повітря при водно-повітряному дутті можна в якійсь степені впливати на якість генераторного газу, досягаючи певного значення його теплоти згоряння, наприклад 4,6–5,8 МДж/м³ (експерименти №№ 1, 2), так і на вихід кам'яновугільної смоли, доводячи її вихід до 13-15% від маси завантаженого вугілля, враховуючи при цьому, що вихід смоли збільшується із зменшенням тиску в реакторі.

Водяне дуття

Під час проведення експериментів було зауважено, що перехід на цикл подачі у газогенератор самої лише води призводить до значного, але короткочасного зростання теплоти згоряння газу – у середньому до величини 10,4 МДж/м³ (таблиця 4.6), але при цьому падає температура газифікації. Тому потрібно чітко витримувати тривалість газифікації повітрям і тривалість подачі самої лише води у реактор.

Для підвищення кількості і якості смоли варто використати основні положення результатів роботи [382], які захищені авторським свідоцтвом на винахід.

Для повнішого розуміння процесу газифікації наведемо нижче детальніший аналіз експерименту № 14 (Додаток Б, таблиця Б.17; таблиця 4.6). В газогенератор завантажено 119 кг вугілля, в якому міститься, % мас.: вологи – 1,84; горючих компонентів – 48,2. Зола цього вугілля складає 49,8 % мас. Таким чином, в газогенератор завантажено $119 \cdot 0,018 = 2,1$ кг води; $119 \cdot 0,498 = 59,5$ кг золоутворюючих компонентів та $119 \cdot 0,482 = 57,3$ кг горючих компонентів. Елементний склад горючої речовини, %: С – 76,0; Н – 6,6; S – 1,0;

Таблиця 4.6 – Основні результати газифікації сапропелітового вугілля водою

№ експ.	№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згорання за складом, МДж/м ³
		Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
		N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
8	5	7,31	0,98	10,39	40,59	35,31	1,09	0,13	81,18	9,95
9	6	3,38	0,22	4,19	63,97	26,94	1,19	0,04	92,14	10,97
1	7	7,36	0,95	10,41	44,63	35,27	1,11	0,18	81,07	9,99
2	6	3,44	0,20	4,22	64,03	26,91	1,18	0,03	92,15	11,22
14	5	6,79	0,56	8,49	43,14	39,92	1,01	0,09	84,16	10,21
14	6	8,83	0,55	9,40	47,67	32,36	1,08	0,11	81,22	10,02
Середнє значення									83,65	10,39

N – 0,4; O – 16,2 (за різницею), тобто в газогенератор завантажено: вуглецю – $57,3 \cdot 0,76 = 43,6$ кг; водню – 3,7 кг; сірки – 0,57 кг і азоту – 0,2 кг.

Експеримент тривав 3,5 год. За цей час в реактор було подано 210 м³ повітря, 23 кг води і отримано на виході 13,6 кг смоли, 68 кг золи, 40 кг підсмольної води і майже 245 м³ горючого газу. Середній тиск в реакторі 0,2 МПа, середня температура – 850 °С, витрата повітря була на рівні 55 м³/год. і середня витрата води – 7,5 кг/год. В перших пробах склад і калорійність генераторного газу були відносно стабільними з невеликими відхиленнями. Перед відбором проби № 4 припинили подачу в газогенератор води. Якість горючого газу погіршилась. Перед відбором проб № 5, 6 припинили подачу повітря, подавали лише воду і було отримано “водяний” вугільний газ високої калорійності (більше 10 МДж/м³).

Стабільний період синтезу проходив при наступних параметрах, в середньому: витрата повітря – 55 м³/год., витрата води – 7,5 л/год., об’ємний склад горючого газу, % : N₂ – 67,3; O₂ – 2,51; CO₂ – 2,48; CO – 19,23; H₂ – 6,91; CH₄ – 1,19; C₂H₆ – 0,29. Відповідно, елементний склад одного кубічного метра газу, м³/м³: N₂ – 0,673; O₂ – 0,135; H₂ – 0,103, C – 0,105, середня калорійність газу – 3,65 МДж/м³ (без врахування проб №№ 5, 6). Звертає на себе увагу

відсутність сірки (сліди) у складі газу. Сірка, скоріш за все, перейшла у кам'яновугільну смолу та підсмольну воду (конденсат).

Загальний об'єм кисню у закачаному в реактор об'ємі повітря (210 м^3) складає 43 м^3 ($210 \cdot 0,204$), а у генерованому газі його всього 33 м^3 ($245 \cdot 0,135$). Різниця складає $43 - 33 = 10 \text{ м}^3$. Цей кисень скоріш за все був витрачений на утворення конденсату в кількості 20 м^3 газової фази або 15 дм^3 води в конденсаті. Крім того, $2,1 \text{ дм}^3$ води виділилося з вугілля і біля 22 дм^3 було закачано в реактор разом з водно-повітряним дуттям. Отже, водний баланс процесу практично збігається.

Деякий надлишок води в реакторі утворився, мабуть, внаслідок реакції кисню з воднем летких компонентів вугілля, адже в наших умовах не може бути зворотнього процесу, тобто розкладу води з наступним утворенням H_2 і CO , тому що середня температура в реакторі ($830 \text{ }^\circ\text{C}$) є недостатньою для деструкції води. Для покращення умов синтезу необхідно підняти температуру в реакторі до $860\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

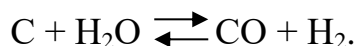
Середнє відношення витрати води до витрати повітря, тобто питома витрата води в ході експерименту підтримувалася на рівні $7,5 \text{ кг}/55 = 137 \text{ г}/\text{м}^3$ повітря, що є близьким до розрахункової величини $150 \text{ г}/\text{м}^3$. Перевищення цього значення у випадку розкладу води призводить до зниження температури в реакторі і до затухання процесу синтезу. Тому перевищення цієї межі і наступне збільшення питомої витрати води є недоцільним. Реальний шлях покращення умов синтезу – попередній розігрів реакційної зони в достатньо великому об'ємі до високих температур ($\geq 900 \text{ }^\circ\text{C}$).

Необхідно відзначити, що при завантаженні газогенератора неоднорідним кускоподібним вугіллям після завершення експерименту візуально було видно, що не все вугілля прогазифікувалося. У ньому утворилися прохідні канали, через які реагенти «проскакували», не вступаючи в реакцію. Очевидно, що газогенератор доцільно завантажувати більш однорідним паливом, наприклад, крупністю $10\text{--}30 \text{ мм}$, і дуття проводити рівномірно по всій площі поперечного перерізу газогенератора.

Відзначимо також, що внаслідок байпасів у газогенераторі, в експерименті був задіяний не весь вуглець вугілля. Так, у газову фазу перетворилося лише $245 \cdot 0,105 = 26$ кг вуглецю, у рідку фазу, тобто смолу і підсмольну воду, перейшло не більше 10 кг вуглецю – разом 36 кг, тобто близько 68 % від кількості завантаженого в реактор (53,7 кг) вуглецю. Залишок вуглецю – 17,7 кг вивантажили разом із золою з реактора після завершення експерименту. Покращити вступ вуглецю в реакцію можна як за рахунок більш рівномірного конвективного переносу зони синтезу, так і шляхом підвищення її температури.

Вихід смоли доволі стабільний в межах одного типу дуття в розрахунку на вихідне вугілля. В той же час, розбіжності в кількості залишку, що не згорів (золи) та теплотворної здатності цільового газу коливаються в широких межах. Очевидно, це пов'язано як з неоднорідністю вихідної сировини, так і з різним температурним режимом експериментів. Як приклад, дані наведено у додатку Б, таблиця Б.2 (Експеримент №4). Однак, зауважимо, що на температуру і відповідно складу газу буде впливати і просування фронту горіння по довжині реактора.

Привертає увагу доволі помітна кількість водню, наявного у генераторному газі, навіть і без подачі зовнішньої води. Він, очевидно, утворюється при температурі ≥ 850 °C за наступною реакцією



Збільшення кількості водню у газі сприяє підвищенню калорійності останнього.

Таким чином, проведені експерименти вказують на перспективність термохімічного перероблення сапропелітового вугілля, яке на даний час складається у відвали. Для уникнення зайвих затрат на перевезення золоутворюючих компонентів, процес доцільно здійснювати у місцях видобутку. Середній вміст горючих компонентів отриманого газу становитиме, %: CO – 20–25, H₂ – 5–10. Це лише незначно нижче від вмісту їх у газогенераторному газі, який одержується з кондиційних сортів вугілля

відповідно 45–56 % та 10–13 % [238]. Близькі також величини теплотворної здатності генераторного газу із сапропелітового вугілля – 4,5–5,5 МДж/м³ та з гумусового вугілля – 4,2 – 5,7 МДж/м³.

Особливо варто звернути увагу на значну кількість смоли, що утворюється – 10-12% на масу сапропелітового вугілля. Це цінна сировина – вона може бути використана безпосередньо як компонент дорожнього бітуму для асфальтних покриттів або як додаток до котельного палива. Однак, більш економічнішою видається її глибоке хімічне перероблення, наприклад – одержання з неї шляхом гідрування синтетичного рідкого палива. Подібні процеси освоєно технологічно для смоли коксування [22].

Дослідженнями складу отриманих зразків смоли нами виявлено значні кількості фенолів, що містяться в ній [103, 141, 452]. Феноли можуть знайти застосування у промисловості.

Характеристика смоли газифікації

Основним цільовим продуктом при газифікації був горючий газ. Але також в більших чи менших кількостях утворювалась смола, що кипить при досить високих температурах. З метою вивчення можливостей утилізації цієї складової доцільно було дослідити її склад та фізико-хімічні властивості. Відомо, що вугільні смоли, незалежно від методу їхнього одержання (коксування, напівкоксування, піроліз вугілля, його екстракція чи розчинення в надкритичних умовах), є цінною сировиною для хімічної промисловості, в тому числі і для отримання синтетичного рідкого палива шляхом гідрування [7,173,455].

Варто також враховувати, що в процесі підземної газифікації виділяється значно більше газів, ніж при коксуванні або напівкоксуванні вугілля, і ці гази виноситимуть із собою багато легколетких вуглеводнів з низькими температурами кипіння. Щоб утилізувати цей цінний продукт – аналог бензольно-толуольної фракції, варто передбачити або глибоке охолодження газів, або, що доцільніше, їхнє вловлювання абсорбцією відповідними поглиначами.

З метою порівняння смоли, отриманої при газифікації високозольного сапропелітового вугілля та при газифікації гумусового вугілля, наведемо наші результати дослідження смоли гумусового вугілля, одержаної на лабораторній установці моделювання процесу ПГВ в присутності води при високих термобаричних параметрах (температура 850–950 °С, тиск 0,1–9,6 МПа) [138].

Сировиною було гумусове вугілля Межиріченського родовища (Львівсько-Волинський кам'яновугільний басейн) з такими характеристиками: вологість – 1,5%; зольність – 4,9%; густина – 1300 кг/м³. Елементний склад (%): С – 85,2; Н – 5,1; N – 1,36; S – 0,93; O – 7,41 (за різницею).

Отримана первинна смола – це густа рідина темно-коричневого кольору з різким фенольним запахом. В таблиці 4.7 наведені деякі її усереднені фізико-хімічні характеристики. Високі значення показників заломлення світла вказують на її переважно ароматичний характер, що підтверджують також дані елементного аналізу. В усіх випадках співвідношення Н:С є меншим 1:1, що вказує на переважання циклічних ароматичних структур з відносно невисоким вмістом нафтових циклів. Вміст сірки є незначним (0,7–2,2%), але з врахуванням високої молекулярної ваги фракцій смоли можна припустити присутність в смолі більше 10% сірковмістних сполук.

Визначення групового складу смоли проводилося методом елюентної хроматографії на силікагелі АСК при температурі 40–50 °С. Парафіно-нафтонова фракція виділялася петролейним ефіром при температурі 70–100 °С. Нафто-ароматична фракція виділена поступовим промиванням розчином 5, 10 та 15 % розчинами бензолу в петролейному ефірі. Смоли силікагельові виділені: бензольні – бензолом, спиртобензольні – спиртобензолом. Асфальтенові кислоти з окремих проб екстрагували етиловим спиртом, асфальтени – бензолом.

Таблиця 4.7 – Фізико-хімічна характеристика смоли газифікації гумусового вугілля водою [138]

Умови експерименту		Вихід смоли, % мас.	Показник заломлення, n_D^{20}	Елементний склад смоли, % мас.		Груповий склад смоли, % мас.								
Температура, T, °C	Тиск, P, МПа			С	Н	Вуглеводні			Смоли силікагельові			Асфальтенові речовини		
						метано-нафтені фракція	нафтені-ароматична фракція	Сума	бензолі	спиртобензолі	Сума	асфальтени	асфальтенові кислоти	Сума
850	0,4	5,62	1,6075	89,88	8,37	18,13	29,55	47,68	17,24	13,38	30,62	7,39	14,32	21,712
	1,2	5,41	-	89,34	7,85	22,10	24,85	46,95	19,05	8,22	27,27	11,72	14,06	5,78-
	3,6	5,21	1,6478	90,85	8,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-
900	0,4	5,41	1,6521	87,91	6,73	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,2	5,30	1,6799	86,38	8,59	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3,6	4,20	1,6798	92,25	7,31	10,69	17,06	26,75	15,01	25,77	40,78	22,69	8,79	31,48
	9,6	4,08	-	-	-	11,43	22,47	33,90	9,34	25,93	35,37	11,03	19,81	30,84
950	1,2	4,12	1,6762	91,01	7,25	-	-	37,26	-	-	38,56	18,73	5,46	24,19
	3,6	3,91	1,6733	90,75	7,28	6,37	31,05	37,42	12,88	25,96	38,84	15,95	7,79	23,74

Примітка: вміст сірки у смолі – 0,7 – 2,2 % мас.

Для порівняння наведемо також середній склад смол напівкоксування та коксування вугілля. Згідно з [39] смола півкоксування бурого вугілля (Чехія, родовище Мост) характеризується значно нижчим вмістом вуглецю та вищим – кисню (%): фракція 260–320⁰С містить С – 80; Н – 9,6; S – 0,46; N – 0,47; О – 9,5; фракція 320–360⁰С – С – 81,2; Н – 9,7; S – 0,47; N – 0,39; О – 8,3. Подібний склад має дистилят середньотемпературних смол термічного розкладу Ірша-Бородинського вугілля [305] (мас. %): С – 80–82,7; Н – 8,6–8,9; S – 0,5–0,55; N – 0,68–0,76; О (за різницею) – 7,3 – 9,9. Смола ж коксування з вугілля Рурського басейну характеризується значно вищим вмістом вуглецю та нижчим – водню та кисню (мас. %): С – 91,4; Н – 5,3; S – 0,8; N – 0,9; О – 1,8 [454].

Отримана в процесі лабораторних експериментів [103, 452] смола має переважно ароматичний характер і за своїми властивостями наближається до смоли коксування гумусового вугілля. З підвищенням тиску вихід смоли знижується, наприклад, при температурі 850⁰С з 5,62 % мас. при 0,4 МПа до 5,21 % маси при 3,6 МПа. Зростання температури також зменшує вихід смоли (таблиці 4.8). Ці дані співпадають з результатами, викладеними в роботі [134].

Смола практично не вміщує фракцій, що легко киплять, а в процесі її вакуумної перегонки одержано до 50% фракцій з температурою кипіння 200–400⁰С (в перерахунку на атмосферний тиск), причому в кубі залишається твердий нелеткий залишок. У дистиляті наявна значна кількість ненасичених сполук, здатних з часом до полімеризації, які можна усунути промивкою сірчаною кислотою. Залишок після цієї промивки має ароматичний характер, на що вказують як результати елементного аналізу (%): С – 85–87, Н – 9–11, так і відносно високі значення показника заломлення світла ($n_D^{20} \cdot 1,50 - 1,58$) та густини ($d_4^{20} \cdot 0,88 - 0,92$), а також характер УФ – та ІЧ–спектрограм. Кріоскопічно визначена молекулярна маса знаходиться в межах 140 – 270 [452].

Детальніше нами була вивчена смола, одержана на стендовій установці шахтного типу [123] при паро-повітряній газифікації сапропелітового вугілля цього ж басейну, (% daf): С – 76,2; Н – 5,4; N – 0,4; S – 1,1; О – 16,9 (за

різницею). Ця смола утворюється з помітно вищим виходом: до 12 % на масу вугілля, причому у вакуумі може бути віддистильовано до 65 % від її кількості [207]. В дистиляті міститься значна кількість фенолів, які усувають послідовним відмиванням 10 % розчином лугу та водою. Завдяки значному вмістові фенолів сиру смолу, подібно до випадків із сланцевою смолою, можна було б застосувати для консервації деревини, наприклад, залізничних шпал, що, однак, потребує її додаткового дослідження. Це ж стосується і фенолів.

Дистилят смоли після усунення фенолів та відстоювання від води був підданий вакуум-перегонці при залишковому тиску 20 мм.рт.ст. ($\approx 2666,7$ Па). Виходи поодиноких фракцій відносно первинного дистиляту та їхні основні фізико-хімічні властивості наведені у таблиці 4.8.

Таблиця 4.8 – Вихід та фізико-хімічні властивості окремих фракцій смоли пароповітряної газифікації сапропелітового вугілля Львівсько-Волинського басейну (стендова установка) [103]

Температура кипіння, °С		Вихід, %	d_4^{20}	n_D^{20}	Середня молекулярна маса
У вакуумі, 20 мм рт.ст. (2666,7 Па)	При атмосферному тиску				
70–80	178–190	9,31	0,9760	1,527	134,6
80–90	190–202	12,45	0,9764	1,531	142,2
90–105	202–220	13,46	0,9804	1,534	152,9
105–125	220–242	11,98	0,9987	1,541	173,8
125–145	242–260	11,55	0,9970	1,548	181,5

З ростом температури кипіння фракцій їхнє забарвлення змінюється від солом'яно-жовтого до коричневого, водночас зростає їхня в'язкість, а кубовий залишок взагалі твердне. Елементний склад окремих фракцій різниться незначно: вміст вуглецю змінюється в межах від 81,4 до 83,5 %, водню – 9,3–9,7 %. Ці дані, як і високі значення показника заломлення та питомої маси фракцій, вказують на їхній ароматичний характер, проте високий середній вміст гетероатомів: 9,2–6,9 % (з них $\sim 1,5\%$ сірки) свідчить, що в дистиляті знаходиться 35–45 % сполук, які містять гетероатоми, переважно кисень.

Ймовірно, що це алкілароматичні прості етери, що підтверджується даними розшифрування ІЧ-спектрів.

Як і у випадку з сумарними смолами, на ароматичний характер дистилляту вказують також ІЧ-та УФ-спектри фракцій. В ІЧ-спектрі (рис. 4.3) відсутні смуги поглинання, характерні для гідроксильної та карбонільної груп (3600–3630 та 1700–1550 см^{-1}), тобто відсутні феноли, спирти, кетони та естери. Наявність смуги 1455 см^{-1} , яка відповідає деформаційним коливанням метильної групи в $\text{O}-\text{CH}_3$, а також сильне поглинання при 1215 см^{-1} , пов'язане з валентним асиметричним коливанням групи $\text{Ar}-\text{O}-\text{Alk}$, вказують на значні кількості у фракціях ароматично-алкільних етерів.

Ароматичний характер дистилляту із смоли підтверджується даними його УФ-спектру (рис. 4.4), де спостерігається інтенсивне поглинання в області 230–300 нм, характерне для ароматичних структур; слабкі максимуми, що спостерігаються в цій області при 311, 320, 265, 282 нм, можуть належати сполукам нафталіну.

Отже, фракції смоли газифікації з низькими температурами кипіння – це, в основному, суміш алкілбензолів та алкілнафталінів з короткими алкільними ланцюгами та алкілароматичних етерів.

Склад одержаних смол зумовлює і перспективи їхнього подальшого використання після усунення фенолів та ненасичених сполук. Тут можливим буде або безпосереднє використання окремих фракцій в якості розчинників (додатків до дизельного палива), пом'якшувачів синтетичних каучуків тощо, або перетворення на синтетичне рідке паливо. Проте, всі ці варіанти потребують подальшого дослідження.

Перші фракції перегонки смоли газифікації за температурою кипіння відповідають оливі кам'яновугільної смоли середнього складу (т. кип. 180–230°C) – сировині для отримання нафталіну і фенолів, вміст яких у ньому знаходиться в середньому у межах 20% та 35% відповідно. Середня олива є також джерелом отримання азотистих основ – піридину і хіноліну.

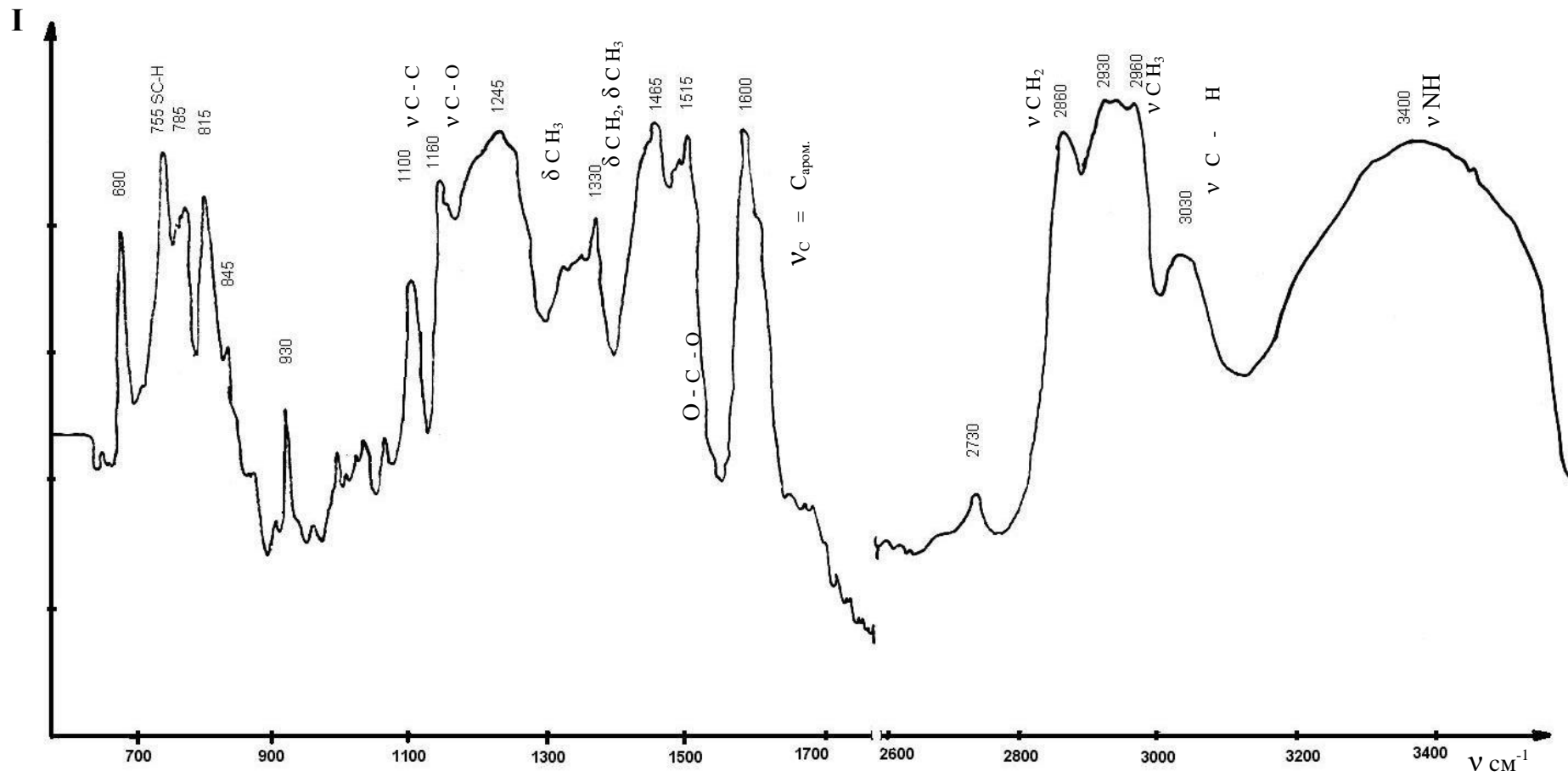


Рисунок 4.3 – ІЧ-спектр фракції 178–190°C

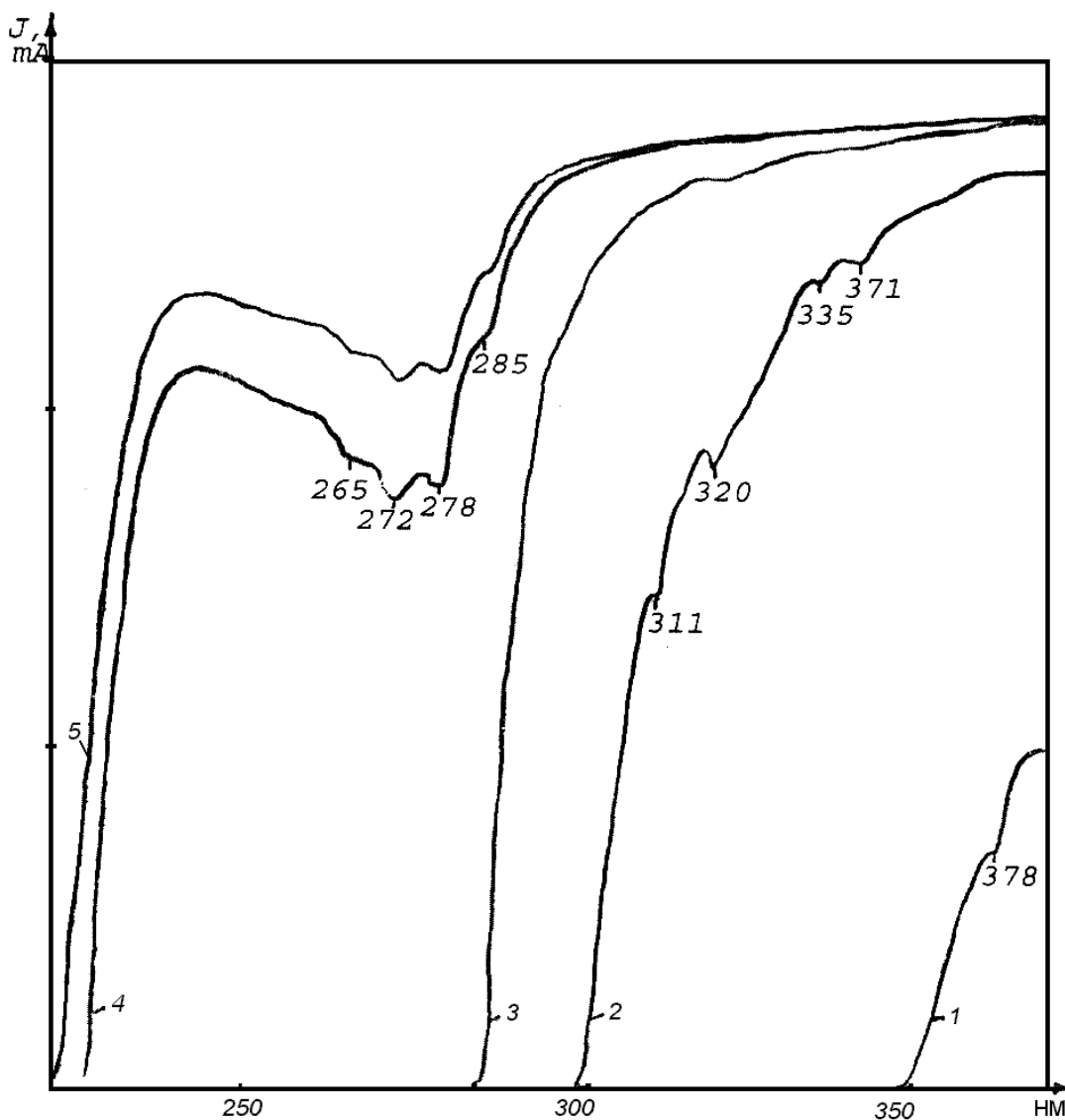


Рисунок 4.4 – УФ-спектр фракції 178–190°C у розчині ізооктану

Розбавлення: 1 – 1:100; 2 – 1:1000; 3 – 1: 10000; 4 – 1: 50000; 5 – 1: 100000

Хроматографічне дослідження фракцій смоли газифікації, що відповідають "середній" оливі, дало змогу встановити наявність у них як нафталіну, так і алкілнафталінів, однак вміст нафталіну у фракціях смоли значно нижчий, ніж в "середній" оливі кам'яновугільної смоли. Так, при їхньому охолодженні не спостерігається виділення кристалів нафталіну, як це було у випадку з "середньою" оливою кам'яновугільної смоли – джерела так званого "пресованого" нафталіну. Очевидно, виділення із смоли ароматичних

вуглеводнів (окрім нафталіну, ідентифіковані ще мезитилен, тимол, бутилбензол) буде можливим тільки при умові її чіткої ректифікації на вузькі фракції з наступною низькотемпературною кристалізацією. Але внаслідок наявності у смолі значних кількостей низькоплавких кисневмісних сполук, насамперед етерів, такі процеси будуть результативними лише для виділення високоплавких речовин, що добре кристалізуються.

Певні відомості про склад смол термічної переробки вугілля можуть дати дані роботи [454].

За своєю температурою кипіння перші фракції смоли відповідають важкому бензинові (до 200 °С) і освітленому маслу (200–250 °С). Оскільки основними компонентами смол є ароматичні вуглеводні і кисневмісні сполуки типу етерів, тобто речовини, що характеризуються високими значеннями октанових чисел, то можливо доцільним буде додавання їх відповідних фракцій до бензину, звичайно, після попередньої стабілізації, деодорації і відділення сірковмісних залишків. Водночас такий груповий склад ставить під сумнів можливість застосування смоли як добавки до освітлювального керосину або дизельного палива внаслідок несприятливих експлуатаційних характеристик ароматичних вуглеводнів: низького октанового числа, здатності до сажоутворення.

Фракції смоли з температурою кипіння нижче 260°С частково, а з температурою кипіння вище 260°С повністю кристалізуються при кімнатній температурі. За температурним інтервалом кипіння вони відповідають "середній" (230–270 °С) і антраценовій (270–360 °С) олівам кам'яновугільної смоли. "Середня" олива є джерелом отримання алкілнафталінів, дифенілу, дифенілоксиду, хіноліну і т. п., а антраценова – антрацену (вміст 40–50%), карбазолу, фенантрону. Всі ці сполуки є цінною сировиною для отримання барвників, термостійких полімерів, фунгіцидів, інсектицидів та іншої продукції промисловості органічного синтезу. Однак можлива наявність і вміст цих речовин у фракціях смоли газифікації чи піролізу та способи їхнього виділення потребують подальшого дослідження.

За аналогією з відповідними фракціями кам'яновугільної смоли широкі фракції смоли газифікації можуть знайти застосування як розчинники, поглинальні оливи, компоненти лаків і фарб, оливи для просочування деревини, так і, врешті решт, як важке котельне паливо чи як в'язуче для будівельних і дорожних бітумів.

Ще одна можливість утилізації смоли газифікації, особливо її важких фракцій і нелеткого пекового залишку від дистиляції – це їхня карбонізація (термічне обвуглювання) з метою одержання твердих продуктів: сажі та електродного коксу. Практична відсутність в смолі газифікації попелу дає змогу припускати доцільність такої її переробки. Сажа в даний час є крупнотонажним продуктом, що застосовується, насамперед, як наповнювач гуми. Не меншими є потреби народного господарства в електродному коксі, що використовується в електрометалургійних процесах отримання алюмінію, вуглецевих футеровок, графіту тощо. Електродний кокс продукують зараз переважно з важких нафтових залишків.

У роботі [248] наведена принципова схема переробки важких фракцій кам'яновугільної смоли з температурою кипіння вище 360°C і питомою вагою $1,25\text{--}1,30\text{ г/см}^3$ на електродний кокс при температурах $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$. Вихід коксу досягає біля 55% в перерахунку на смолу, а важких олив, що складаються з ароматичних вуглеводнів – 38%. Крім того, утворюється газ, що складається переважно з водню і метану.

Зупинимося на можливостях утилізації фенолів. За складом феноли піролізу не відрізняються принципово від фенолів коксування вугілля і містять ті ж компоненти: фенол, крезолі, вищі алкілфеноли [454], а тому подібними будуть і шляхи їхнього використання для виділення індивідуальних фенолів чи фенольної суміші – креозоту. Індивідуальні феноли та їхні суміші застосовуються в хімічній промисловості для одержання фенол-формальдегідних пластмас, як дезинфікуючі і протигрибкові речовини, особливо при консервації деревини та ін.

Варто підкреслити, що поряд з фенолами смоли газифікації чи піролізу, особливо низькомолекулярні (фенол, крезолі), будуть знаходитися і в підсмольних водах. Як з точки зору екології, так і економіки варто обов'язково передбачити їхнє вилучення, однак принципових відмінностей порівняно з утилізацією і знешкодженням підсмольних вод коксохімічних заводів очікувати не слід, лише необхідно буде враховувати наявність у водах газифікації великих кількостей низькомолекулярних кисневмісних продуктів – спиртів, кетонів, карбонових кислот.

Одержані результати можна порівняти з даними роботи [25], в якій показано, що на пілотній установці підземної газифікації пластів вугілля штату Вайомінг утворюється до 50 % фенолів і лише близько 20 % вуглеводнів при відносно незначному вмістові інших кисневих сполук (8 %). Така різниця у складі смол зумовлена, очевидно, як складом і характеристиками вугілля, так і умовами газифікації.

Підсумовуючи можна сказати, що смоли газифікації низькоякісного сапропелітового вугілля близькі за складом до смол коксування кам'яного вугілля. Відповідно, основні напрямки їхнього використання будуть подібними. Проте, враховуючи певні відмінності між ними в складі, у кожному окремому варіанті переробки та утилізації смоли варто передбачити детальну перевірку пропонованого процесу.

Вміст мікроелементів в продуктах газифікації сапропелітового вугілля Львівсько-Волинського басейну

Широке впровадження маловідходних та безвідходних технологій вимагає повнішої утилізації відходів спалювання, газифікації, коксування та гідрогенізації твердих палив. Існуючі технології дозволяють вилучати не один десяток елементів, що присутні у вугіллі, і які вкрай необхідні народному господарству. (Ga, Ge, U, Be, Ag, Au, Re та ін.).

Процес збагачення вугілля елементами необхідно розглядати як з точки зору хімічних властивостей цих елементів, їх здатності міцно зв'язуватися органічною речовиною (ОР), так і з точки зору геологічних умов

вуглеутворення та вугленагромадження, в т. ч. впливом процесів діагенезу. Тут мається на увазі і значна роль прогресивної мінералізації нагромадження мікроелементів з розвитком метаморфізму вугілля. Концентраторами мікроелементів можуть виступати в першу чергу хімічні елементи Fe і Al, що нагромаджуються, а також існуючі в рухомій формі ОР та приточні води, що живлять вугільні родовища [483].

Вміст мікроелементів в продуктах газифікації сапропелітового вугілля визначався методом емісійного спектрального аналізу [114]. Оскільки різноманітність мінерального складу і особливо наявність в різних формах вуглецю затруднює проведення повного аналізу вугілля та продуктів його переробки прямими спектральними методами, то оптимальні умови аналізу встановлювалися експериментально. Для підвищення відтворюваності та чутливості робочих методик здійснювалися процеси збудження спектрів, а також фотометрування аналітичних ліній.

Як показують результати спектральних аналізів (таблиця 4.9) в золі вміст Ti, Cu, Be, Zn, Mo, Mn, B збільшився в 1,5–2 рази, що в основному корелюється зі ступенем зольності зразків, які аналізувалися. В той же час концентрації Zn, Y, Cr практично не змінюються. Це дає підстави припустити причетність вказаних елементів головним чином до неорганічної частини вугілля. Вміст Ni і V збільшився більш ніж в 2–3 рази, тоді як приблизно в 6 разів збільшився вміст Co, Sr. При цьому концентрація Sr перевищує 1000 г/т і є вдвічі більшою за концентрацію Ba. Вміст германію є на рівні десятих часток г/т, тобто на рівні граничних можливостей прямих спектральних визначень, що ускладнює здійснення якісного контролю його вмісту. Концентрація Pb в золі зменшилася приблизно на третину, що на нашу думку пов'язано з перерозподіленням його по інших продуктах газифікації.

Результати гамма-спектрометричного аналізу показують, що в золі газифікації сапропеліту вміст Th і U вдвічі перевищує відповідні рівні у вугільних зразках, в той же час в смолисто-асфальтенових продуктах кількість цих елементів складає перші відсотки від вихідних значень.

Таблиця 4.9 – Середній вміст мікроелементів у продуктах газифікації сапропелітового вугілля Львівсько-Волинського басейну, г/т [114]

Елемент	Вихідне вугілля			Зола газифікації			Пек перегонки смол			Смола газифікації		
	n_8^B	n_8	n_7^B	n_8^B	n_8	n_7^B	n_8^B	n_8	n_7^8	n_8^B	n_8	n_7^8
Zr	87	94	83	263	278	224	11,4	32,1	21,6	–	–	–
Cr	67	52	84	65,1	79,4	73,3	783	942	1004	67,2	10,8	73,5
V	160	120	140	460	521	487	22,4	26,1	24,7	7,8	–	3,9
Mo	2,4	2,9	1,5	2,9	4,8	3,6	4,1	7,2	4,8	1,1	–	1,2
Ti	1400	1200	1600	2690	1838	2315	118	142	164	86,3	12,7	81,4
Ni	33	31	32	62,4	142	67,3	36,2	47,5	38,3	7,5	1,7	6,3
Co	11	8,4	7,6	64,3	92,2	69,3	–	–	–	–	–	–
Y	61	47	52	60,2	56,9	57,4	4,2	6,0	5,3	2,6	–	2,8
La	11	16	14	15,8	24,7	14,5	13,7	32,4	16,8	18,3	73,6	75,1
Mn	670	590	700	1240	1632	1547	194	217	226	61,4	71,6	83,3
Ba	290	210	260	572	528	563	242	260	238	362	–	481
Sr	250	130	240	1522	1184	963	36,2	38,7	29,4	–	–	–
Cu	390	280	360	461	573	566	1722	3518	5610	926	12,7	1539
Zn	46	–	–	13,6	41,8	53,5	1164	962	1538	1253	174	2345
Pb	8,9	8,2	8,7	43,3	6,8	8,3	417	628	674	58,4	5,1	69,2
Ga	6,4	5,2	5,9	67,4	42,5	36,8	48,3	42,7	49,3	11,9	2,7	16,8
Ge	–	–	–	–	–	–	3,9	4,6	5,7	3,8	0,79	5,1
Be	4,0	3,1	3,6	5,14	5,0	5,2	–	–	–	–	–	–

З сапропеліту пласта n_8 в лабораторних дослідженнях витяжка бітумів складає від 0,57 до 1,42%, а при його газифікації вихід смоли досягав в середньому до 12% від завантаженого вугілля. Як показано вище, смола містить (в %): C – 87,0; H – 11,0; S – 0,55; N – 0,50; O – 0,95 (за різницею) і має переважно ароматичний характер.

У високозольному вугіллі досить важко виділити органічну речовину, яка утворює тісні зростання з мінералами. Не менш складний характер сполучення мікродомішок з присутніми вуглеводнями. Тому визначення зв'язків металів з органічною частиною вугілля набуває важливого значення не тільки з точки зору речового складу вугілля, але й з позиції розкриття характеру метало-органічних зв'язків. Для визначення елементів, які найбільше зв'язані з органічною речовиною, проводили також спектральний аналіз смоли газифікації та пеку. Смола являє собою рідину темнокоричневого кольору з різким фенольним запахом, а пек – блискучий крихкий порошок, отриманий шляхом фракційної перегонки смоли до температури 400 °C.

Чітку тенденцію нагромаджуватися в органічній складовій вугілля виявляють Zn, Ge, La, Cu, Pb, Ga. Концентрація Zn як в смолі, так і в пеку, збільшується більш ніж в 100 разів, Ge – в 5-6 разів, а Cu, Pb, Ga – приблизно в 4 рази в смолі, тоді як в пеці — у 8 разів (а Pb — в 25 разів).

Без проведення попереднього концентрування нам не вдалося знайти в смолистій речовині Co і Be, а Zr і Sr були визначені на рівні перших десятків (10-40 г/т) тільки в пеці. В ньому ж концентруються Cr і Mo, вміст яких підвищується в 12 разів і втричі відносно значень у вкопних взірцях. І, нарешті, якщо концентрація Ni, La, Ba в пеці, а Cr в смолі залишалась на рівнях концентрації у вугіллі, то присутність Mn, V, Ti, Y в пеці, а Mo, Ni, Mn, Ti, Y в смолі зменшилась в 5-10 разів, а то й в 15 разів (Ti, V, Y).

Отже, концентрація низки мікроелементів у золі та смолі газифікації сапропелітового вугілля дає підстави для їх подальшого використання у промисловості.

4.2 Газифікація карпатських менілітових сланців

Одним із потенційних джерел одержання енергії можуть бути і горючі сланці. Вже декілька століть, як не більше, їх застосовували як паливо. З кінця XVIII ст. із дистиляту шотландських сланців отримували так званий фотоген – рідину, яку використовували у світильниках. Більш інтенсивні дослідження розпочались у другій половині XX ст., особливо в країнах, які мають значні запаси сланців – США, Бразилія, Росія, Китай. Однак реально протягом довгого періоду використовувалися лише естонські сланці, причому не лише як паливо для теплових електростанцій в Кохтла-Ярве, але й як джерело хімічної сировини: отримана з них шляхом сухої перегонки смола знаходила широке застосування в різних галузях народного господарства; особливо цінними вважалися сланцеві феноли, а саме алкілрезорцини. В Україні досліджували сланці Болтишського родовища (Кіровоградська та Черкаська області), а також карпатські сланці із місцевості Синьовидне. Щоправда, внаслідок низького вмісту в цих сланцях горючих компонентів, і, як результат, невисокої теплотворної здатності, їх використання в якості палива (при наявності дешевшої нафти чи вугілля) було економічно малоефективним.

Друга причина відмови від використання родовищ сланців – екологічна. При великій зольності – 65–88 % виникають проблеми з складуванням золи. Тому навіть в Естонії, сланці якої вміщують до 40 % горючих компонентів, в 90-х роках XX ст. відмовилися від їх використання.

Однак тепер, внаслідок енергетичної кризи та різкого зростання цін на енергоносії, перспектива використання сланців може знову стати актуальною. В тому числі це відноситься і до карпатських менілітових сланців, запаси яких за оцінкою [289] складають більше 500 млрд т. У зв'язку з вичерпанням світових запасів традиційних видів палива доцільним було вивчити реальний енергетичний потенціал карпатських менілітових сланців як резерву викопного палива в майбутньому. Неважко передбачити, що проблема використання розсіяного палива в гірських породах може бути вирішена тільки за рахунок гранично дешевої технології добування палива з порід. В такому випадку

рентабельною може бути лише найпростіша технологія часткового добування палива. Якщо б вдалося без великих витрат і шкоди для екології Карпат використати хоча би 20% геологічних запасів палива, розсіяного в менілітових сланцях, це дало б змогу забезпечити енергетику України додатковим паливом на сотні років.

Але внаслідок високої вартості їх видобування, труднощів у процесі спалювання через високу зольність (88 %) [170, 286] та екологічні причини найбільш доцільною була б, на нашу думку, підземна газифікація сланців з одержанням генераторного, або синтез-газу, який можна використовувати безпосередньо, або перетворювати за реакцією Фішера-Тропша на рідке паливо. Нижче наведено результати наших досліджень з вивчення процесу газифікації карпатських сланців. Експерименти проводилися в наземній вертикальній ретортній печі [115, 123] в умовах моделювання підземного процесу газифікації.

Серед технологічних способів використання палива з гірських порід на місці їх залягання оптимальним видається метод підземної газифікації. Органічна речовина менілітових сланців має досить змінний елементний склад, особливо характерне для них співвідношення вуглецю і водню – від 6,3 до 10,4 [170, 287].

За своїми фізико-хімічними показниками КМС займають особливе становище. Основні фізичні властивості сланців: густина – 2500–3100 кг/м³, пористість – 6–9%, теплота згоряння – від 4000 до 6000 кДж/кг. Менілітові сланці характеризуються дуже міцним зв'язком органічної і мінеральної речовини, що відрізняє їх від інших видів горючих сланців [160, 169]. Мінеральна частина менілітових сланців має алюмосилікатну основу. Органічна речовина цих сланців має перемінний елементний склад. В середньому вміст у сланцях становить у %: вуглецю – 60; водню – 8,1; сірки – 6,1, азоту – 1,1 і кисню – 26. КМС характеризуються низьким відношенням Н/С, що визначатиме невисокий вихід рідких продуктів у процесі їх термічної переробки сланців [286, 180, 353]. У процесі термічної переробки сланців

мінеральна складова збагачується оксидом кремнію за рахунок виділення вологи, органічної частини і хімічно зв'язаної води. Для процесу піролізу сланців характерне відновне середовище, що приводить до збільшення вмісту оксиду заліза в мінеральній частині. Крім цього у сланцях знайдено багато мікроелементів, в тому числі цирконій, хром, барій, стронцій, нікель, цинк.

Зольність цих сланців на суху речовину у середньому становить близько 88,0 %. Середнє значення вологості сланців не виходить за межі 1,5–2,5 %, а максимальне не перевищує 5–6 %. Сланці нижньоменілітової світи вміщують незначну кількість карбонатних мінералів.

Щодо *сірчистості*, то менілітові сланці відносяться до копалин із досить значним вмістом сірки. Вміст загальної сірки ($S^c_{\text{заг.}}$) у перерахунку на суху масу складає від 1,0 до 4,5%. Найчастіше вміст сірки у пробах є в межах 1,5–3%. Сірка у менілітових сланцях знаходиться в різних формах: сульфатна, сульфідна і сірка, пов'язана з органічною речовиною. На долю сульфатної (піритної) форми сірки припадає до 80% від її загального вмісту [282, 313]. У випадку промислового використання сланців це буде призводити до значного забруднення довкілля.

Органічна речовина (органічна маса) КМС – складний комплекс хімічно зв'язаних органічних і мінеральних речовин, який за елементним складом нагадує буре вугілля. Невелика частка органічної маси – це взаємопов'язані гумінові і бітумні речовини, котрі відносно легко екстрагуються органічними розчинниками чи лугами. Сумарний вміст цих речовин разом із сланцевою смолою складає 6–10% на органічну масу. Основну частину останньої – близько 90% становить сконденсована полімерна система, котру можна зруйнувати лише при високій температурі.

Напівкоксування менілітових сланців з метою використання їх як енергетичного палива і хіміко-технологічної сировини проводилось багатьма дослідниками [169, 180, 282, 289, 313, 353].

Технологічні властивості твердих горючих копалин в основному вивчалися в режимах температур напівкоксування (500–600°C) або коксування

(900–1100 °С). Лабораторні дослідження при температурах напівкоксування КМС дають в середньому виходи смоли і підсмольної води на рівні, відповідно, 4% та 1,4 % [313].

Далі наведемо основні показники якісних особливостей і фізико-хімічних властивостей сланцевої смоли, підсмольної води, газу, напівкоксу (мінерального залишку при піролізі КМС) та золи (мінерального залишку при спалюванні КМС) [152,191, 289].

Смола – рідина буро-бронзового кольору з питомою вагою від 0,9440 до 0,9812 г/см³ і вмістом сірки в середньому 6–7%. При перегонці смоли отримують наступні фракції, %: бензинова – 15–20, керосинова – 30–35, масляна – 25–35 і бітум до 20. Кожна із фракцій вміщує від 3,5 до 6,7% сірки.

Підсмольна вода. Містить у собі велику кількість таких компонентів, як сірка (від 3 до 24 г/дм³), леткі і нелеткі феноли (від 5 до 15 г/дм³), аміак (від 4,8 до 5,8 г/ дм³) та ін. З цього продукту можна вилучати такий цінний продукт як фенол; якщо ж цього не робити, то підсмольну воду варто розглядати як шкідливу речовину.

Горючий газ. При термічній деструкції окремої валової проби сланцю (зольність – 80,3%, волога –2,8%, теплота згоряння 5,8 МДж/кг, вміст сірки – 1,9%), вихід газу склав 0,7 м³ на 1 кг вихідної породи. Середній об'ємний склад газу, % : Н₂ – 6,8, СН₄ – 1,6, С_nН_m – 0,02, Н₂S – 2,1, СО – 8,8, СО₂ – 14,7, N₂ – 65,4. Теплота згоряння цієї суміші – 2,85 МДж/м³.

Напівкокс та зола. При піролізі сланців утворюється велика кількість твердого залишку чорного кольору – напівкоксу наступного мінерального складу, %: SiO₂ – 69,9; TiO₂ – 0,52; Al₂O₃ – 18,3; Fe₂O₃ – 5,9; CaO – 0,9; MgO – 1,1; оксиди лужних металів – 2,5; SO₃ – 0,8. При термічній переробці сланцю у присутності кисню, замість коксу або напівкоксу утворюється 85–93% золи, яка плавиться при температурі 1300–1420°С, наступного хімічного складу, середн. % мас.: SiO₂ – 71,4; TiO₂ – 0,6; Al₂O₃ – 13,0; Fe₃O₄ – 7,1; CaO – 2,1; MgO – 1,2; K₂O – 2,7; Na₂O – 0,9; SO₃ – 1,1.

Вищенаведені дані показують, що незалежно від температури та режиму переробки КМС вихід мінерального залишку (золи) з них буде складати в середньому 85–93% від переробленої маси сланців. Ці відходи будуть вимагати утилізації або подальшого технологічного застосування. Отже, враховуючи те, що наземна термічна переробка КМС потребуватиме значних коштів на їхній видобуток та призведе до утворення величезної маси золи і, як наслідок, забруднення екосистеми Карпат, нами було досліджено можливості підземної газифікації КМС.

Стендові експериментальні дослідження процесу газифікації сланців

Вивчення процесу газифікації сланців (як для наземних умов, так і можливого підземного процесу) базувалося на моделюванні газифікації твердих палив у пласті у наземній стендовій установці, опис якої та методика експериментів приведені вище у попередньому підрозділі та у роботах [115, 123].

Результати експериментів. На стендовій установці (рис. 4.1, 4.2) було проведено 11 експериментів з газифікації сланців, з них 9 – на повітряному дутті (таблиця 4.10), а також пробні: один на кисневому дутті і ще один – з використанням пероксиду водню в якості газифікуючого агенту (Додаток В).

У шести експериментах (І етап) розпалювання сланцю і формування реакційної зони відбувалися у нижній частині реактора і процес газифікації (подача повітря) проводився знизу вгору. В решті – п'яти експериментах – розпал і подача повітря здійснювались, навпаки, зверху вниз (ІІ етап), щоб запобігти згоранню смоли.

Повітряне дуття. У процесі експериментальних робіт з використанням повітря було встановлено, що оптимальний температурний режим для одержання висококалорійного газу спостерігається в інтервалі 900–1100 °С, а зниження температури приводить до погіршення складу генераторного газу. Необхідною умовою для отримання якісного газу є створення в реакторі високотемпературної зони достатнього об'єму, проходячи через яку кисень

Таблиця 4.10 – Основні результати експериментів з газифікації КМС [115]

№ експерименту	Параметри газифікації		Завантажено сланцю, кг	Вихід золи		Склад газу, % об.							Теплота згорання газу, МДж/м ³
	Середня температура, °С	Тиск дуття, МПа		кг	% мас. на сланець	Негорючі			Горючі				
						N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Сума	
I. Дуття – повітря, подача знизу вгору (I етап)													
1	820	0,15	52,5	41,3	78,7	80,68	3,49	6,61	2,37	6,67	0,1	9,22	1,33
2	890	0,14	45,0	32,5	72,2	81,48	1,61	4,71	4,22	7,16	0,0	11,5	1,40
3	960	0,12	48,3	39,3	81,3	86,39	1,81	3,21	6,30	2,27	сл.	8,60	1,03
4	9900	0,12	76,4	63,8	83,5	80,89	3,84	5,27	4,76	4,10	1,0	9,99	1,44
5	850	0,22	63,5	51,0	80,3	85,41	2,24	6,71	3,46	1,30	0,8	5,65	0,87
6	810	0,18	71,0	62,5	88,0	87,62	1,49	4,07	1,28	1,81	0,6	6,81	0,97
II. Дуття — повітря, подача зверху вниз (II етап)													
7	770	0,20	198,	172,	87,1	93,75	3,66	7,45	2,89	1,90	0,1	5,09	0,72
8	910	0,21	210,	174,	82,7	87,31	1,86	4,16	2,83	3,01	0,7	6,65	1,07
9	760	0,19	207,	175,	84,6	86,08	3,51	7,40	1,65	1,63	сл.	3,01	0,37

повітря міг би повністю прореагувати, і наступної за нею зони охолодження для запобігання конверсії утвореного газу.

При подачі повітря знизу (I етап) був отриманий газ відносно низької калорійності. Так, у пробах газу, відібраних протягом I етапу, був визначений наступний об'ємний склад синтезованого газу, %: водень від 1,3 до 7,1; метан до 1,0; етан від 0 до 0,1; оксид вуглецю від 1,2 до 6,3; діоксид вуглецю від 3,2 до 6,7; кисень від 1,6 до 3,8; азот від 80,9 до 87,6.

Загальний вміст горючих компонентів в складі газу змінювався від 5,6 % до 11,5 %, складаючи в середньому 9% об. Основною причиною низької калорійності синтез-газу є високий вміст азоту. Теплотворна здатність одержаного газу не перевищила 1,44 МДж/м³, складаючи в середньому 1,2 МДж/м³. Значним недоліком в експериментах була відсутність ефективної реакційної зони, так як незважаючи на попередній інтенсивний прогрів сланцю дифузійним пальником, суттєвого збільшення температури по висоті реактора досягти не вдалося. Після відключення пальника і з наступною подачею повітря

в реактор спостерігалось швидке пересування вузького фронту високотемпературної зони по висоті реактора. В результаті реакційна зона не мала достатнього об'єму, що підтверджується значним вмістом кисню в пробах генераторного газу (частина дуття проходила крізь реактор, не встигаючи прореагувати).

На етапі II було одержано рідкі продукти (смоли), чого практично не отримували перед тим. Вихід смли був незначним – близько 1 кг на 100 кг сланцю. Нижчою була також і калорійність газу.

У такий спосіб на стендовій установці було проведено три експерименти з відбором проб газу, смоли і підсмольної води. Газифікації піддавалися сланці різних фракцій від 10 до 70 мм.

В експерименті № 7 другого етапу була перевірена можливість попереднього розпалу сланцю у верхній частині реактора газовим пальником. Пальник працював стабільно протягом 1,5 год. при температурі вихідних газів 1000–1050 °С. Після вимкнення пальника перейшли на проведення процесу газифікації менілітового сланцю. Приблизно через півгодини була досягнута максимальна температура на другій термопарі ($T_2=1020$ °С), що свідчило про створення фронту горіння сланцю. Подальше переміщення температурної хвилі по висоті реактора не було зафіксовано, процес газифікації почав згасати.

В наступних експериментах (№ 8 і № 9) етапу II вдалося створити переміщення зони горіння шляхом значного збільшення потужності нагріву верхньої частини сланцю. Створення попередньо нагрітої зони реакції довжиною близько 0,8 м дозволило (після відключення пальника і переходу на повітряне дуття) прогазифікувати практично всю масу завантаженого сланцю. Щоправда, як показав експеримент № 7, навіть при незначній і короткочасній подачі води у реактор, не зважаючи на збільшення подачі повітря, процес швидко згасав. Тому подальші експерименти (№ 8, № 9) проводилися лише на повітряному дутті без подачі води. В результаті (таблиця 4.10) був одержаний газ наступного об'ємного складу, % : оксид вуглецю від 1,6 до 2,8; водень від

1,6 до 3,0; метан від 0 до 0,7; етан до 0,1; діоксид вуглецю від 4,1 до 7,4; азот від 86,1 до 93,7; кисень від 1,8 до 3,6.

Низька якість цільового газу зумовлена багатьма взаємопов'язаними причинами: перш за все нами не було досягнуто достатньо високої температури у зоні реакції, тому що внаслідок низького вмісту в сланцях горючих компонентів тепловий ефект реакції синтезу витрачався на нагрівання мінерального баласту. Це не дозволило використати воду як реагент, що суттєво вплинуло на калорійність цільового газу.

Навіть при використанні лише повітряного дуття без подачі води відслідковується чітка залежність якості синтезованих газів від температури реакційної зони. Так в експерименті № 8, де середня температура була найвищою ($T_{\text{сер}} = 910 \text{ }^{\circ}\text{C}$) – калорійність синтез-газу складала майже 1100 кДж/м^3 , в експерименті №7 ($T_{\text{сер}} = 770 \text{ }^{\circ}\text{C}$) – порядку 720 кДж/м^3 і в експерименті №9, де середня температура реакційної зони була $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$, близько 400 кДж/м^3 . Необхідно також зазначити, що із зменшенням температури газифікації збільшується в газах частка кисню, що не прореагував. Хоча експерименти проводилися за однією і тією самою методикою і газифікації піддавався сланець однакового складу, але досягнуті температури зони реакцій були різними. Це підтвердилося і візуальним оглядом кусків золи. Виявилось, що термообробка сланцю пройшла всього до глибини 10–14мм від поверхні в напрямку нашаровування і до глибини 5 мм у напрямку, перпендикулярному нашаровуванню.

Це призвело до неповного вигорання горючої частини, особливо у великих кусках сланцю, що підтвердилося наступним зважуванням золи. Це явище спостерігається в значно більшій мірі, ніж в експериментах з газифікації вугілля. Те, що газифікація була неповною, обумовлено як розміром кусків сланців, так і низькою температурою процесу. Так в експерименті №8 використовувалася фракція 10–20 мм, в експерименті № 7 – фракція 10–30 мм, і в експерименті № 9 – фракція 40–80 мм.

Таким чином, слаба газопроникність сланцю, його висока зольність і невисока температура газифікації стали основними причинами низької калорійності синтез газу.

З наведених результатів хімічних аналізів (таблиця 4.10) видно, що у багатьох експериментах вміст азоту в пробах синтез-газу був вищим, а вміст кисню нижчим, ніж у повітрі, що подається в реактор. Це можливо у випадку протікання такої окисної реакції, коли об'єм газової фази продуктів менший, ніж об'єм вхідних газоподібних реагентів. Але в компонентному складі продуктів газифікації немає таких газів, які синтезувалися з зменшенням об'єму. Навпаки, реакція $2C+O_2=2CO$ призводить до збільшення об'ємного вмісту продукту CO в порівнянні з вихідним вмістом кисню в повітрі, та, відповідно, і до зменшення вмісту азоту в синтез-газі. Допускаємо, що підвищений вміст (в порівнянні з повітрям) азоту в газі можна пояснити зв'язуванням частини кисню внаслідок окиснення мінеральної частини сланців в процесі їх газифікації. Правдоподібно, проходить окиснення заліза за схемою: $2Fe_3O_4+0,5O_2 \rightarrow 3Fe_2O_3$.

Оскільки вміст оксидів заліза складає до 5 %, то витрати кисню в цій екзотермічній реакції досить суттєві.

Кисневе дуття. В пробному експерименті використовувалося кисневе і короткочасно водно-кисневе дуття, що дозволило практично виключити з складу генераторного газу азот, який є баластом. За рахунок цього збільшився (у певних пробах) об'ємний вміст, %: водню – 5,2; метану – 3,1; етану – 0,3; оксиду вуглецю – 1–5,4; діоксиду вуглецю – 68,3; кисню – 3,7. Об'ємний вміст азоту склав 3,9 %.

Оскільки попередній прогрів сланцю газовим пальником виявився не досить ефективним, то для досягнення високої температури реакційної зони використовувалася інтенсивна подача кисню. При спробах в ході експерименту зменшити витрати кисню температура процесу різко знижувалась. Надлишок кисню, який подавався в реактор, обумовив утворення діоксиду вуглецю, який і став основною складовою частиною одержаного газу. Загальний об'ємний

вміст горючих компонентів в складі газу зріс до 24 %. Відповідно середня калорійність отриманого синтез-газу збільшилася більш як у два рази і склала близько 3,6 МДж/м³, однак його максимальна калорійність не перевищила 4,2 МДж/м³.

Таким чином, у ході експериментальних досліджень не вдалося отримати генераторний газ, який би досяг теоретично можливої теплотворної здатності. Результати проведених нами експериментальних досліджень вказали на вищу ефективність у порівнянні з повітряним кисневого і епізодично воднокисневого реагенту в процесі газифікації сланців, а також підтвердили розрахунковий склад синтез-газу: склад продуктів повітряної газифікації, після виділення з нього азоту, відповідає складу продуктів кисневої газифікації в цих же термобаричних умовах.

Газифікація сланців пероксидом водню

Підземна газифікація твердого палива (сланців, вугілля) газоподібними реагентами шляхом нагнітання у свердловину повітря чи суміші повітря з киснем під певним тиском – це досить енергозатратний процес, який вимагає потужних компресорів і кисневих установок. Нагнітання ж рідкого реагенту у свердловину здійснюється в об'ємах значно менших, ніж еквівалентні об'єми газоподібних реагентів. Це дозволило би значно зекономити кошти на капітальне будівництво, електроенергію та ін.

З технологічної точки зору використання водного розчину пероксиду водню для газифікації твердого палива має низку переваг перед іншими рідкими окиснювачами – насамперед відсутність в синтезованому газі негорючих компонентів.

При розкладі пероксиду водню за схемою



виділяється тепло в кількості 98 кДж/моль H₂O₂. Продукти розкладу – це готовий воднокисневий реагент в співвідношенні H₂O:O₂=2:1. Однак, для стабільного протікання процесу газифікації необхідний екзотермічний ефект

реакції для самопідтримки стаціонарного режиму. Тому розглянемо наступну стехіометричну реакцію



При термічному розкладі 1 моля води витрачається 285,5 кДж, а при синтезі 2 молів СО виділяється 220 кДж тепла. Оскільки вуглець є добрим каталізатором для розкладу пероксиду [473] за схемою (4.1), то екзотермічний ефект реакції буде дорівнювати: $220 + 98 - 285,5 = 32,5$ кДж/моль H_2O_2 .

З врахуванням теплоізоляції газогенератора реакцію (4.2) можна підтримувати із певним додаванням тепла.

Як вихідний матеріал для газифікації використовувалися ці ж сланці з ділянки Верхнє Синєвидне з вмістом горючих приблизно 12 % мас., а в якості реагенту – 33%-ний пероксид водню. Пробний експеримент проводився в такій послідовності: подрібнений сланець попередньо розігрівався в верхній частині реактора установки газовим пальником. За час прогріву температура пальникових газів була постійною і рівною близько 1080 °С. Через півтори години після розпалу було досягнуто наступний температурний режим по висоті реактора, °С: $T_1 = 930$, $T_2 = 740$, $T_3 = 480$, $T_4 = 380$, $T_5 = 90$ і $T_6 = 80$. Після цього в реактор почали подавати пероксид водню в кількості 32 $\text{дм}^3/\text{год}$. протягом 2,5 год. (загалом 80 дм^3).

Під час експерименту спостерігалось падіння температури в реакторі, що не дозволило створити рухому високотемпературну зону реакції (таблиця 4.11). Це зумовлено тим, що теплота реакції витрачалась на нагрівання мінерального баласту сланцю, а також на нагрів і випаровування води, яка утворилась в результаті розкладу H_2O_2 по схемі (4.1), і води, яка початково знаходилась в розчині пероксиду водню. Вихід горючого газу виявився значно нижчим за теоретично граничний. Середній об'ємний склад проб синтез-газу був наступний, %: СО – 12,1; H_2 – 52,5; CH_4 – 5,3; C_2H_6 – 0,4; H_2S – 0,1; CO_2 – 27,8, O_2 – 1,8. Теплота згоряння газу – 9,4 МДж/ м^3 .

Таблиця 4.11 – Температурний режим газифікації сланцю пероксидом водню [115]

Номер термопарі (зверху вниз реактора)	Температура на термопарі, °С			
	до закачування H ₂ O ₂	після початку закачування H ₂ O ₂		
		через 1 год.	через 2 год.	Через 2,5 год.
1	930	540	450	400
2	740	510	430	380
3	480	300	200	180
4	380	200	110	100
5	90	90	80	80
6	80	60	60	60

Тиск газу становив – 0,22 МПа, температура – 740 °С. Вперше в пробах газу знайдено в незначній кількості (0,1 % за об'ємом) сірководень, чого не спостерігали при газифікації сланців повітряним реагентом. Вміст окремих компонентів змінювався в широких інтервалах, що вказує на нестаціонарність режиму протікання процесу газифікації.

Недоліки процесу газифікації карпатських менілітових сланців пероксидом водню :

- низький питомий вихід цільового газу (близько 0,8 м³/моль H₂O₂);
- затухання процесу без додаткового підводу тепла в зону синтезу;
- нерентабельність процесу через високу вартість пероксиду водню;
- підвищені вимоги до техніки безпеки з H₂O₂.

Пероксид водню (33 %) є надто дорогим (більше 13500 грн./т) для використання в промислових масштабах. Однак для одержання якісного синтез-газу можливе його комбіноване використання з більш дешевими реагентами.

Перспективний напрямок – підземна газифікація менілітових сланців – є зовсім нерозробленим з точки зору власне технології. Тому наші зусилля були спрямовані, в першу чергу, на розробку геотехнології підземної газифікації цих вуглецевмісних порід. Хоч принцип підземної газифікації сланців той же, що і для вугілля, але в ході роботи все ж таки виявилися суттєві розбіжності. По-перше, для запалювання менілітових сланців в умовах пласта на вибої є

необхідним попередній розігрів приви́бійної зони в значному об'ємі до температури близько 600 °С. В ході стендових експериментів вияснилося, що термічній переробці піддається дуже мала кількість менілітових сланців. Розсіяне в них паливо вступає в реакцію до глибини 12–16 мм від поверхні породи в напрямку нашаровування і до глибини 4–6 мм у напрямку, перпендикулярному нашаровуванню. Звідси випливає, що для термохімічного впливу на промислові об'єми порід в підземних умовах необхідно створювати в менілітових пластах штучні зони досить розгалужених і достатньо дрібних підземних тріщин. Ця проблема поки що не вирішувалась в промислових масштабах.

Експериментальні результати з газифікації менілітових сланців показують, що газ, одержаний при повітряному дутті, є низькокалорійним – теплота згоряння становить у кращому випадку 1,5 МДж/м³, тобто він непридатний для промислового використання. Незначний вихід смоли (~10–20 кг на 1 т сланцю) не може забезпечити рентабельність процесу. Заміна повітряного реагенту киснем призводить до підвищення калорійності горючого газу у кращому випадку до 5,0 МДж/м³ (середнє – 3,6 МДж/м³), але внаслідок високої вартості кисню процес в цілому не може бути конкурентоздатним.

У роботі [171] наведений огляд досліджень горючих сланців кінця ХХ ст. Автори згаданої книги теж приходять до висновку, що термічна переробка сланців – малоефективний метод, сланцевидобувна промисловість постійно відчуває фінансові труднощі і поступово банкрутує, і тому необхідні пошуки таких способів видобутку сланцевих олів, які були б більш доступні, як в економічному відношенні так і щодо охорони довкілля.

На даний момент єдиним промисловим процесом використання сланців є піроліз (суха перегонка) в ретортах чи тунельних печах, що здійснено на комбінаті у Кохтла-Ярве, Естонія. Але одночасно вкажемо, що таке використання є можливим лише при високому вмісті органічної речовини, тобто для т. зв. багатих сланців. Навіть у випадку естонських сланців, що містять близько 35% горючої частини та дають при піролізі вихід смоли до

20%, таке використання стоїть на межі економічної доцільності і виграє лише завдяки одержанню низки унікальних продуктів (наприклад алкілрезорцинів), які важко або недоцільно одержувати іншими шляхами [88, 195, 231, 336, 447, 451].

На жаль, у випадку карпатських менілітових сланців справи виглядають гірше, насамперед, внаслідок дуже низького вмісту органіки. Як показали дослідження [289], вміст органіки, як правило, знаходиться у межах кількох відсотків (10–12 %) і лише в поодиноких пробах перевищує 12–15%. Відповідно при термічній переробці (піролізі) вихід смоли складає 1,6–3,8%, з чого менше половини може бути віддистильовано (навіть у вакуумі), решта при нагріванні закоксується. Можливим може бути лише енергетичне залучення КМС [104].

На основі проведених досліджень, багаторічного вітчизняного та закордонного досвіду можна зробити однозначний висновок: некондиційні (високозольні) горючі сланці типу карпатських менілітових сланців, незважаючи на їх значні геологічні запаси, на даному етапі розвитку технологій є безперспективними для енергетики нашої країни. Термічна переробка карпатських менілітових сланців є малоефективним методом видобутку з них палива чи сланцевої смоли. Тому для можливого використання органічної частини карпатських менілітових і Болтиських сланців перспективнішим методом варто вважати їхню екстракцію органічними розчинниками [109,120,143] з подальшою переробкою смоли відомими методами, наприклад шляхом гідрування.

Висновки до розділу 4

1. На підставі розроблених теоретичних засад термохімічної переробки вуглецевмісної сировини і розрахунку параметрів процесів трансформації індивідуальних хімічних сполук створено лабораторну установку, на якій проведено експериментальні дослідження процесу газифікації високозольного

сапропелітового вугілля та карпатських менілітових сланців при використанні різноманітних реагентів.

2. Експериментальне дослідження процесу газифікації сапропелітового вугілля Львівсько-Волинського вугільного басейну показало, що теплота згорання отриманого газу становить на водяному реагенті 10,4 МДж/м³ при виході кам'яновугільної смоли 11,2% мас., на водно-повітряному дутті – 4,94 МДж/м³ і 11,9% мас., на повітряному дутті – 3,73 МДж/м³ і 8,0% мас. відповідно ($T = 950\text{--}1100^{\circ}\text{C}$, $P = 0,2\text{--}0,25$ МПа). Підтверджено, що при нижчих тиску і температурі у газогенераторі збільшується вихід кам'яновугільної смоли. В цілому проведені експерименти показали, що високозольне сапропелітове вугілля може використовуватися як сировина для термохімічної переробки у підземних і наземних умовах.

3. Експериментальні дослідження процесу газифікації карпатських менілітових сланців, подрібнених до фракції 30–70 мм, при використанні різноманітних реагентів (повітря, водно-повітряної суміші, пероксиду водню, кисню) показали, що трансформація їх органічної складової у газоподібні продукти відбувається нестабільно, у неповному обсязі, у зв'язку з чим газифікація карпатських менілітових сланців не може бути рекомендована для промислового використання.

Таким чином, у **четвертому розділі роботи** на основі проведених стендових досліджень газифікації високозольного сапропелітового вугілля та карпатських менілітових сланців встановлено, що процес газифікації вугілля проходить стабільно у повному обсязі з отриманням цінних хімічних продуктів – смоли та горючого газу, а газифікація сланців нестабільна, проходить у неповному обсязі із затуханням.

Основні результати розділу опубліковані автором у працях [103, 104, 109, 114, 120, 123, 115, 134, 138, 141, 143, 207, 236, 382, 390, 452].

РОЗДІЛ 5

ЕКОЛОГІЧНЕ ТЕРМОХІМІЧНЕ ПЕРЕРОБЛЕННЯ НЕКОНДИЦІЙНОЇ ВУГЛЕЦЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ

5.1 Наземні термохімічні способи перероблення відходів вуглевидобування та вуглезбагачення

Збирання відходів вуглевидобування і вуглезбагачення, їх транспортування, облаштування відвалів і флотаційних відстійників пов'язані зі значними економічними витратами. Крім того, відвали порід і шламові рідкі хвостосховища займають значні площі сільськогосподарських угідь і забруднюють довкілля. Розташування відходів видобування і збагачення вугілля в умовах густонаселених агропромислових районів – складна соціально-економічна та екологічна проблема. Для підвищення рівня екологічної безпеки нами пропонується низка нових технологічних способів.

5.1.1 Спосіб газифікації некондиційного високозольного сапропелітового вугілля

За даними [252] орієнтовні запаси сапропелітового вугілля ЛВБ нараховують більше 100 млн. т. На деяких ділянках суцільна площа розповсюдження сапропелітів досягає 50–80 км² при середній потужності пласта 0,5–0,7м. В межах басейну дане вугілля залягає в інтервалі глибин від 200м до 1300 м.

Шахти ЛВБ видобувають на поверхню значну частину некондиційного сапропелітового вугілля, яке, не дивлячись на його достатньо високу теплоту згоряння (у середньому 33 МДж/кг), також не використовується паливно-енергетичними підприємствами у зв'язку із високою зольністю (40% і більше) та відсутністю ефективної технології спалювання такого вугілля в котлах. В результаті майже весь видобутий сапропеліт як колись, так і тепер поступає у відвали (терикони).

Експериментальні дослідження з газифікації сапропелітового вугілля (розділ 4), які нами виконані в Інституті геології і геохімії горючих копалин

НАН України на стендовій установці [123], ставили за мету вибір оптимальних технологічних параметрів, які забезпечували б максимальне наближення якості і кількості цільової продукції (газу та смоли) до граничних теоретично можливих значень. Досліджувався вплив температури, тиску, витрат і якісного складу дуттєвих реагентів (дуття) на вихід та теплотворність синтезованого горючого газу і смоли, вплив зон деструкції на збереження отриманого газу в залежності від температурних умов процесу. На установці при температурах від 900 до 1100 °С було прогазифіковано загалом близько однієї тони сапропелітового вугілля та відібрано 35 проб горючого газу наступного змінного складу, % об.: CO – 15,0–21,8; H₂ – 10,3–20,3; CH₄ – 0,5–0,9; решта негорючі компоненти. Теплота згоряння газу – 4,1–5,4 МДж/м³. Також у роботі наведено результати виходів широких фракцій смоли газифікації сапропеліту на повітряному і водно-повітряному дутті. В середньому вихід смоли склав близько 12% масових.

Таким чином, доведено придатність некондиційного високозольного сапропелітового вугілля для газифікації.

Тому, одним з перших нами був запропонований спосіб газифікації твердих відходів вуглевидобутку з високим вмістом сапропелітового вугілля [387].

На рис. 5.1 зображено схему установки для здійснення цього способу. Установа працює наступним чином. Кускове високозольне паливо подається з бункера 1 через завантажувальний пристрій 2 в газогенератор 4 до заповнення його на всю висоту. Щоб розігріти шар палива запалюється газовий пальник [119, 358] 6 або електронагрівач повітря. Після досягнення температури 650–670° С на висоті 0,3–0,5 м (рівень термопар T₁) пальник вимикається, і у газогенератор подається лише дуття для газифікації, наприклад повітря, до досягнення температури у зоні газифікації 1100–1200 °С.

Для остаточного очищення, охолодження і виділення цінних продуктів гаряча смологазопарова суміш, що складається з парів смоли, води та газів, які

утворились при згорянні коксу і при сушінні, відсмоктується через газохід 5 відсмоктувачем 11.

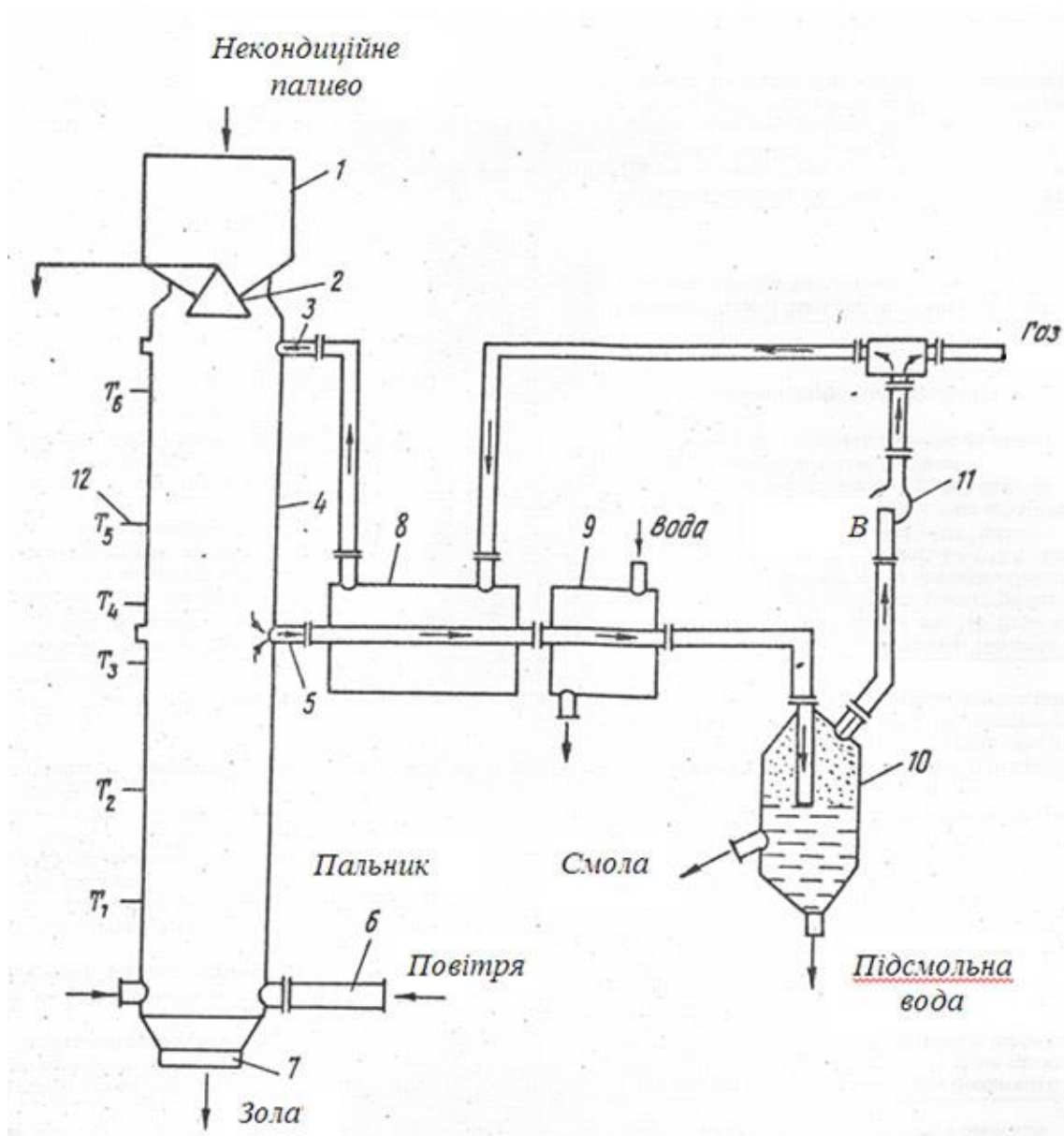


Рисунок 5.1 – Схема установки для термічного перероблення високозольного сапропелітового вугілля: 1 – бункер, 2 – завантажувальний пристрій, 3 – газохід, 4 – газогенератор, 5 – газохід, 6 – пальник для розігріву палива, 7 – розвантажувальний пристрій для вивантаження золи, 8 – теплообмінник, 9 – холодильник, 10 – сепаратор, 11 – відсмоктувач газоподібних продуктів піролізу, 12 – термопари для вимірювання температури по висоті газогенератора

При цьому частина охолодженого сухого газу із сепаратора 10 знову засмоктується через теплообмінник 8, де нагрівається до 300–325 °С за рахунок

відбору фізичного тепла гарячої (400–450 °С) парогазової суміші і через газохід 3 подається у верхню частину газогенератора у холодне паливо (зону сушіння).

Співвідношення між кількістю вивантаженої золи, витратами газифікованого дуття регулюється таким чином, щоб забезпечити підтримку температури піролізу на рівні газоходу 5 близько 450 °С.

Приклад реалізації способу

У вертикальний газогенератор (внутрішній діаметр 0,25 м і висота 2,5 м) зверху завантажують високозольне паливо, наприклад, сапропелітове вугілля (куски розміром 10–70 мм), з такими якісними показниками, %: $W^a - 1,1$; $A^d - 49,1$; $V^{daf} - 40,9$; $S_t^d - 0,6$; $C^{daf} - 76,2$; $H^{daf} - 5,4$; $N^{daf} - 0,4$.

Після заповнення газогенератора на всю висоту, за допомогою пальника або електронагрівача повітря, у нижній його частині розігрівають шар палива висотою 0,4 м до 650–670 °С.

Потім пальник вимикають і у газогенератор знизу подають газифікуюче дуття, наприклад повітря у кількості 30–40 м³/год. до досягнення температури у зоні газифікації 1100–1200 °С. Зону горіння пересувають вгору доти, поки зона піролізу з температурою близько 450 °С не досягне газоходу для відбору парогазових продуктів, про що судять за показниками термопар T_3 і T_4 .

Після виведення процесу на стаціонарний режим проводять відбір парогазових продуктів із зони піролізу шляхом їх відсмоктування, створюючи цим понижений тиск 0,06–0,1 МПа. Далі з газогенератора видаляють зольний залишок, одночасно завантажуючи 20–25 кг/год вихідної сировини.

Температуру близько 450 °С в зоні піролізу підтримують за допомогою регулювання дуття і швидкості опускання стовпа кускового палива.

При досягненні температури нагріву палива 400–500 °С на рівні газоходу 5 починається повільне переміщення усього вугілля шляхом поступового вивантаження золи за допомогою розвантажувального пристрою 7.

Отримані парогазові продукти (≈ 75 –80 м³/год.) пропускають через теплообмінник, холодильник і сепаратор, відокремлюючи в останньому смолу від газу, який в основному складається з CO, H₂, CH₄, CO₂, N₂. Частину (40–45

м³) сухого газу, який містить водень, охолодженого до $\approx 35\text{--}40$ °С повертають у теплообмінник, де він, забираючи тепло від гарячої парогазової суміші, нагрівається до $300\text{--}325$ °С. Підігрітий інертний і водневмісний газ вводять у завантажувальну зону печі, тобто в зону сушіння.

У результаті термічного перероблення загальний вихід смоли із зони піролізу з температурою близько 450 °С при тиску у реакторі $0,06$ МПа становитиме близько 12% від маси завантаженого вугілля $\sim 24\%$ на горючу масу при питомій масі смоли $\approx 0,883$ г/см³.

5.1.2 Геотехнологічний спосіб комплексного використання некондиційних вуглецевмісних масивів

Джерелом паливно-енергетичних ресурсів є залишені під землею вугільні блоки відпрацьованих шахт та інші підземні та наземні техногенні масиви, наприклад вугільні терикони тощо. Розроблено низку технологічних схем видобутку подібних корисних копалин, які є ефективнішими за шахтний метод та можуть застосовуватись при розробленні некондиційних вугільних покладів.

Далі наведено приклад запропонованого комплексного підходу із утилізації некондиційних вугільних масивів сумісно з підземною газифікацією некондиційних вугільних пластів, вугільних блоків відпрацьованих шахт разом з відходами вуглевидобутку [106, 396].

Блок-схема утилізації техногенних вугільних масивів показана на рис. 5.2. Суть запропонованої технології полягає в наступному. Тверді вуглисті відходи вугільної промисловості закладають у виробітки відпрацьованих шахт. Разом з підземними вугільними блоками, що залишилися після шахтного видобутку вугілля, відходи утворюють гіпотетично “суцільний вугільний пласт”, який газифікують через свердловини, пробурені з поверхні землі.

Запалювання такого пласта та нагнітання в нього окиснювача проводять через дегазаційні свердловини, що були пробурені перед шахтним видобутком вугілля. Технологія буде ефективнішою при попередній дегазації вугільного пласта із вилученням супутнього вугільного газу – метану.

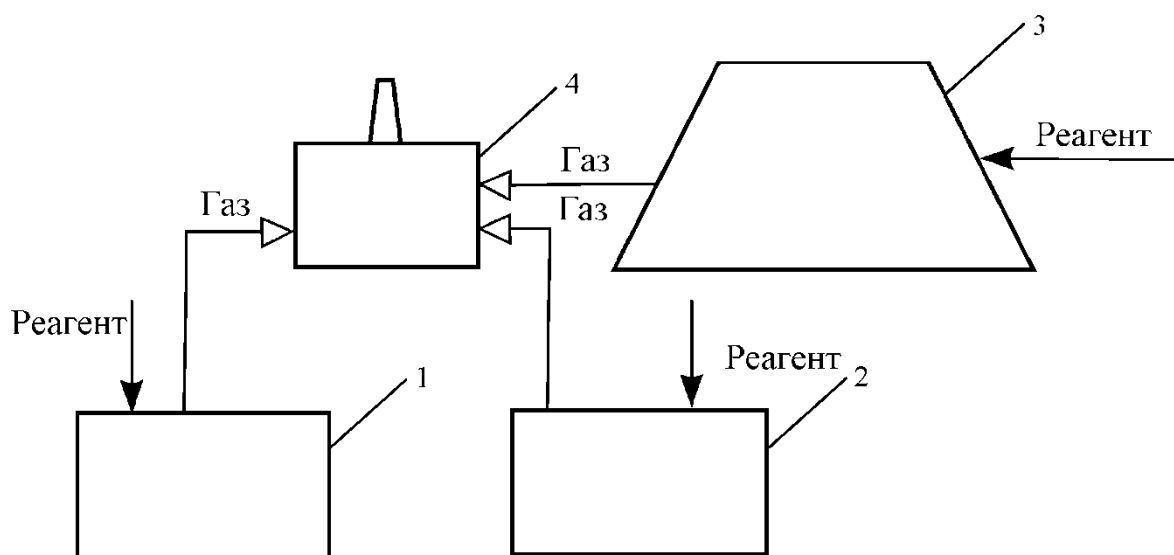


Рисунок 5.2 – Блок-схема комплексної геотехнологічної утилізації вугільного відвалу, вугільного пласта та вугільного цілика: 1 – вугільний пласт; 2 – вугільний цілик; 3 – вугільний відвал; 4 – утилізатор

Утилізація проходить в три етапи:

- 1) попередня дегазація вугільного пласта;
- 2) шахтний видобуток вугілля із складуванням вугільних відходів;
- 3) підземна газифікація некондиційних вугільних пластів та вугільних блоків відпрацьованих шахт разом з відходами вугільної промисловості, які попередньо закладають у виробки.

В основу пропонованого технологічного рішення [106] поставлено завдання підвищення енергопродуктивності способу одночасної енергокомплексної розробки некондиційних вугільних масивів, а саме: вугільного відвалу, підземних вугільних блоків та некондиційних вугільних пластів, що залишилися після шахтного видобутку вугілля. Це досягається так:

– одночасно з газифікацією вугільного відвалу та вугільного блоку до процесу підземної свердловинної газифікації долучають переважно некондиційний вугільний пласт;

– після сумісної газифікації вугільного відвалу, вугільного блоку та пласта проводять процес наземної утилізації газу і тепла вигазованого простору одночасно щонайменше в одному з вугільних масивів, чергуючи цей процес помасивно з іншими відомими та вищеназваними процесами.

Перевагами методу є неперервне одержання енергоносіїв через помасивне регулювання процесами.

Спосіб реалізують наступним чином.

На I-ому етапі геотехнологічного розроблення здійснюють свердловинну газифікацію (або спалювання) способом ПГВ масивів 1, 2, 3.

Одночасно з розробленням терикону 3 на другому етапі проводять утилізацію тепла частково вигазованого високотемпературного об'єму підземних вугільних масивів 1, 2. Для цього через свердловину у вугільний цілик подають рідкі відходи вуглезбагачення – водно-вугільний шлам.

На наступних етапах свердловинного розроблення некондиційних вугільних масивів, реалізують відомі процеси, утилізуючи кінцевий продукт у наземному утилізаційному блоці 4.

Таким чином, помасивна почергова зміна процесів генерації газів та їх подальше використання, а також проведення наступної утилізації тепла об'ємів вказаних вугільних об'єктів дозволяє безперервно отримувати додаткове джерело енергії.

Для підвищення ефективності дегазації вугільного техногенного масиву (вугільних териконів), полігонів ТПВ [165, 166], покладів торфу, а також у запропонованій нами [369, 378] технологічній схемі комплексної утилізації некондиційних вугільних об'єктів можуть знайти застосування запатентовані свердловинні пристрої для дегазації як вугільних пластів, так і наземних відвальних техногенних масивів [334, 335].

На рис. 5.3 зображено пристрій для дегазації наземного вуглецевмісного масиву. Пристрій включає газохід 1 з перфорованими вікнами 2, всередині якого розміщений диск 3 з отворами 4. В газоході 1 вище від диска 3 встановлена труба-центратор 5. Труба 5 прикріплена в центрі до диска 3. До диска 3 поза його центральної частини та зверху жорстко прикріплено трубний

відхилювач 6, інший кінець якого з'єднано навпроти одного з вікон 2 газохода 1.

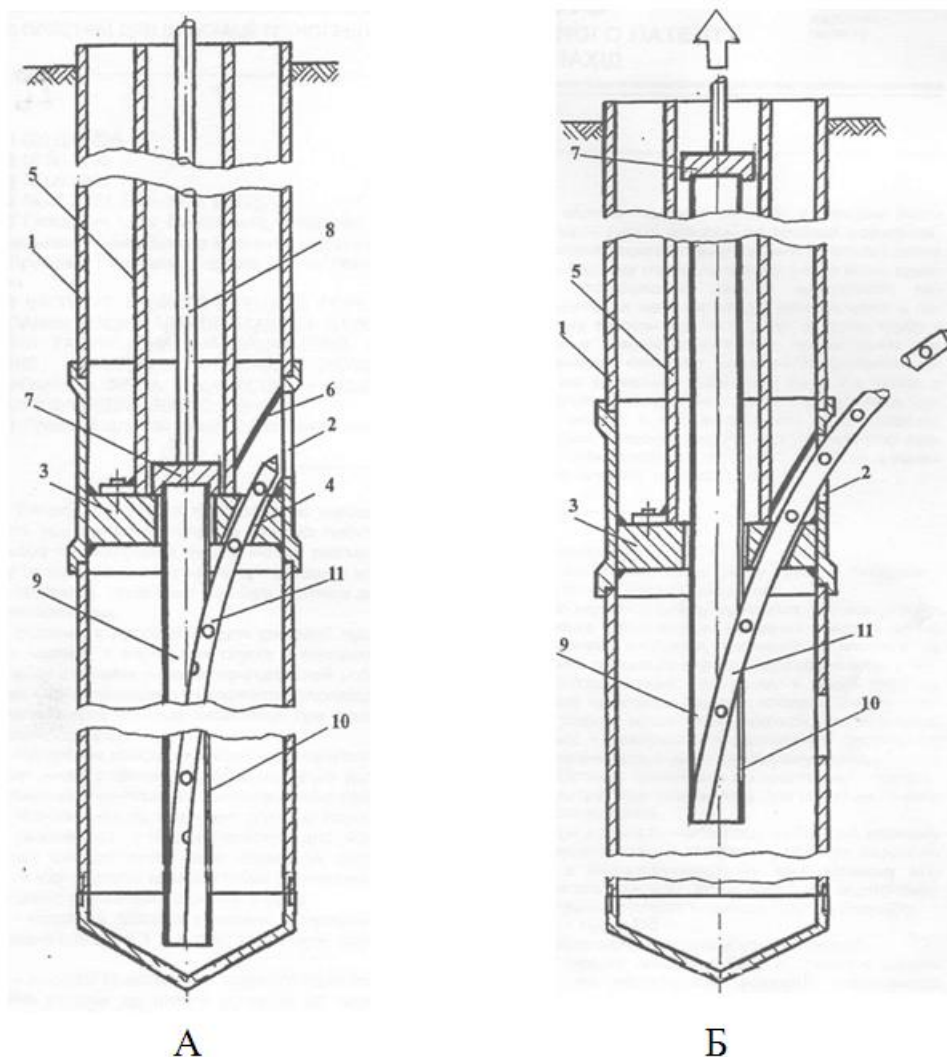


Рисунок 5.3 – Пристрій для дегазації вуглецевмісного техногенного

масиву та вугільного пласта: А – перед введенням пристрою в масив; Б – у робочому положенні, при якому зонд введено в масив дегазації: 1 – газохід, 2 – перфоровані вікна, 3 – диск, 4 – отвори, 5 – труба-центратор, 6 – трубний відхилювач, 7 – поршень, 8 – штанга, 9 – труба, 10 – вікно-проріз, 11 – зонд

В трубному центраторі 5 розташовано поршень 7, який переміщують вздовж центратора 5 за допомогою штанги 8, що виходить через кришку на гирлі пристрою. До нижньої частини поршня 7 прикріплено трубу 9 з вікном – прорізом 10. У вікно 10, в отвір 4 і в порожнину відхилювача 6 встановлено перфораційний пружний робочий орган – зонд 11 з соплом на кінці, який жорстко з'єднаний в нижній частині з трубою 9. Довжина вікна 10 виконана по висоті труби 9, а його ширина є більшою за діаметр зонду 11.

Виконання пропонованих розмірів вікна (прорізі) 10 у трубі 9, що рухається разом з поршнем 7, необхідні як для встановлення в неї зонду 11, так і для здійснення переміщення нижньої пружної частини зонду 11 при його піднятті, коли той вводять в масив (рис. 5.3, Б).

Верхній кінець штанги 8 під'єднують до піднімального механізму та починають рух штанг та поршня 7 вгору. Разом із штангами вгору піднімають трубу 9, прикріплену внизу до поршня, а також зонд 11, який жорстко закріплений в нижній частині труби 9. Таким чином пружний перфорований зонд 11 просувають через отвір 4 в диску 3 та через трубний відхилювач 6 вводять в техногенний масив (див. рис. 5.3, Б). За ступенем проникнення зонду 11 через відхилювач 6 в масив спостерігають по руху штанги 8 вгору.

Після введення зонду 11 у терикон або в масив полігону ТПВ, торфовище, тощо гирло свердловини підключають до магістрального трубопроводу та вакуум-помпи (на рис. не показано), створюють в масиві депресію, внаслідок чого газ через перфораційні отвори зонду 11 поступає всередину труби 9 та 5, а далі – споживачеві.

В кінці процесу дегазації поршень 7 просовують вниз по центратору 5, опускаючи трубу 9 з зондом 11, виводять останній з ділянки масиву, що підлягав дегазації. Виймають газохід 1 з зондом 11 із свердловини та використовують пристрій на іншій ділянці вугільного відвалу. Таким же чином проводять дегазацію інших пористих масивів, торф'яних покладів, здатних до самозапалювання.

Отже, техніко-економічні переваги запропонованого технічного рішення полягають в тому, що при використанні пристрою для дегазації техногенного масиву зникають додаткові витрати на введення зонду в масив та зменшуються витрати на обробку цільового енергетичного газу.

5.1.3 Спосіб комплексного двостадійного термохімічного перероблення вугілля та вугільного шламу

На рис. 5.4 зображено технологічну схему способу комплексної наземного термохімічного перероблення вугільного шламу [367], де показано трубчастий

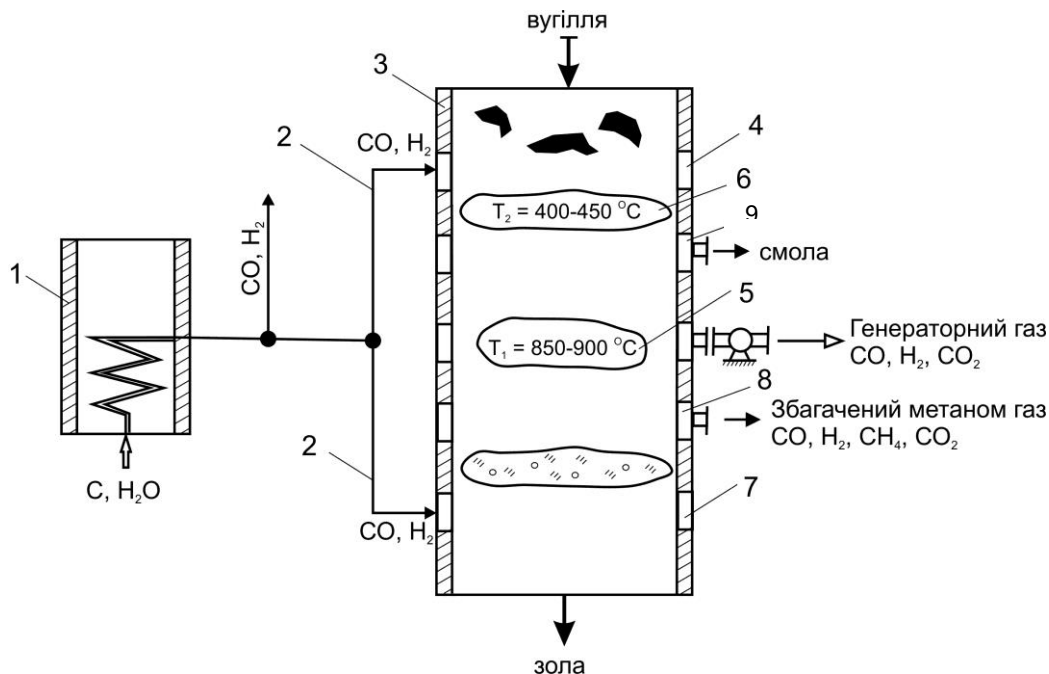


Рисунок 5.4 – Схема реалізації способу комплексної двостадійної наземного термохімічного перероблення вугілля: 1 – реактор синтез-газу; 2 – технологічна лінія розділення потоків; 3 – реактор-газифікатор; 4, 7 – колектори подачі синтез-газу; 5 – зона горіння; 6 – зона піролізу вугілля; 8 – колектор відводу газу

реактор 1 для отримання водневмісного синтез-газу $\text{CO} + \text{H}_2$, лінії розділення потоків 2 водневмісного газу, вертикальний шахтний реактор – газифікатор 3 кускового вугілля, у якому розміщені два перфоровані колектори, причому один із них 4 розміщений вище зони горіння 5, яка створена у середній частині реактора 3 нижче зони піролізу 6, а інший – 7 нижче зони 5. Перфорований колектор 8 розміщений нижче зони 6 піролізу і слугує для відведення газових смоляних продуктів, які далі подаються у теплообмінник і сепаратор смоли (на рисунку не показано). Колектор 7 слугує для подачі у реактор 3 нижче зони горіння 5 іншої частини $\text{CO} + \text{H}_2$, а колектор 8, який розміщений теж нижче зони 5, але над колектором 7 – для відведення газу, який збагачений метаном. Цей

спосіб містить дві стадії. Перша стадія – отримання водневмісного синтез-газу $\text{CO} + \text{H}_2$ із водно-вугільної пульпи в трубчастому реакторі 1, друга – уведення частини отриманого газу у вертикальний шахтний реактор-газифікатор 3 кускового вугілля, для отримання смоли та збагаченого метаном газу.

На першій стадії вугільну пульпу (шлам дрібного вугілля з водою у співвідношенні 1:1) подають у трубчастий реактор 1, у якому залежно від термобаричних параметрів проходять хімічні реакції з утворенням метану і водневмісного синтез-газу, який на виході після «гартування» відбирають для цільового використання, а іншу його частину розділяють на два потоки 2 та направляють у вертикальний шахтний реактор-газифікатор 3 кускового вугілля. У реакторі (3) процес горіння організують таким чином, що зону горіння 5 із температурою $T_1 = 850\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ створюють у середній частині реактора 3, над якою розташована зона 6 піролізу з температурою $T_2 = 400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$. Відтак один потік $\text{CO} + \text{H}_2$ рівномірно подають через перфорований колектор 4 вище зони 6 піролізу, у якій утворюються парогазові смоляні продукти, збагачені CO та H_2 . Парогазові смоляні продукти відводять через колектор 8, а далі – через теплообмінник і сепаратор смоли. При такому «збагаченні» отримують якісніший склад вугільної смоли для подальшого виробництва паливних та паливно-мастильних продуктів завдяки присутності в отриманій смолі більшої кількості низькокиплячих фракцій та зменшеному вмісту ароматичних вуглеводнів.

Крім того, другий потік 2 водневмісного газу подають через колектор 7 у зону розжареного до температури $850\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ вугілля, у якій при системі елементів C , CO , H_2 за певних термобаричних умов синтезується газ із підвищеним вмістом метану. Збагачений метаном газ відводять через колектор (8 для споживача або домішують його частину до газу, який отримують із середньої частини шахтного реактора-газифікатора 3, при цьому частину збагаченого метаном газу можна вводити додатково до потоків 2 для стимулювання процесу отримання більш якісного складу цільової смоли.

5.1.4 Спосіб термохімічного перероблення рідких шламових відходів вуглезбагачення

На рис. 5.5 зображено технологічну схему способу [376] термохімічного перероблення шламів вуглезбагачення.

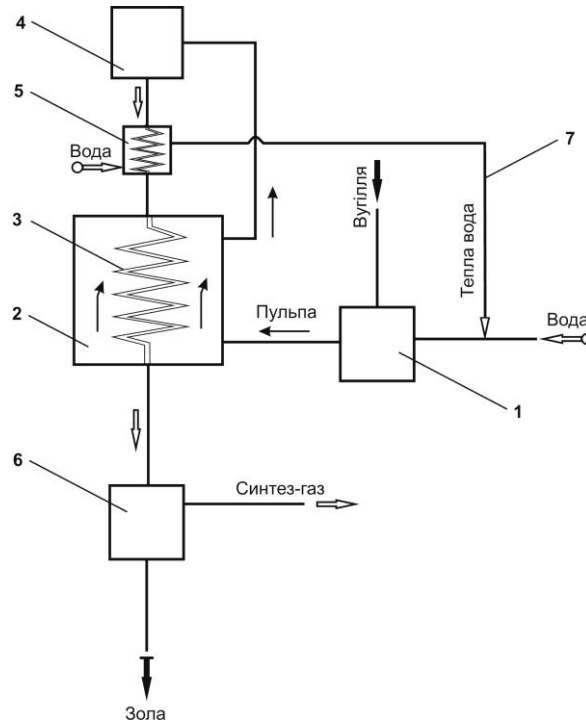


Рисунок 5.5 – Блок-схема способу термохімічного перероблення шламових відходів вуглезбагачення: 1 – вузол приготування вугільної пульпи; 2 – рекуператор; 3 – газохід; 4 – реактор-газифікатор; 5 – водяний теплообмінник; 6 – вузол для очистки газів; 7 – технологічна лінія для відведення теплої води

Спосіб термохімічного перероблення рідких відходів вуглезбагачення реалізують наступним чином. Вугільну пульпу (шлам дрібного вугілля з водою у співвідношенні 1:1), яка приготовлена у вузлі 1, подають в рекуператор 2, а далі – в реактор-газифікатор 4, у якому в залежності від термобаричних параметрів проходять хімічні реакції з утворенням метану $2C+2H_2O \rightarrow CH_4+CO_2$ або «водяного газу» $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$

Після виходу газів із зони реакції їх подають у протиточний водяний теплообмінник 5, де проводять різке охолодження – «гартування» утвореного синтез – газу. Далі загартований газ через трубчатий елемент – газохід 3 поступає в рекуператор 2, нагріваючи у ньому водно-вугільну пульпу, яка у

підігрітому стані вводиться в зону реакції газифікатора 4. З камери гартування теплообмінника 5, підігріта газами вода по технологічній лінії 7 поступає регульовано у вузол 1 приготування водно-вугільної пульпи.

5.1.5 Трубчастий реактор для газифікації вугільної пульпи

На рис. 5.6 – схематично зображений трубчастий реактор (розріз) для газифікації вугільної пульпи [433, 434].

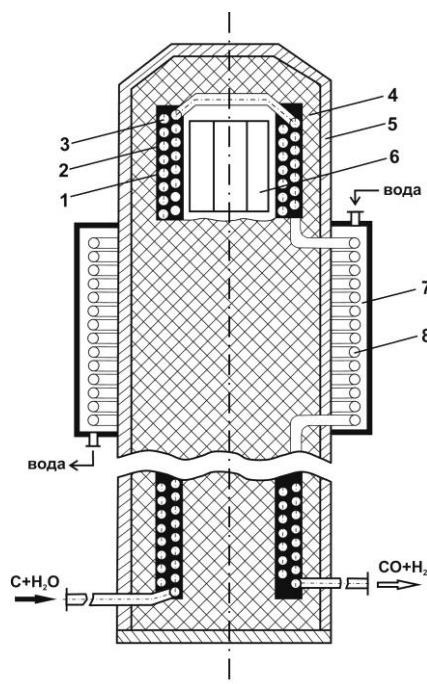


Рисунок 5.6 – Трубчастий реактор (схема) для газифікації вугільної пульпи:

1 – рекуператор; 2 – теплопровідний масив; 3 – двозахідний спіральний трубчастий елемент; 4 – теплоізолюючий матеріал; 5 – корпус; 6 – нагрівач з здавачем; 7 – вузол різкого охолодження газів; 8 – змієвик

Трубчастий реактор для газифікації вугільної пульпи працює наступним чином. Вугільна пульпа (шлам дрібного вугілля з водою, тощо) при заданому високому тиску подають в зону рекуператора 1, у якій у двозахідному спіральному трубчастому елементі 3 проходить хімічна реакція ($2C+2H_2O \rightarrow$

$CH_4+CO_2-93 \text{ кДж/моль}$), наприклад при температурі $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ та тиску 40 МПа . Температура в зоні реакції підтримується за допомогою теплокомпенсуючого елемента 6. Після виходу газів із зони реакції їх подають через газовідвідний змієвик 3 у вузол 7 гартування, який вмонтований навколо

корпусу 5. У теплообміннику 7 водою різко охолоджують змієвик 3 з отриманими газами. При реалізації іншого процесу газифікації вугільної пульпи, коли цільовим продуктом буде синтетичний газ $\text{CO} + \text{H}_2$ для запобігання процесів деструкції та стабілізації складу газу останній різко охолоджують до температури $320\text{ }^\circ\text{C}$, проти $1000\text{ }^\circ\text{C} - 1200\text{ }^\circ\text{C}$ у зоні реакції навколо нагрівача 6.

5.2 Підземні способи перероблення некондиційних вугільних пластів

5.2.1 Геотехнологія спалювання вугільних блоків відпрацьованих шахт

Одним зі способів використання енергії вугілля «in situ» з отриманням тепла та/або електроенергії є технологія «Углегаз» [342]. Технологія полягає у керованому підземному повному спалюванні вугілля, а саме вугільних блоків відпрацьованих шахт, а також близько розташованих тонких, високозольних, обводнених на загал – некондиційних вугільних пластів з метою отримання теплової або електричної енергії.

Підземні вугільні блоки, які залишились після шахтного видобутку вугілля, а також розташовані поруч некондиційні вугільні пласти (тонкі, високо-зольні, засолені, пласти, непридатні до шахтного видобутку та ін.), доцільно розглядати як потенційне джерело отримання енергії.

Процес спалювання вугільних блоків можна проводити як з гірничої виробітки [443], так і з поверхні через пробурені свердловини запропонованим нами способом [119, 386].

У випадку, коли ставиться завдання розпалу вугільного пласта безпосередньо з виробітки, у ній створюють спеціальні перемички, які регулюють проходження повітряного струменю до джерела горіння, при цьому між перемичкою та пластом вздовж нього розташовують легкозаймисті горючі матеріали (кокс, дрова), які щільно контактують з призначеним до розпалу вугіллям. Займання такої горючої закладки здійснюється дистанційно керованими пристроями. Проте розпалювати таким чином пласт можна лише тоді, коли в гірничу виробітку є доступ для персоналу.

У випадку, коли спуск персоналу у виробітку є неможливий, розпал вугільного блоку може бути здійснено тільки з поверхні через свердловини. Разом з тим, доцільність свердловинного розпалу обґрунтовується також використанням свердловин як для інтенсифікації процесу горіння, так і для керування процесом подальшого спалювання пласта.

Свердловинний спосіб розпалювання вугілля у пласті передбачає використання розробленого нами спеціального вибійного свердловинного вогневого теплогенератора [358], який слугує для початкового розпалу, наприклад, вугільного блоку, коли доступ до виробітки є неможливим.

На рис. 5.7 показана схема запропонованого нами геотехнологічного способу спалювання підземного вугільного блоку [119].

Спосіб реалізують наступним чином: на краю підземного вугільного блоку 1, по якому пройдена гірнична виробітка 2, на відстані, наприклад, 10 м від неї бурять у вугільний пласт з поверхні землі технологічну свердловину 3. На вибої свердловини 3 встановлюють відхилювач – напрямляч 4, який слугує для просування гнучкого термостійкого трубопроводу 5 у напрямку виробітки 2. Нижній кінець гнучкого трубопроводу 5 має наконечник 6 і перфоровані отвори 7 для радіального виходу повітря (окиснювача). Виробітку 2 сполучають з атмосферою через свердловину 8, яку під'єднують до всмоктуючого вентилятора (далі вентилятор).

Трубопровід 5 опускають в свердловину 3 і станком ударно-канатної дії просувають його через відхилювач 4 у вугільний блок 1. В цей же час у свердловину 3 нагнітають повітря, піднімаючи в ній тиск. Одночасно включають вентилятор-димотяг і відсмоктують ним димові гази з виробітки 2 через свердловину 8. При входженні трубопроводу 5 у вугільний блок 1 підвищений тиск у свердловині 3 сприяє розкриттю природних тріщин пласта і полегшує проникнення наконечника 6 в тріщинувату зону вугілля.

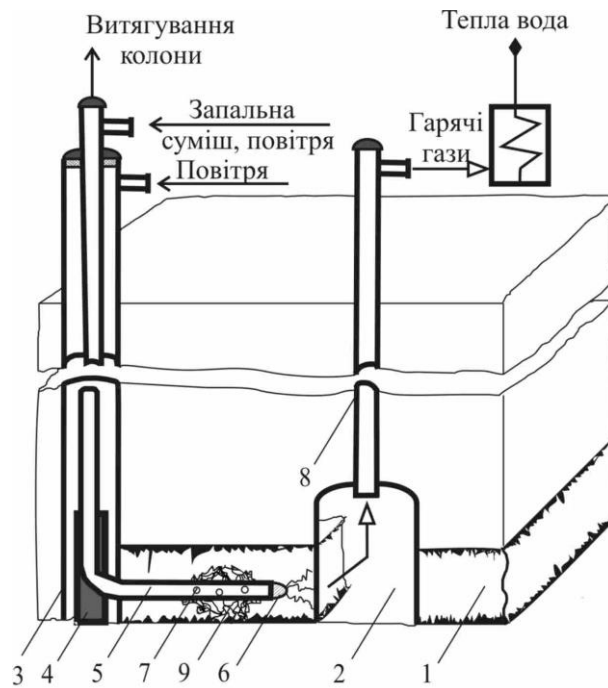


Рисунок 5.7 – Схема геотехнологічного способу спалювання підземного вугільного блоку відпрацьованої шахти: 1 – вугільний блок, 2– гірничка виробітка, 3 – технологічна свердловина, 4 – відхилювач, 5 – трубопровід з наконечником 6 і перфорованими отворами 7, 8 – газовідвідна свердловина, 9 – зона горіння

При наближенні гнучкого трубопроводу 5 до гірничої виробітки 2 повітря, яке з свердловини 3 проникає через щілини і тріщини в пласті у виробітку 2, відсмоктують з виробітки вентилятором на поверхню. Після достатнього проникнення повітря у вугільний блок 1 між рухомих трубопроводом 5 і виробіткою 2 тиск повітря в свердловині 3 стрибкоподібно падає до величини нижче атмосферного, що реєструється гирловим манометром. В цей час припиняють рух трубопроводу 5 по пласту і приступають до створення зони горіння 9 між свердловиною 3 і виробіткою 2. Розпал вугільного блоку проводять, наприклад, або свердловинним шляхом подачі у пласт пірофорних речовин, змішаних з вуглеводнями, з наступним нагнітанням повітря у зону розпалу. Утворення та розширення вогневого каналу розпалу здійснюють подачею повітря через трубопровід 5 та міжтрубний простір технологічної свердловини 3. При цьому вогневий канал

формують як у напрямку гірничої виробітки 2 за рахунок тяги вентилятора, так і в напрямку вибою свердловини 3 при витягуванні трубопроводу 5 з блоку 1. На цій стадії подають в трубопровід 5 повітря, яке вводять в зону горіння 9 через перфоровані отвори 7. Після утворення вогневого каналу припиняють нагнітання повітря по трубопроводу 5, а трубопровід виймають із свердловини 3 на поверхню. Витягування трубопроводу 5 з вугільного блоку, тобто проходження його поза зоною горіння у вогневому каналі забезпечує надійний захист трубопроводу 5 від дії високих температур ($800^{\circ}\text{C} - 1200^{\circ}\text{C}$) і робить можливим його багаторазове використання. Наявність перфорованої ділянки, яка забезпечує радіальний вихід повітря з трубопроводу 5, також сприяє захисту трубопроводу 5 від перегріву.

Основні техніко-економічні переваги розробленого способу свердловинного розпалу полягають у створення протяжних вогневих каналів у вугільному блоці та у підвищенні керованості процесом розпалу.

Як було наведено вище, одним із основних пристроїв при геотехнологічному способі спалювання підземних вугільних блоків (їх розпал) є вибійний свердловинний вогневий теплогенератор [119, 358], який може працювати на дизельному пальному, технічному гасі чи іншому рідкому паливі.

5.2.2 Спосіб підземної газифікації некондиційних вугільних пластів із зменшеним ризиком просідання земної поверхні

У процесі ПГВ у вугільних пластах утворюються порожнини внаслідок випалювання вуглецю. В ці порожнини обвалюється покрівля вугільного пласта, що при невеликих глибинах залягання вугілля призводить до просідання ґрунту на поверхні. Чим більша потужність вугільного пласта і вигазування, тим більший об'єм порожнин, а отже тим більші екологічні масштаби руйнування поверхні. Щоб запобігти цьому негативному екологічному явищу нами пропонується спосіб ПГВ, що значно зменшуватиме ризик просідання поверхні ґрунту [370, 393, 408], рис. 5.8.

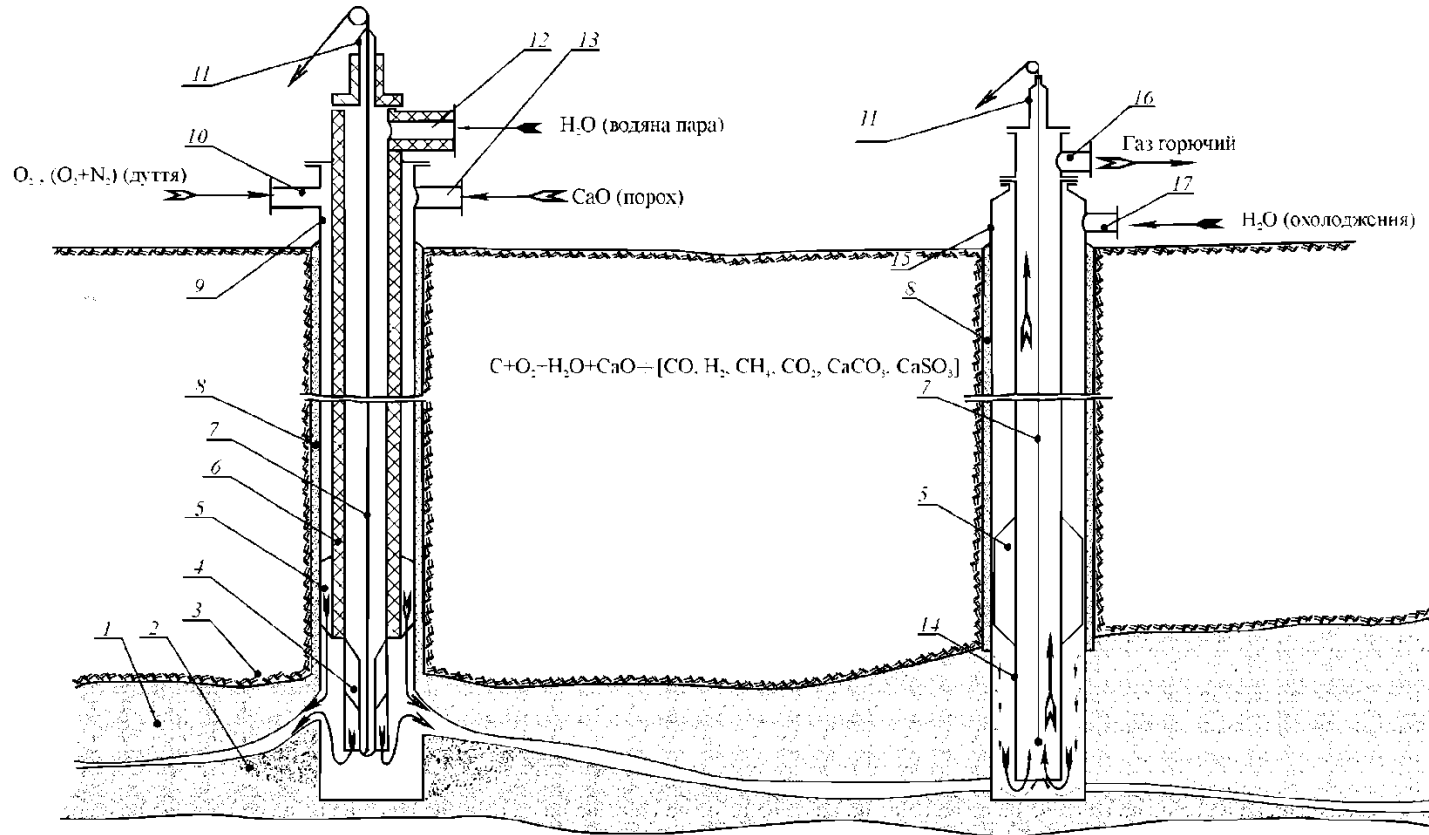


Рисунок 5.8 – Спосіб підземної екологічної газифікації некондиційного вугільного пласта з кальцієвою забутовкою:

1 – вугільний пласт; 2 – кальцієва забутовка; 3 – непроникна покрівля; 4 – башмак нагнітальної колони; 5 – ребра центратора; 6 – теплоізольована колонна труб; 7 – термопара; 8 – цементне кільце; 9 – обсадна колона нагнітальної свердловини; 10 – патрубок підводу повітря, кисню; 11 – лубрикатор; 12 – патрубок підводу основного реагенту – водяної пари; 13 – патрубок підводу наповнювача-вапна; 14 – видобувна свердловина-підйомний трубний ліфт; 15 – видобувна свердловина-обсадна колона; 16 – патрубок відбору продукції 17 – патрубок періодичного закачування охолоджувальної води

Традиційно процес підземної газифікації вугілля здійснюють через нагнітальні та видобувні свердловини. В якості основних реагентів пропонується використовувати кисень (збагачене киснем повітря), водяну пару і оксид кальцію шляхом закачування в теплоізольовану трубу 6 нагнітальної свердловини 9 перегрітої водяної пари з температурою не нижче 380 °С з урахуванням максимальної приймальності свердловини. Перед запуском нагнітальної свердловини 9 підвищують (при необхідності) її приймальність засобами направленої гідророзриву. В нагнітальну свердловину 9 опускають теплоізольовані труби 6 для збереження колони труб від термічних перенапружень при подачі у свердловину гарячих реагентів. У видобувну свердловину 14 опускають до вибою (підшви пласта) звичайну не теплоізольовану колону труб для виведення продуктів реакції на поверхню. На вибоях обох свердловин встановлюють контрольні термопари (на рисунку не показані).

У процесі запускання нагнітальної свердловини нагрівають її привибійну зону потоком гарячої води або водяної пари до температури ~ 4400 °С. Після цього знижують витрати гарячого реагенту і через міжтрубний простір свердловин 6 і 9 подають кисень або повітря, збагачене киснем. Після запалювання вугільного пласта в потоці повітря або кисню поступово підвищують витрати водяної пари до проектного значення і шляхом регулювання витрат кисню (повітря) стабілізують робочу температуру в зоні реакції синтезу на рівні ~ 900 °С, що контролюється як безпосередньо термопарою, так і непрямим методом за складом газоподібних продуктів [409].

Після доведення нагнітальної свердловини 9 до проектного режиму роботи спостерігають за тиском нагнітання і у випадку його зниження (внаслідок вигорання вугілля в привибійній зоні) здійснюють подачу вапна (СаО) у потік кисню (повітря) в розрахунковій кількості. Потрапляючи в порожнину вигорілого вугілля ця домішка виконує низку корисних функцій:

– реагуючи з CO_2 в пласті з виділенням тепла (~ 172 кДж/моль), частково компенсує ендотермічний ефект реакції і деяку частку теплопровідних втрат у підошву і покрівлю вугільного пласта;

– заповнює вироблені (вигорівші) порожнини в пласті утвореним карбонатом кальцію (CaCO_3), що запобігає просіданню поверхні;

– підтримує на заданому рівні режим роботи підземного газогенератора за рахунок звуження прохідних каналів та усунення байпасів;

– очищує отриманий газ за рахунок поглинання екологічно шкідливих домішок в продуктах реакції, наприклад, вилучення з них сполук сірки (перехід в CaSO_3).

У випадку підвищення тиску нагнітання (вище проектної норми) подачу CaO тимчасово припиняють до відповідного зниження тиску нагнітання.

Надлишок перегрітої водяної пари в продуктах реакції потрапляє в холодні зони пласта і там конденсується, утворюючи гарячу зону конденсату, котра швидко переміщується попереду зони реакції зі швидкістю в декілька раз більшою швидкості пересування зони реакції. Тому у видобувній свердловині 14 гарячі продукти реакції з температурою, що відповідає тиску насиченої водяної пари, з'являються значно раніше повного вироблення пласта. Ці продукти виводяться з видобувної свердловини 14 в гарячому вигляді і на поверхні їх фізичне тепло утилізується, а одержані холодні продукти розділяються відповідно за фазами в сепараторі. Нагріта гарячими продуктами протитечійна вода поступає в парогенератор, а холодний конденсат – в комору-відстійник, який включається в роботу після відстоювання в замкнутий цикл процесу.

У випадку високої температури (більше 250 °C) продуктів реакції, що виходять з видобувної свердловини, для їх охолодження в затрубний простір подають відповідну кількість холодної води [371].

Результати розрахунку рівноважного складу продуктів газифікації вугілля з участю вапна CaO наведені у роботі [428] і у додатку А, таблиця А.1, рис. А.5.

Використовуючи наведені розрахункові дані процесу підземної газифікації вугілля в різних термодинамічних умовах можна вирахувати наступні параметри: 1) екзотермічність процесу, 2) теплоту згоряння отриманого газу, 3) питомий об'єм отриманого газу, 4) питомі витрати кисню, 5) питома повернення води, 6) максимальний енергетичний коефіцієнт корисної дії.

Запропонована геотехнологічна схема забезпечує максимально можливий вміст в генераторному газі оксиду вуглецю і водню і утилізацію фізичного тепла димгазів. Безперервне отримання газу можна здійснити шляхом організації роботи двох і більше ділянок з двома свердловинами в кожній, що працюють у протилежних фазах.

5.2.3 Спосіб підземної газифікації вугілля з попереми́нним отриманням синтез-газу та енергетичного газу

У роботах [131, 372, 405] нами пропонується свердловинна геотехнологічна схема газифікації шляхом попереми́нного розігріву вугільного пласта до температури, газифікації (900–1200 °С) з наступним закачуванням водяної пари або води у розжарену зону вугілля, тобто процес полягає у почерговій зміні напрямків подачі двох реагентів газифікації – повітря (кисню) для розігріву пласта в одному напрямку та водяної пари (води) у протилежному напрямку [102, 212, 395]. Технологічна схема запропонованого процесу ПГВ, рис. 5.9 для отримання вказаних вище генераторних газів подібна до схеми, що показана на рис. 5.8. Процес ПГВ проводять наступним чином.

На вибої видобувної свердловини 5 запалюють вугільний пласт 1 і повітрям утворюють зону горіння 3, при цьому відводять продукти згоряння (дим газу) через пласт у нагнітальну свердловину 6. Після досягнення в зоні горіння температури близько 1100 °С подачу дуття припиняють. При проходженні через зону пласта 2 продукти згоряння прогрівають її до температури піролізу.

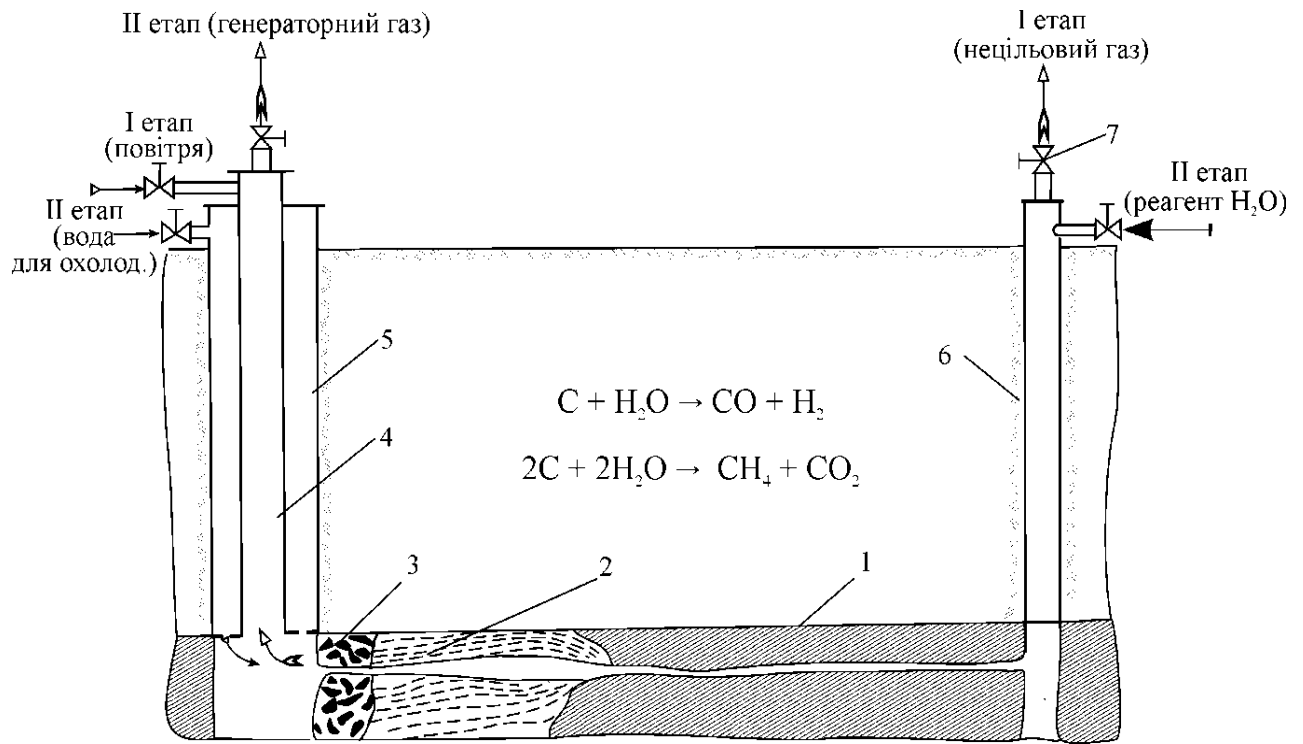


Рис. 5.9 – Технологічна схема процесу підземної газифікації вугілля 1 – вугільний пласт; 2 – зони прогріву пласта; 3 – зона горіння; 4 – теплоізольована труба; 5 – свердловина видобувна; 6 – свердловина нагнітання води (пари); 7 – вентиль

Далі, у другому півперіоді, з нагнітальної свердловини 6 подають газифікуючий реагент – водяну пару або воду (у напрямку, протилежному пересуванню зони горіння), де протікає реакція утворення синтез-газу за схемою $C + H_2O \rightarrow CO + H_2 + 131,3 \text{ кДж /моль } H_2O$.

Гарячий синтезований газ подається на вибір свердловини 5. Воду або водяну пару, як реагент, подають до моменту вичерпання запасів тепла у зоні газифікації пласта, котре необхідне для протікання реакції. З метою охолодження сталевих труб у свердловині 4 та стабілізації складу горючих компонентів отриманого газу на її вибої проводиться швидке його охолодження (до $\approx 310\text{--}320 \text{ }^\circ\text{C}$), чим максимально усувається зменшення калорійності утвореного газу.

Запропонована геотехнологічна схема забезпечує максимально можливий вміст в генераторному газі оксиду вуглецю і водню і утилізацію фізичного тепла димгазів. Безперервне отримання газу можна здійснити шляхом

організації роботи двох і більше ділянок з двома свердловинами в кожній, що працюють у протилежних фазах.

Для енергетичних потреб пропонується варіант виробництва висококалорійнішого газу (основний горючий компонентом в продуктах реакції є метан) за низькотемпературною стехіометричною схемою синтезу $2C + 2H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2 + 15,5 \text{ кДж}$ із значно меншим поглинанням тепла ($u \approx 17$ разів), ніж за попередньою стехіометричною схемою для водяного газу [102, 131].

Проведені як нами, так і іншими авторами термодинамічні розрахунки [102, 131, 137, 177, 391, 404] показали, що у цьому випадку процес газифікації вугілля відбувається практично за рахунок власного пластового палива. На синтез одного моля метану теплотворністю 802 кДж/моль витрачається два моля вуглецю із теплотворністю 786 кДж, біля 209 кДж тепла – на утворення водяної пари на поверхні та ≈ 180 кДж – на компенсацію тепловтрат всередині вугільного пласта. Всього витрачається близько 1,2 МДж тепла. Звідси визначається середній коефіцієнт тепловіддачі вугільного пласта під час процесу його газифікації $\eta = 802/1200 \approx 0,66$. Для підземних умов тепловий η визначає ту кількість тепла, що міститься у вугільному пласті та може бути отриманою. Тому ця величина називатиметься коефіцієнтом тепловіддачі. Із зростанням потужності вугільного пласта його тепловіддача збільшується і може сягати 0,8, а зі зменшенням потужності до 0,01м – монотонно знижується практично до нуля [395].

Зниження температури в зоні газифікації сприяє підвищенню калорійності енергетичного газу до 12–14 МДж після конденсації парів води, а після очистки від діоксиду вуглецю – до 25–27 МДж на один моль горючого залишку. Тому в запропонованому процесі підземної газифікації [131] необхідно підтримувати в пласті максимальний тиск на рівні гідростатичного та мінімальну температуру на рівні допустимої швидкості реакції, але не нижче 650 – 700 °С.

Періодичний характер процесу ПГВ дозволяє відділяти низькокалорійну продукцію (димові газу) від висококалорійної (енергетичний газ) та отримати

газ для споживача з теплотворністю близько 12–15 МДж/м³ внаслідок очистки з його складу парів води (і вище при усуненні діоксиду вуглецю).

Робочий цикл синтезу метану закінчують, коли продуктивність свердловини по метану починає значно знижуватися. Для отримання 100 м³ метану при такому способі витрачають майже 1000 м³ повітря (на стадії розігріву пласта) та приблизно 150 кг води. При цьому газифікується близько 100 кг пластового вугілля.

Стадія А газифікації. У процесі ПГВ з метою отримання синтез-газу [131] в першому півперіоді через свердловину 10 з двох свердловин, з'єднаних гідророзривом, у попередньо запалений вугільний пласт нагнітається повітря і процес ведеться до повного спалювання вуглецю за реакцією



з метою найбільшого акумулювання тепла у пласті. При цьому димові гази (CO₂+N₂) виводяться через свердловину 6 на поверхню, де утилізуються.

Для спалювання однієї тонни вугілля, в якому органічна частина складає ≈700 кг, необхідно подати в пласт 1400 м³ (1866,7 кг) кисню або 6629,4 м³ (7967,8 кг) повітря. Кількість CO₂ у димових газах становить $m_{CO_2} = 2566,7$ кг (1400 м³), азоту $m_{N_2} = 6101,0$ кг (5229,5 м³). В розрахунках приймаємо, що один моль газу при тиску P=0,1 МПа і температурі 20° С має об'єм 0,024 м³. Кількість спаленого вугілля m_c в пласті визначається за об'ємом димгазів (CO₂+N₂) на гирлі свердловини 6 за формулою:

$$m_c = V_{\text{заг}} / 9,455, \quad (5.2)$$

де $V_{\text{заг}}$ – сумарний об'єм димгазів (CO₂+N₂) на виході із свердловини.

Коефіцієнт в знаменнику формули (5.2) визначений, виходячи з об'ємного вмісту O₂ і N₂ в повітрі: $V_{O_2} = 20,95$ %, $V_{N_2} = 78,09$ %. Розрахункові геотехнологічні показники процесу спалювання наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1– Показники процесу спалювання вугілля за реакцією (5.1)

Кількість спаленого вугілля, кг	Кількість повітря		Кількість отриманого CO ₂		Кількість N ₂		Кількість акумульованого тепла, МДж
	кг	м ³	кг	м ³	кг	м ³	
1000,0	7967,8	6629,4	2566,7	1400,0	6101,0	5229,5	5300,0

Кількість теплоти Q_0 , що залишилася в пласті, буде дорівнювати тепловому ефекту реакції (5.1) за мінусом фізичного тепла, яке виносять димгази (CO₂ і N₂) на поверхню, а саме

$$Q_{\Phi} = \Delta H_{CO_2} \cdot m_c - (C_{CO_2} \cdot m_{CO_2} + C_{N_2} \cdot m_{N_2}) \cdot (t_{\Pi} - t_B), \quad (5.3)$$

де: $\Delta H_{CO_2} = 8,95 \cdot 10^6$ Дж/кг·К – тепловий ефект утворення CO₂; $m_c = 700$ кг – маса органічної частини в 1 т вугілля; $C_{CO_2} = 1,026 \cdot 10^3$ Дж/кг·К – теплоємність CO₂; $C_{N_2} = 1,051 \cdot 10^3$ Дж/кг·К – теплоємність N₂; $m_{CO_2} = 2566,7$ кг – маса CO₂; $m_{N_2} = 6101,1$ кг – маса N₂; $t_{\Pi} = 100^\circ$ С – пластова температура CO₂ і N₂ після спалювання вугілля на вибої експлуатаційної свердловини; $t_B = 60^\circ$ С – температура газів на виході з експлуатаційної свердловини.

Димові гази при русі від зони горіння вугільного пласта до свердловини (16) віддають своє тепло вугільному пласту і на вибої цієї свердловини їх температура суттєво знизиться, тому початкова температура газів t_{Π} , що потрапляють в нагнітальну свердловину прийнята 100° С. Підставляючи ці дані в формулу (5.3), знаходимо кількість теплоти, що акумулювалася в пласті при повному спалюванні 1 т вугілля

$$Q_{\Phi} = 6265,0 \text{ МДж} - 361,8 \text{ МДж} = 5903,2 \text{ МДж} \quad (5.4)$$

У формулі (5.3) не враховані тепловтрати у подошву та покрівлю вугільного пласта, які за даними роботи [407] складають ~10 %, тому для подальшого розрахунку приймемо кількість акумульованого в пласті тепла $Q_{\Phi} \approx 5300$ МДж.

У другому півперіоді процесу припиняється подача повітря у свердловину 10, натомість у свердловину 16 подається вода (водяна пара) при

потраплянні якої в пласт відбувається реакція утворення синтез-газу ($\text{CO}+\text{H}_2$) за схемою:



Подача води через нагнітальну свердловину 6 зумовлена тим, що у цьому випадку вода (водяна пара) поступово нагрівається і в зону високих температур, де відбувається реакція (5.5), поступає у вигляді пари або підігрітою, що зменшує втрати тепла. Кількість води, що подається у розігрітий вугільний пласт, обмежується кількістю тепла, акумульованого в ньому за перший півперіод проведення процесу підземного спалювання вугілля. При цьому необхідно забезпечити повторне samozапалювання пласта наступною подачею повітря без використання газових чи рідинних пальників, бо цей процес довготривалий і дорогий. Оскільки температура samozапалювання вугілля $t_3 \approx 440 \text{ }^\circ\text{C}$ [323], то пласт не можна охолоджувати нижче цієї температури (з запасом $380 \text{ }^\circ\text{C}$).

Отже, найважливішим в проведенні такого геотехнологічного процесу є момент переходу з півперіоду спалювання вугілля до півперіоду нагнітання води або водяної пари у пласт і навпаки.

Ендотермічна реакція (5.5) потребує підводу тепла в зону реакції. Для розкладу парів води витрачається тепло в кількості $241,8 \text{ кДж/моль}$, а при синтезі CO виділяється $110,5 \text{ кДж/моль}$. В результаті процес потребує постійного підведення тепла у кількості $241,8-110,5=131,3 \text{ кДж/моль H}_2\text{O}$ або $65,7 \text{ кДж/моль синтез-газу}$.

У випадку подачі у пласт води замість водяної пари додаткові витрати тепла на випаровування цієї води складуть $44,0 \text{ кДж/моль H}_2\text{O}$ або $22,0 \text{ кДж/моль синтез-газу}$. Гранична теплота згоряння такого газу – $11,1 \text{ МДж/м}^3$.

Стадія Б газифікації. Синтез за схемою (5.5) зсувається вправо з підвищенням температури і задовільні результати мають місце вже при температурі $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. З підвищенням тиску реакція вуглецю з водою зсувається в сторону утворення метану та діоксиду вуглецю за схемою:



Такий процес потребує підведення тепла в кількості 51,65 кДж/моль H_2O . Гранична теплота згоряння газу складає 16,7 МДж/м³.

Для реакції (5.5) сумарна кількість теплоти, яка необхідна для погашення ендотермічного ефекту, дорівнює 175,3 кДж/моль H_2O або 9738,9 кДж/кг води. Оскільки в пласті акумульовано 5300 МДж тепла, то кількість води, яка може прореагувати з вугіллям, буде $m_{\text{H}_2\text{O}}=544,2$ кг, що дозволить вступити в реакцію за схемою (5.5) 362,8 кг органічної частини вугілля або 518,3 кг вугілля. При цьому буде отримано 846,5 кг (725,6 м³) CO і 60,5 кг (725,6 м³) H_2 . Розрахункові геотехнологічні показники отримання синтез-газу наведені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Показники отримання синтез-газу $\text{CO}+\text{H}_2$ за реакцією (5.5)

Кількість газифікованого вугілля, кг	Кількість газифікованої органічної маси вугілля, кг	Кількість води, кг	CO		H ₂		Гранична теплота згоряння газу, МДж/м ³	Вихід газу на 1 кг вугілля, м ³ /кг
			кг	м ³	кг	м ³		
518,3	362,8	544,2	846,5	725,6	60,5	725,6	11,1	2,8

Реакція утворення енергетичного газу – метану (5.6) потребує додаткового підведення тепла в зону реакції в кількості 51,6 кДж/моль H_2O або 5738,9 кДж/кг закачаної в пласт води. Приймаючи знову, що у пласті акумульовано 5300 МДж тепла, кількість води, яка буде реагувати з вугіллям за реакцією (5.6), становитиме 923,5 кг H_2O . Органічна маса вугілля, яка прореагує з цією кількістю води, становить 615,7 кг, що еквівалентно 879,5 кг вугілля. Кількість отриманих газів буде 410,4 кг (615,7 м³) CH_4 і 1128,7 кг (615,7 м³) CO_2 . Розрахункові геотехнологічні показники отримання енергетичного газу CH_4+CO_2 наведені в таблиці 5.3.

Запропонований геотехнологічний спосіб газифікації некондиційних вугільних пластів дає змогу в залежності від якості вугілля, глибини залягання вугільного пласта та термодинамічних умовин проведення процесу підземної газифікації вугілля отримувати або синтез-газ ($\text{CO}+\text{H}_2$), або енергетичний газ (CH_4+CO_2) при одній суттєвій перевазі над існуючими способами газифікації, а

саме: в продуктах реакцій (5.5) і (5.6) відсутній азот N_2 , вміст якого може досягати 50–70% об'єму отриманих газів, бо, як відомо, присутність азоту у цільовому газі різко знижує теплофізичні характеристики енергетичного газу (теплота згоряння за даними [457] становить всього 4,0–4,2 МДж/м³), а при отриманні синтез-газу процес очистки його від азоту є вартісним.

Таблиця 5.3 – Показники отримання енергетичного газу $CH_4 + CO_2$ за реакцією (5.6)

Кількість газифікованого вугілля, кг	Кількість газифікованої органічної маси вугілля, кг	Кількість води, кг	CH_4		CO_2		Гранична теплота згоряння газу, МДж/м ³	Вихід газу на 1 кг вугілля, м ³ /кг
			кг	м ³	кг	м ³		
879,6	615,7	923,5	410,4	615,7	1128,7	615,7	16,7	1,4

Недоліком запропонованої геотехнології ПГВ можна вважати порівняно невисокий вихід синтез-газу (2,8 м³) або енергетичного газу (1,4 м³) на 1 кг вугілля. Для впровадження у виробництво такого процесу необхідно використовувати некондиційні вугільні пласти (малопотужні, глибокозалягаючі, обводнені, з малим вмістом органічної речовини тощо), тобто такі пласти, для яких видобування вугілля шахтним способом є заздалегідь економічно не вигідним.

5.2.4 Спосіб газифікації вугільного пласта з одночасною утилізацією шламових відходів вуглезбагачення

Відомі способи ПГВ [250, 355], що включають буріння свердловини, з'єднання вибоїв свердловин по пласті, подачу дуття у дуттєві свердловини, відбір цільового газу та подачу води у газовідбірні свердловини мають певні труднощі у застосуванні на практиці. Продукти повного згоряння (CO_2 , N_2 , пари води та ін.) нецікаві для технологічних цілей, а в енергетиці в якості теплоносія їх можна використати лише на місці отримання газу в процесі ПГВ. Не використовується фізичне тепло (ентальпія) отриманого газу, яке може складати до 30% від енергії вигазованого вугілля [355]. Окрім того, через

відсутність зони відновлення на вибої газовідбірної свердловини і труднощів в управлінні процесом газифікації в пласті, високотемпературний низькокалорійний газ (підвищений вміст діоксиду вуглецю, азоту і водяної пари) є малоприслужним. Тому ефективнішим видається використання ентальпії генераторного газу за рахунок підвищення його теплоти згоряння. Цього можна досягнути, якщо на вибій газовідбірної свердловини подавати дрібнодисперсний вуглецевмісний реагент, наприклад тверді або рідкі відходи вугільної промисловості (терикони, відходи вугільних збагачуваних комбінатів та ін.) [318, 381].

Введення дрібнодисперсного вуглецевого реагенту на вибій газовивідної свердловини призводить до його взаємодії з високотемпературним газом газифікації вугільного пласта, в результаті чого відбувається піроліз падаючого вуглецевого реагенту з утворенням піролізних газів. Після цього вуглецевий залишок реагує з негорючим діоксидом вуглецю і водяною парою, що є у складі цільового газу вигазування, з утворенням горючих компонентів оксиду вуглецю і водню. Це збільшує не тільки сумарний вихід горючого газу, але і його теплоту згоряння.

Важливою особливістю пропонованих нами способів [208, 318, 381] є перенесення зони реакції газу газифікації з вуглецевими відходами безпосередньо у вибої газовивідної свердловини, де і утворюються корисні горючі компоненти цільового газу. При цьому зона відновлення організовується безпосередньо у свердловині, а не у пласті.

Взаємодія газу газифікації з вуглецевим реагентом схематично представлена на рис. 5.10.

Підземний горючий газ, який утворився у пласті 1, поступає у газовивідну (ГВ) свердловину 3, де йому на зустріч по пульпопроводу 5 через розпилюючий пристрій 6 на вибої свердловини 3 вприскується дрібнодисперсний вуглецевий реагент, наприклад водовугільна суспензія. Тверді частинки вуглевмісної сировини рухаються назустріч гарячому потоку

генераторного газу, який піднімається вгору по колонні труб, гальмується та виноситься до гирла

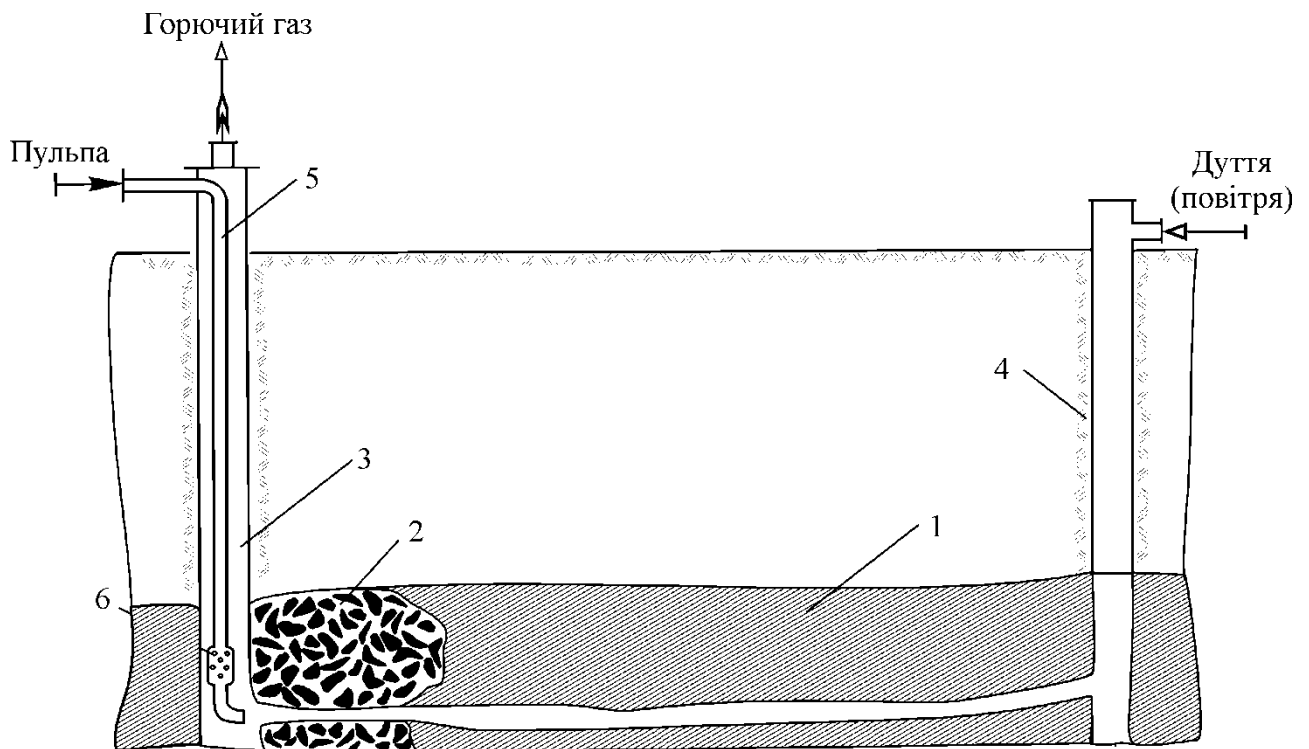


Рисунок 5.10 – Спосіб газифікації вугільного пласта з одночасною утилізацією шламових вуглецевмісних відходів: 1 – вугільний пласт; 2 – зона горіння; 3 – газовивідна свердловина; 4 – дуттєва свердловина; 5 – пульпопровід; 6 – розпилюючий пристрій

свердловини. Під час руху вугільна частинка проходить декілька зон взаємодії з генераторним газом: випаровування води і її нагріву до $100-300\text{ }^{\circ}\text{C}$, піролізу $300-600\text{ }^{\circ}\text{C}$, з утворенням оксиду вуглецю, водню і вуглеводневих газів, коксового залишку $450-600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отже, ентальпія газу вигазовування витрачається на протікання ендотермічної реакції газифікації, нагрів і піроліз дрібнодисперсного вуглецевого реагенту. При цьому отриманий кінцевий газ швидко охолоджується до температури $180-250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

У пластових умовах спосіб реалізують наступним чином. З поверхні на некондиційний вугільний пласт бурять дуттєві 4 та газовивідні 3 свердловини, з'єднують їх вибої по пласту відомими методами, формують вогнище горіння біля ГВ свердловини 3, подають дуття, наприклад повітря у дуттєву

свердловину 4 компресором, вводять вуглецевий реагент у ГВ свердловину 3 назустріч генераторному газу, що утворився в результаті газифікації пласта 1. У якості вуглецевого реагенту можна використати, наприклад, водно-вугільну суспензію (ВВС), що містить 50% води і тверді вугільні часточки до 0,2 мм. ВВС вводять насосом високого тиску через розпилювач, у потік гарячого генераторного газу.

Процес газифікації пласта організують так, щоб зона горіння пересувалась назустріч дуттю. На вибої ГВ свердловини отримують газ з температурою близько 900 °С. Температурний режим на ГВ свердловині контролюють як на вибої, так і на розпилювачі, таким чином, щоб температура цільового газу була у межах 180-250 °С. Оптимальну зону реакції у газовідвідній свердловині формують зміною висоти розташування розпилювача відносно вибою свердловини, та подачею ВВС, слідкуючи за тим, щоб у золі, яка виноситься з цільовим газом на поверхню не потрапляла горюча маса. Орієнтовна висота розпилювача відносно вибою складає 1-10 м, та змінюється у ході процесу, в залежності від складу отриманого газу і кількості горючої маси у винесеній золі. Тиск процесу вибирають в залежності від гірничо-геологічних умов залягання пласта і розрахованих хіміко-технологічних умов проведення процесу ПГВ.

Наявність у газовідвідній свердловині додаткової зони реакції дозволяє керувати процесом газоутворення, на противагу керуванню газифікацією у пласті; при цьому забезпечується оптимальний температурний режим процесу, ефективні умови для масо- та теплообміну, використання ентальпії генераторного газу на нагрів, піроліз та газифікацію вуглецевих відходів. ліквідується такий недолік, як спалювання горючих компонентів власне у пласті, оскільки реакція відбувається на вибої свердловини. Відпадає необхідність залишати захисні підземні вугільні блоки між сусідніми газогенераторами через небезпеку проникання дуття. Описаний спосіб дозволяє збільшити керованість процесом ПГВ, отримати висококалорійний газ, збільшити його валовий вихід, зменшує втрати вуглецю у пласті.

5.3 Геотехнологія інтенсифікації вилучення метану з вугільних шахт і родовищ

Одним з шляхів підвищення рівня екологічної безпеки при розробленні вугільних родовищ є вилучення шахтного газу – метану, що одночасно збільшує паливно-енергетичні ресурси країни. У вугленосній товщі вугільних родовищ України зосереджені значні ресурси метану. Досвід зарубіжних країн свідчить про те, що шахтний метан варто розглядати, як енергоносіє, що за енергетичними показниками співмірний природному газу.

Вилучення вугільного метану може здійснюватися у процесі комплексної дегазації вуглепородних масивів та шахт, при цьому внаслідок зменшення вмісту метану у вугільних пластах і породах створюються безпечніші умови праці в шахтах, зменшуються екологічно шкідливі викиди у повітря, економіка отримує додаткове висококалорійне паливо.

Така комплексна дегазація хоча і потребує додаткових витрат, але є необхідною частиною в безпековому, екологічному та економічному сенсі для використання ресурсів вугілля.

Тому виникає потреба у попередній дегазації шахтних полів свердловинами, пробуреними з поверхні. Її здійснюють переважно для загазованих вугільних пластів та пропластків.

У разі відсутності широкорозвиненої дрібноамплітудної тріщинуватості для збільшення ефективності видобутку газів (метану) треба змінювати властивості вугільного масиву для підвищення його газопроникності шляхом штучного впливу на нього.

Технологічно дія на вугільний пласт шляхом попереднього гідророзриву здійснюється через пробурені з поверхні свердловини, у які закачують рідину під тиском, відстань між свердловинами становить близько 150–200 м. При такому способі дегазації тріщини розкриваються, збільшуються газопроникність пласта та його газовіддача. Техніко-економічні переваги дегазації з використанням свердловин полягають у тому, що буріння свердловин та дегазацію виконують незалежно від проведення гірничих робіт,

тому нема потреби застосовувати підземні газовідводи і можна використовувати високопродуктивну наземну бурову техніку.

Найперспективнішою вважається комплексна дегазація вугільних пластів, що полягає в застосуванні різних методів впливу на об'єкт дегазації. Наприклад, у США дегазацію пластів проводять за допомогою свердловин, пробурених з поверхні, з наступною фізико-хімічною обробкою привибійної зони кожної свердловини. Зафіксовано, що після обробки масиву і відкачування рідини у вибоях шахт різко зменшується газовиділення [193].

Перспективним напрямком інтенсифікації процесу дегазації метану з газонасичених вугільних пластів є штучне підвищення проникності привибійної зони дегазаційних свердловин. Для цього нами пропонується глибоке дренажування газонасичених вугільних пластів за допомогою спеціальної апаратури через створення системи різноспрямованих радіальних каналів безпосередньо із привибійної зони дегазаційної свердловини, пробуреної з поверхні [132]. Це забезпечує розкриття пласта із залученням до процесу дегазації значних об'ємів вугільного масиву. Віддалені від свердловини порожнини та тріщини, які є колекторами газів, через дренажні канали включаються в процес дегазації. Така технологія дозволяє зменшити кількість дегазаційних свердловин та найефективніше виконати традиційну дегазацію із наступним фізико-хімічним впливом на пласт. Пропонованого глибокого дренажування газонасиченого пластах [132] можна досягти шляхом гідроструменевого розмивання породи, спрямовуючи струмінь робочої рідини (наприклад, води під високим тиском) у пласт для створення дренажних каналів [204, 205, 359].

Переваги цього способу дегазації вугільних пластів:

- можливість створення дренажних каналів у пласті та їхніх супутниках на різних рівнях з наступним фізико-хімічним впливом на них;
- відсутність змикання утвореного каналу під дією гірничого тиску (що має місце при гідророзриві пласта), оскільки порожнина каналу утворюється не

внаслідок підняття порід, що лежать вище, а внаслідок розмивання та винесення їхніх часток на поверхню;

- інтенсифікація процесу дегазації порід, що містять метан.

Енергія струменя рідини, яка з малої відстані під високим тиском витікає з сопла, є достатньою для руйнування навіть твердих порід. Так, у разі перепаду тиску з 15 до 40 МПа на сопловій насадці свердловинного гідромонітора дія струменя води призводить до механічного руйнування (розмивання) гірничих порід середньої твердості [442].

У літературі описано різні свердловинні апарати, що дають змогу виконувати дренавання пластів робочою рідиною під високим тиском. Вони застосовуються переважно у нафтовій промисловості для підвищення нафтовіддачі пласта або під час підземної виплавки сірки для поліпшення колекторських властивостей масиву, що містить сірку, тощо.

Аналіз відомих конструкцій апаратів для створення радіальних каналів у пласті [89, 357, 375, 444, 445] показав, що найперспективнішим для глибокого дренавання вугільних пластів з метою їх дегазації є свердловинні гідромонітори. У них робочу частину виконано у вигляді гнучкої трубки (зонду), яку вводять у канал на достатню відстань. Це забезпечує ефективну дію на зони пласта, що віддалені від свердловин. Одним із апаратів, призначених для створення радіальних каналів у пласті навколо свердловини з відкритим (не обсадженим колоною) вибоєм, є гідромонітор, у якому зонд просувається у пласт гідроприводом, виконаним у вигляді порожнистого поршня, встановленого всередині циліндра. Під дією тиску рідина, що нагнітається в надпоршневу порожнину циліндра, просуває поршень униз і виштовхує гнучкий зонд у пласт.

Наведені у [89, 357, 375, 444] конструктивні схеми гідромоніторів можна використовувати виключно у свердловинах з відкритими вибоями, тобто в тих дегазаційних свердловинах, де вже на стадії буріння заплановано дренавання вугільного пласта та його пропластків. Для існуючих дегазаційних свердловин, вибої яких закриті обсадними трубами, виникає потреба проведення

гідроперфорації трубної колони на вибої, і тоді процес дренування пласта значно ускладнюється. Це спричиняє необхідність попереднього утворення в стінці обсадної труби отвору достатнього розміру для наступного введення зонду в пласт і утворення дегазаційного каналу гідророзмивання пласта. Крім того, обидві стадії процесу необхідно виконати за один спуск колони труб так, щоб зроблений отвір в обсадній колоні був навпроти вихідного кінця каналу відхилювача.

Нами запропоновано геотехнологічний спосіб та гідромонітор для утворення радіальних каналів з метою інтенсифікації притоку метану під час дегазації вугільного пласта [349].

На рис. 5.11 зображено гідромонітор у режимі створення дегазаційного каналу у вугільному пласті.

Свердловинний гідромонітор складається з відхилювача 1 з напрямною канавкою 2. Відхилювач 1 спущений всередину перфорованої обсадної колони 6 на колоні труб 8. Всередину труб 8 на штангах 13 до посадкового гнізда 7 спускається контейнер 9 для висування зонду 4. Контейнер 9 для висування зонду 4 належить до гідроприводів плунжерного типу, в яких можливість поздовжнього пересування зонду 4 з соплом 5 на кінці забезпечується наявністю порожнистого плунжера 11. Плунжер 11 герметизується ущільненням 10, яке встановлюється на перегородці 14 контейнера 9. До плунжера 11 в нижній його частині під'єднано гнучкий зонд 4.

Гідромонітор працює наступним чином. На вибій свердловини, обсадженої колоною 6, на трубах 8 спускають відхилювач 1, встановлюючи вихідний отвір 3 навпроти вугільного пласта у місці створення запланованого каналу. Після цього спускають контейнер 9 із встановленим у верхньому положенні плунжером 11 та зондом 4. Спуск ведуть до герметичної посадки нижнього кінця контейнера 9 у посадкове гніздо 7.

Після посадки контейнера 9 на гніздо 7 герметизують на гирлі порожнину колони 8 з штангою 13, виведеної з неї, та починають нагнітати робочу рідину в

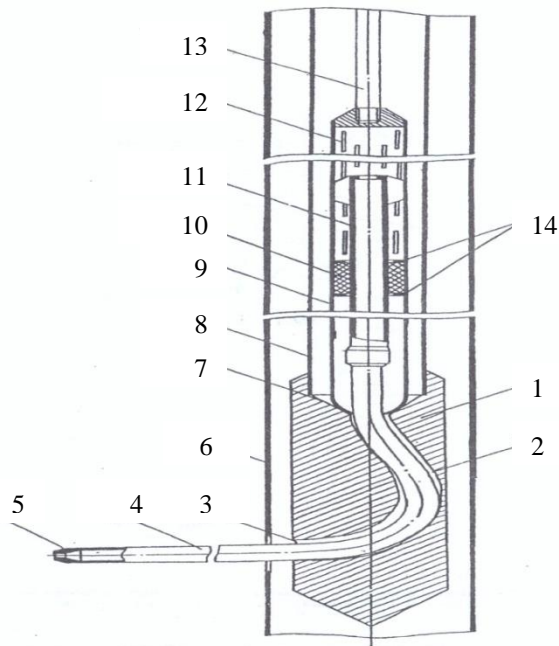


Рисунок 5. 11 – Свердловинний гідромонітор для утворення каналу у вугільному пласті [132, 349]: 1 – відхилювач; 2 – напрямна канавка; 3 – вихідний отвір; 4 – гнучкий зонд; 5 – сопло; 6 – перфорована обсадна колона; 7 – посадкове гніздо; 8 – колона труб; 9 – контейнер; 10 – ущільнення; 11 – порожнистий плунжер; 12 – отвори; 13 – штанга; 14 – перегородка

колоду 8 під тиском 20–25 МПа. Робочою рідиною може бути технічна або пластова вода тощо. Робоча рідина, що закачується по колоні труб 8, надходить всередину контейнера 9 через отвори 12, входить у порожнину плунжера 11, звідки подається в трубний зонд 4. Плунжер 11 під дією тиску робочої рідини, долаючи тертя в ущільненні 10, просувається вниз, вводить зонд 4 в канавку 2 відхилювача 1, а далі зонд 4 проникає у вугільний пласт. Під час утворення у вугільному пласті каналу плунжер 11 спускається все нижче, а зонд 4 з соплом 5 просуваються далі в канал, що утворюється. Після утворення дегазаційного каналу припиняють закачувати робочу рідину та піднімають контейнер 9 на поверхню.

Для утворення дегазаційного каналу в іншому напрямі переводять плунжер 11 та зонд 4 у початкове верхнє положення. Для утворення нового

каналу відхилювач 1 переміщують у нове положення, обертаючи навколо осі колону 8. Після цього повторюють операції, описані вище.

Отже, конструкція пропонованого апарату дає змогу створити із однієї свердловини розгалужену мережу різноспрямованих каналів у вугільному пласті для інтенсифікації процесу його дегазації.

Одним з можливих шляхів інтенсифікації надходження метану до дегазаційних свердловин є розширення діаметра вибоїв свердловин створенням приймальної порожнини-камери. Такі камери доцільно створювати у вугільних пластах великої потужності, для цього можна використати методи гідроструменевого руйнування пласта вугілля. Тому для вугільної промисловості нами запропоновано також свердловинний гідромонітор [349] для розширення вибоїв у потужних пластах (рис. 5.12, а, б), який забезпечує ефективне і рівномірне гідроруйнування породи пласта великої потужності завдяки наближенню соплових насадок гнучких шлангів до стінки свердловини, а потім до стінки підземної камери, яка утворилася. Гнучкі (пружні) шланги із соплами переміщуються внаслідок напору робочої рідини.

Ці шланги спускають до відкритого вибою свердловини, а бічні шланги притискаються до породи, що підлягає руйнуванню. Після цього струмені робочої рідини через сопла скеровують на пласт. Під дією пульсації потоку рідини та реактивної віддачі струменів шланги максимально розпрямляються, і сопла наближають до породи, яка руйнується. Такий механізм роботи попередньо вигнутих угору пружних шлангів у свердловині не потребує додаткових дій з нагнітальним трубопроводом (його розворотів, переміщень угору і вниз тощо).

Працює гідромонітор наступним чином. У пробурену в запланованому до гідроруйнування вугільному пласті свердловину, обсажену колоною труб 1 до покрівлі пласта, спускають (рис. 5.12, а) трубопровід 2, встановивши попередньо на його бічній поверхні гнучкі шланги 3 з соплами 4, а на торці – гнучкий шланг 6 з соплом 7. На початку гідроруйнування пласта використовують найкоротші бічні шланги 3.

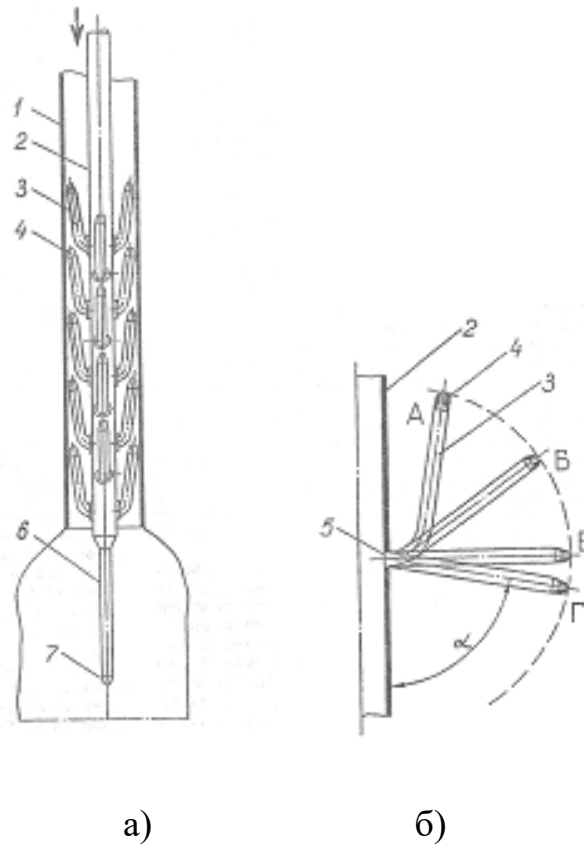


Рисунок 5.12. Свердловинний гідромонітор для створення камер на вибої у потужних вугільних пластах [349]

Перед спуском гідромонітора в свердловину на гирлі колони 1 гнучкі шланги 3 відгинають угору і в такому положенні спускають нагнітальний трубопровід 2 доти, доки торцевий шланг 6 не досягне вибою свердловини. Після цього закріплюють нагнітальний трубопровід 2 на гирлі свердловини, і нагнітають у його порожнину робочу рідину, відводячи її з міжтрубного простору між колоною 1 і трубопроводом 2.

Під час гідроруйнування вугільного пласта (породи) під дією струменя води, який витікає з сопла 4, шланги 3 випрямляються (рис. 5.10, б), переходячи в похиле проміжне положення Б, а потім – в горизонтальне положення В. Під дією власної ваги шланг 3 опуститься нижче горизонтального положення В і розташується в положенні Г. У цих положеннях сопло забезпечує максимально далеку дію струменя на породу вугільного пласта. Процес контролюють на поверхні, зокрема за вмістом вугілля в рідині, яка відкачується із свердловини

Після завершення обробки стінок вибою свердловини трубопровід 2 піднімають із свердловини на поверхню. На поверхні шланги 3 знімають з трубопроводу 2 і замінюють на довші. Замінивши шланги 3, трубопровід 2 знову спускають у свердловину і відновлюють нагнітання робочої рідини в трубопровід 2. Повторюючи ці операції і послідовно подовжуючи шланги 3, збільшують об'єм підземної камери для приймання метану.

Дослідні зразки гідромоніторів [349, 375] пройшли випробування на нафтовидобувних свердловинах. Їх використання забезпечило приріст дебіту нафти майже у 2 рази.

Хоча у вугільній промисловості України дегазація метану з використанням свердловинних гідромоніторів до цього часу не застосовувалася, можна очікувати, що економічна та екологічна ефективність запропонованої технології, яка сприятиме інтенсифікації процесу дегазації вугільного пласта через свердловини, визначатиметься за додатковим видобутком метану. Ефективність процесу залежатиме від приросту дебіту метану після дії гідромонітору на вибій дегазаційної свердловини. Наприклад, при середньому дебіті дегазаційної свердловини $250 \text{ м}^3/\text{год.}$ у разі використання гідромонітора можна очікувати збільшення дебіту метану.

Висновки до розділу 5

У розділі 5 описано розроблені та запатентовані нові екологічні способи термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини у наземних і підземних умовах.

1. Для наземних умов запропоновано:

- спосіб газифікації некондиційного високозольного сапропелітового вугілля, який відрізняється підвищеним виходом кам'яновугільної смоли;
- спосіб комплексного використання некондиційних вуглецевмісних масивів, який відрізняється сумісним переробленням вугільного пласта, вугільних блоків та одночасною утилізацією відходів вуглеводобування, а також пристроєм для дегазації вуглецевмісного техногенного масиву;

- спосіб комплексного двостадійного термохімічного перероблення вугільної пульпи та некондиційного вугілля, який відрізняється постадійним отриманням енергетичного газу та кам'яновугільної смоли;

- спосіб термохімічного перероблення рідких шламових відходів вуглезбагачення, який відрізняється підвищеною енергоефективністю процесу та якістю отриманого технологічного газу;

- трубчастий реактор для газифікації водно-вугільної пульпи, який відрізняється стабільністю складу отриманого енергетичного газу.

2. Для підземних умов запропоновано:

- геотехнологію спалювання вугільних блоків відпрацьованих шахт, яка відрізняється повнотою перероблення та підвищеним рівнем екологічної безпеки;

- спосіб газифікації некондиційних вугільних пластів, який відрізняється зменшенням ризику техногенного просідання земної поверхні та поглинанням екологічно шкідливих сполук сірки;

- спосіб підземної газифікації вугілля, який відрізняється поперемінним отриманням "водяного" газу або енергетичного газу;

- спосіб газифікації вугільного пласта, який відрізняється свердловинною утилізацією шламових відходів вуглезбагачення.

3. Геотехнологію інтенсифікації вилучення метану з вугільних шахт і родовищ, яка відрізняється використанням свердловинного гідромонітору для підвищення газопроникності вугільних та вуглецевмісних масивів.

Таким чином, у п'ятому розділі розроблено і запатентовано нові екологічні способи та пристрої для термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини, а саме відходів вуглевидобування і вуглезбагачення, некондиційних вугільних пластів та метану вугільних шахт і родовищ.

Основні результати розділу опубліковані автором у працях: [102, 106, 119, 123, 131, 132, 137, 165, 166, 204, 205, 212, 318, 334, 335, 349, 358, 359, 367, 370–373, 376, 381, 386, 387, 393, 395, 396, 404, 405, 408, 409, 433, 434].

РОЗДІЛ 6

ЕКСТРАКЦІЯ ЯК СПОСІБ ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ПРИ ТЕРМОХІМІЧНОМУ ПЕРЕРОБЛЕННІ НЕКОНДИЦІЙНОЇ ВУГЛЕЦЕВМІСНОЇ СИРОВИНИ

6.1 Фізико-хімічні способи отримання рідкої фази з вугілля

Один з напрямків одержання сировини для виробництва синтетичного рідкого палива (СРП) полягає у переведенні органічної частини вугілля у високомолекулярну смолу шляхом дії високоактивних розчинників, особливо в надкритичних умовах [108, 144, 275]. Як активні реагенти можна використовувати луги [276] чи кислоти [278], причому як сильні протонні кислоти, так і кислоти Люїса, а також органічні розчинники. Для одержання СРП також використовували і смоли, отримані під час напівкоксування вугілля, переважно бурого, і навіть сланців [110, 135]. Перспективним є зрідження вугілля в процесі високотемпературного нагрівання під тиском в органічному розчиннику або у воді у присутності лугів або основ, а також у розплавах солей з одночасним гідруванням або без нього. Наприклад, у процесі нагрівання вугілля Іллінойс № 6 у водній суспензії при рН 12,6 до 400 °С в присутності СО досягнуто його конверсії до 50 % в продукти, розчинні в бензолі [61]. Нагрівання японського вугілля Таїнео з водно-спиртовими розчинами лугу до 290 °С дає, у випадку з ізопропанолом, перетворення на 95% в продукт, розчинний у піридині [48].

Процесові розчинення, як відомо, сприяє застосування каталізаторів. Високу активність мають каталізатори на основі сполук заліза – піриту, карбонілів заліза, а також з використанням молібдену, стануму (конверсія вугілля до 98%), і деяких нерозділених оксидних руд.

Дія кислотних реагентів на вугілля

Як активні деполімеризуючі вугілля реагенти можна використовувати, як сильні протонні кислоти, так і кислоти Льюїса, а також феноли [278].

Так у роботі [53] показано, що розбавлена (0,1 моль) HCl при низьких температурах впливає на вуглецевмісне паливо лише незначно, хоча у випадку високозольного малометаморфізованого палива (наприклад деяких турецьких сланців) встановлено певне зменшення зольності, в першу чергу за рахунок розкладу солей кальцію [53]. Але оброблення викопних палив кислотами при високих температурах призводить не лише до зміни їх мінеральної основи, але і до зміни органічної структури [34], хоча деполімеризація при цьому незначна.

Суттєво кращими деполімеризуючими властивостями характеризуються аліфатичні та ароматичні сульфокислоти, що зумовлено їх високою розчинністю в органічних субстанціях і полегшеним проникненням у структуру вугілля. Так бітумінозне вугілля під дією *p*-толуолсульфокислоти внаслідок розщеплення аліфатичних зв'язків C–C при підвищених температурах деполімеризується у сполуки з молекулярною масою, нижчою 350, які є добре розчинними в піридині чи спиртобензолі [31]. Але із збільшенням ступеня метаморфізму вугілля вихід екстрактів зменшується.

Активно деполімеризують вугілля і інші надкислоти. Так японське бітумінозне вугілля Мінке чи австралійське Яллоурі під дією суміші HF–BF₃ легко переходять при підвищених температурах у розчинні в органіці низькомолекулярні продукти [71].

Особливо широко використовуваними агентами, що призводять до деполімеризації вугілля і його перетворення у розчинні продукти, є фенол і його суміші з кислотами [24, 54, 55].

Хоча при дії хімічно-чистих кислот на тверде паливо вихід екстракту і зростає, але це має швидше теоретичне значення з метою вивчення структури вугілля [48, 70]. Перспективнішою можна вважати оброблення вугілля перед його піролізом чи коксуванням розчинами кислот або лугів – при цьому зростає як вихід рідких фракцій, так і позитивно змінюються властивості коксу [411, 412]. У випадку дії кислот на вугілля ступінь деполімеризації у загальному нижчий, ніж при дії лугів.

Деполімеризація вугілля лугами

Для бітумінозного вугілля як розчинник може використовуватись навіть вода, активність якої значно зростає у присутності лужного регента [276].

У низці робіт встановлено сприяючу дію лугів при окисненні вугілля газоподібним киснем внаслідок його структурної реорганізації [292]. Це є наслідком проникнення лугів у структуру вугілля [251, 311]. Тому по аналогії не дивним є каталітичний вплив лугів і на термодеструкцію вугілля з перетворенням його в більш низькомолекулярні продукти, часто смолоподібної природи, розчинні в органічних розчинниках.

Перші такі дослідження відносяться ще до періоду 70-х – початку 80-х років ХХ століття. Так, при обробці Чилійського суббітумінозного вугілля 1% NaOH при 80 °С вихід водорозчинних фракцій дорівнював 28% [3]. Максимальний ступінь перетворення (до 70%) було досягнуто для бурого вугілля, але він зменшувався з переходом до бітумінозного. В роботі [223] виявлено, що при нагріванні до 150–230 °С дрібнорозмелених зразків вугілля із Кансько-Ачинського басейну (Березовське, Ірша-Бородінське) з десятикратним надлишком однонормального КОН проходить їх перетворення на 85–94% у водорозчинні продукти. Вихід речовин, розчинних у водній фазі, зростає із збільшенням концентрації лугу та температури процесу. Зростанню виходу розчинного в бензолі екстракту сприяє нагрів з водними розчинами лугу в присутності водню або монооксиду вуглецю.

У роботі [6] детально досліджено гідроліз-гідрогеноліз німецького вугілля Вестергольт (C_{daf} – 82,8%) в присутності CO. Реакцію проводять в середовищі розчину соди (2 ммоль) протягом приблизно 30 хв. Початковий тиск CO становить 7 МПа. Сам процес здійснюється у надкритичних умовах. Важливим є те, що інтенсивна деструкція вугілля (понад 50%) проходить лише при температурах 420–430 °С, тобто вищих за температуру його розм'якшення (становить близько 370 °С).

Той факт, що основним гідруючим агентом вугілля є саме атомарний водень в момент його утворення (*in statu nascendi*) внаслідок реакції CO з

водою, а не молекулярний, підтверджено пізнішим дослідженням [51], у якому встановлено, що відсоток перетворення вугілля та вихід бензолорозчинних фракцій є суттєво вищим в присутності CO, але зменшується при додаванні в газову фазу молекулярного водню.

В той же час збільшення виходу рідких продуктів із вугілля можна досягнути проведенням цього процесу у водно-спиртових розчинах лугів. При цьому розчинність одержуваних матеріалів у піридині досягає 96–99% залежно від кількості та виду застосованого лугу. Оптимальні результати отримано при співвідношенні лугу і вугілля 1:1 [43, 48].

Якщо пропонується проведення процесу лужної деполімеризації вугілля у присутності спиртів може мати мабуть лише теоретичне значення, то використання каталізаторів для водного середовища може знайти і практичне застосування. Наприклад, індонезійське вугілля, просочене солями нікелю, кобальту чи молібдену, при автоклавуванні його у водних розчинах алюмінату натрію до 350–400 °C на 50–70% переходить у рідкі олії [42]. У французькому патенті [57] описується процес зрідження вугілля в середовищі біполярних розчинників, таких як диметилформамід, диметилсульфоксид та ін., в присутності лугів і каталізатора – біхромату калію. Вже при кімнатній температурі за 24 години одержують до 85% продуктів, розчинних у диметилформаміді [57].

Отже, аналіз робіт із термічної деполімеризації вугілля показує, що як розчинник може використовуватись вода, при чому її активність зростає із додаванням лугу. Спирти як донори водню полегшують цей процес. Основним гідруючим агентом вугілля є (власне) атомарний, а не молекулярний водень у момент його утворення при термічній взаємодії CO з водою.

Екстракція вугілля органічними розчинниками

Екстракція вугілля органічними розчинниками [275] з метою виділення розчинних компонентів – один із найстаріших методів його дослідження [226]. Спочатку як екстрагенти використовували нейтральні низькокиплячі речовини (бензол, спирт, хлороформ) при температурах процесу нижче від 100 °C, що

однако давало лише незначні виходи екстрагованих речовин (далі екстракту), які переважно склалися з восків та смол, тобто компонентів, які не входили в основну структуру вугілля [253]. Екстрагувалися лише компоненти, що слабо пов'язані з цією структурою. Кількість екстракту, які становили у випадку торфу чи бурого вугілля до 15–20% маси, суттєво зменшувалась із ростом ступеня вуглефікації: для метаморфізованіших копалин вони не перевищували 2–3%. Отже, екстрактивний метод для цих умов був непридатним для зрідження вугілля і малоприслужним для висновків щодо його будови. В той же час нагадаємо, що екстракція, особливо бурого вугілля чи торфу, використовувалась для одержання восків та смол.

Ситуація змінилася після використання як екстрагентів азотних основ, у першу чергу піридину [275]. Завдяки своїй основності вони можуть взаємодіяти з кислотними групами вугільної структури і, утворюючи водневі зв'язки, частково її руйнувати та переводити в розчин [11].

Вплив основності екстрагенту на його екстрагуючу здатність у відношенні до вугілля підтверджує в своїх роботах також А. Мажец [45]. Порівняння екстрагуючої здатності основних розчинників по відношенню до бурого вугілля різних родовищ виконано у роботі [14]. Автори використовували в якості екстрагентів ряд аліфатичних амінів (C_3 , C_5 , етилендіамін), аміноспирти, піридин, а також суміш етерів – триглім чи водний розчин КОН при температурах від 80 до 200 °С (автоклав). Активним солюбілізатором є також етилендіамін, а у ряді аліфатичних амінів їх здатність розчиняти зростає із збільшенням довжини ланцюга від C_3 до C_8 .

Екстракцію кам'яного вугілля США Іллінойс № 6 низкою азотовміщуючих розчинників при 100°C досліджено у роботі [15]. Найкращим розчинником виявився бензиламін, для якого вихід екстракту в більшості випадків у 1,5–3,0 рази вищий, ніж з піридином (хоча є винятки) і складає до 45–50% від маси вихідного вугілля. Також добрими екстрагуючими властивостями характеризуються етилендіамін, N-метилпірролідон та етаноламін.

Активними екстрагентами є також аміди карбонових кислот. В роботах [208, 481] досліджено екстракцію бурого вугілля Кансько-Ачинського басейну та кам'яного вугілля Кузбасу диметилформамідом в апараті Сокслета. Досягнуті виходи екстрактів складають 15–25%.

Автори робіт [46] показали, що змішані розчинники, наприклад, суміші піридину з сірковуглецем є суттєво кращими екстрагентами бітумінозного вугілля, ніж кожен з цих компонентів поодиноці. Сірковуглець є ефективним синергетиком екстракції також і для диметилформаміду, гексаметилтриаміду фосфорної кислоти чи диметилсульфоксиду.

Також і інші біполярні розчинники, такі як диметилсульфоксид, вищі діалкілсульфоксиди та діалкілсульфони є добрими екстрагентами вугілля та горючих сланців; їх ефективність порівняльна з етилендіаміном чи амідами карбонових кислот [63,65].

Активним екстрагентом є також суміш сірковуглецю з іншим амідом – N-метилпіролідом. Особливо його активність зростає при додаванні незначних кількостей (25–50 мг на 1 кг вугілля) таких сполук, як тетраціанетилен чи парафенілендіамін, що сприяють розриву асоціативних зв'язків між макрофрагментами структури вугілля.

Наведені дані показують, що низка органічних розчинників, особливо ті, які вміщують гетероатоми азоту, кисню чи сірки, можуть у значній степені розчиняти вугілля, частково руйнуючи його структуру. Ефективність їхньої дії залежить від їх будови, причому основними факторами впливу є як основність, так і особливості просторової будови. Одночасно треба вказати, що, враховуючи відносно складні технологічні умови екстракції (переважно високі тиски і температури, неминучі втрати розчинника, відносно поміркований вихід рідких фракцій) цей метод не можна на сьогодні вважати економічно доцільним для одержання синтетичного рідкого палива із кам'яного вугілля. Він може знайти застосування лише для отримання восків та смол з бурого вугілля чи торфу.

Відносно успішним є підхід до проблеми розчинності вугілля на основі принципу лінійності вільних енергій, згідно з яким зміна термодинамічного потенціалу системи визначається сумою змін енергії в поодиноких взаємозалежних сольватаційних та інших процесах. Ступінь набрякання, тобто кількість поглинутого розчинника, зменшується із збільшенням його мольного об'єму внаслідок затруднень у проникненні більших молекул у структуру вугілля, але зростає із збільшенням основності, завдяки взаємодії з кислотними групами вугілля. Але всі ці залежності нелінійні і лише сумарне врахування обох цих факторів призводить до одержання адекватної лінійної залежності. Вихід екстракту пов'язаний з фізико-хімічними характеристиками реагенту складними багатопараметровими лінійними рівняннями, що враховують сумарний ефект різних можливих взаємодій [142, 143].

6.2 Математичне моделювання процесів набрякання та екстракції твердих вуглецевмісних копалин

Як показано вище, одним з альтернативних варіантів перероблення вугілля, особливо малометаморфізованого, може бути його екстракція з метою одержання розчинних олійних продуктів, які надалі можуть бути первинною сировиною для одержання СРП [455]. Одержані при цьому смоли застосовують безпосередньо як компоненти бітумних мас або вони можуть у подальшому перетворюватися у СРП [22]. Але вихід екстрактів, отриманих при кімнатній температурі, як правило, невисокий – залежно від марки вугілля та використаного розчинника не перевищує 10–15% мас. на вихідне вугілля [36, 226, 458]. Вихід екстракту суттєво зростає при підвищенні температури в апараті Сокслета та, особливо, під тиском в автоклаві [14, 15]. У зв'язку з цим інтенсивно ведуться дослідження взаємодії вугілля з розчинниками при температурах, вищих від їх температур кипіння, а також у надкритичних умовах [5, 23, 32, 84].

У цих процесах отримуємо значно більший вихід рідкого екстракту порівняно з низькотемпературною екстракцією. Вихід рідкого екстракту може

досягати 80 % мас. залежно від типу вугілля та умов процесу. Однак механізм екстракції вугілля дотепер не в'яснений остаточно. Підбір розчинників для цих процесів здійснюють емпірично. Тому актуальним є питання встановлення кількісного зв'язку між властивостями розчинників-екстрагентів і їх екстрагуючою здатністю.

Процес екстракції або зрідження вугілля в розчинниках визначається як самим проникненням (дифузією) рідини в структуру вугілля, що супроводжується його набряканням, так і взаємодією компонентів системи, яка у граничному випадку веде до деполімеризації вугілля. Але до останнього часу не було надійної теорії, яка пов'язувала б екстракційну чи розчиняючу здатність рідин (розчинників) з їх фізико-хімічними властивостями. Спроби кількісного опрацювання зв'язку між фізико-хімічними властивостями екстрагентів та виходом екстракту донедавна були малоуспішними внаслідок складності самого процесу екстракції, який залежить від багатьох факторів [142, 262]. Ефективність їхньої дії залежить від їх будови, причому основними впливаючими факторами є як їх основність, так і особливості просторової будови.

6.2.1 Узагальнення даних з набрякання та екстракції твердих вуглецевмісних копалин

Екстракція твердих палив загалом, і вугілля зокрема, активними органічними розчинниками, особливо при високих температурах, часто в надкритичних умовах є одним із реальних методів одержання сировини для подальшого виробництва СРП. Однак тут виникає питання підбору оптимальних екстрагентів, які забезпечували б високий вихід екстракту. Цьому питанню присвячені численні роботи, починаючи ще з середини минулого століття [226, 262], але надійного зв'язку між фізико-хімічними характеристиками екстрагентів та їх екстрагуючою здатністю до тепер не було встановлено. Процесові екстракції вугілля передують, як перша його стадія, набрякання, тому не менша кількість робіт присвячене саме цьому питанню.

Процес набрякання вугілля давно привертає увагу дослідників не тільки своїм теоретичним значенням при вивченні структури вугілля, але і тим, що набрякання вугілля є першою стадією його переробки шляхом екстракції [79, 226, 253]. Однак спроби встановлення адекватного зв'язку між кількістю абсорбованого вугіллям рідини (розчинника) – ступінь набрякання та їх фізико-хімічними характеристиками до останнього часу також були малоуспішними.

Виходячи з логічного припущення, що на процес набрякання будуть впливати різноманітні сольватаційні процеси і тільки сума зумовлених ними окремих змін енергії системи визначає кінцевий ефект, ми припустили, що кількісний зв'язок між ступенем набрякання і фізико-хімічними характеристиками рідин може бути описаний згідно з принципом лінійності вільних енергій лінійними багатопараметровими рівняннями.

Вугілля, по суті, є природною високомолекулярною речовиною, отже розгляд процесів його взаємодії з рідинами можна вести аналогічно до більш вивченої взаємодії полімерів. Донедавна процеси набрякання твердих палив розглядали виключно на основі підходу Флорі-Ренера, базованого на теорії регулярних розчинів Гільдебранда [16]. Цей же підхід був перенесений на процеси екстракції вугілля [66, 67]. Згідно з цим підходом, максимальний ступінь набрякання субстрату чи вихід екстракту повинні досягатись при рівних або близьких значеннях параметрів розчинності полімеру δ_1 та розчинника δ_2 . Відповідно, при побудові залежностей ступеня набрякання чи виходу екстракту від δ_2 розчинників одержують параболічні дзвоноподібні криві з максимумом для розчинників, в яких $\delta_1 \approx \delta_2$. У випадку вугілля такий максимум спостерігається для амінів, а у розчинниках з меншим значенням δ_2 (вуглеводні, галогенвуглеводні) чи, відповідно, більшим δ_2 (спирти) ступінь набрякання або вихід екстракту суттєво нижчі внаслідок затрудненої взаємодії компонентів системи. Проте в дійсності спостерігаються значні відхилення експериментальних значень від теоретичної кривої, а деякі результати взагалі з нею не узгоджуються [310, 458].

Основною причиною таких неузгоджень варто вважати те, що теорія регулярних розчинів, приймаючи ентальпію змішування двох фаз рівною нулю, не враховує існуючих енергетичних ефектів сольватації, які виникають у набрякаючих системах – в першу чергу ефектів специфічних взаємодій, що особливо важливо у випадку малометаморфізованого вугілля, яке вміщує численні активні хімічні групи. Таке становище призвело до появи багатьох спроб характеризувати показники набрякання та екстракції за допомогою різноманітних інших фізико-хімічних чи навіть чисто емпіричних параметрів. Тут можна вказати на опис ступеня набрякання полімерів через мольний об'єм розчинників [62], який однак дає прийнятні результати лише при розгляді даних для близьких за будовою груп розчинників. Так само обмежене застосування мала спроба характеризувати ступінь набрякання полімерів в розчинниках через параметр електрофільності Райхардта E_T , що дає надійні результати лише для груп близьких за характером розчинників [28]. Проте отримані таким способом залежності не є задовільно лінійними, тож не дають можливості адекватно прогнозувати поведінку вуглецевмісного палива або вугілля в недосліджених розчинниках. Подібні лише якісні залежності, які наведено в роботі [264], де досліджено екстракцію Буданівського сапропеліту. В роботі А. Мажец [44] корельовано ступінь набрякання і вихід екстракту з донорним числом Гутмана DN – також нелінійно.

У зв'язку з тим було зроблено припущення, що адекватну картину взаємозв'язку між ступенем набрякання чи виходом екстракту з вугілля та властивостями розчинників можна одержати при умові сумарного врахування усіх взаємодій, які реалізуються в системі [277].

Такий підхід був реалізований в хімічній кінетиці при узагальненні даних з впливу розчинників на швидкість хімічних реакцій, а також на зсуви характерних частот в ІЧ чи УФ спектрах розчинених речовин.

Тому для вирішення поставленого завдання ми скористались принципом лінійності вільних енергій (ЛВЕ), згідно з яким зміна вільної енергії ΔG_p системи при взаємодії двох фаз, наприклад розчинення речовини, визначається

лінійною сумою змін вільних енергій Δg_i , що відбуваються в різних взаємозалежних сольватаційних процесах

$$\Delta G = \sum \Delta g_i \quad (6.1)$$

Такий підхід раніше виявився ефективним при узагальненні даних з констант розподілу неорганічних чи органічних речовин між двома фазами, а також для розчинностей газів [260]. Він був також застосований в роботі [274] для опрацювання даних з екстракції карпатських менілітових сланців за допомогою п'ятипараметрового рівняння

$$\lg K = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta_H^2, \quad (6.2)$$

де K – умовна константа рівноваги процесу, за яку вважають відношення кількості одержаного екстракту до нерозчиненого органічного залишку; n і ε – відповідно показники заломлення світла та діелектрична проникливість розчинників, що визначають їх поляризованість та полярність, які визначають здатність до специфічної сольватації; B – їх основність за Коппелем-Пальмом; та E_T – електрофільність за Райхардтом [59], характеризують специфічні взаємодії; δ_H^2 – квадрат параметра розчинності за Гільдебрандом – пропорційний енергії когезії розчинника; a_i – коефіцієнти, обчислюються в результаті узагальнення наявного масиву експериментальних даних.

Узагальнення за допомогою цього рівняння дає лише відносно добрі результати для 20 розчинників (значення коефіцієнта множинної кореляції $R=0,790$), а після виключення найбільш неузгоджених даних для діоксану та тетрагідрофурану R стає рівним 0,822, що хоч прийнятно згідно з критерієм Фішера, але значно нижче значення $R \geq 0,95$, рекомендованого [58]. Це, як вияснилось згодом, зумовлене невідповідним підбором корельованої величини K як співвідношення розчинної до нерозчинної частини, наприклад сланцю.

Тим не менше за допомогою рівняння (6.2) було задовільно узагальнено низку інших літературних даних з екстракції твердих палив [263, 265, 310].

Вдосконалюючи рівняння (6.2), нами було зроблено припущення про доцільність його доповнення додатковим шостим членом – мольним об'ємом

розчинників V_M . Це логічно, виходячи з міркування, що чим більшими будуть розміри молекул розчинників, тим більш утрудненим буде їх проникнення у пори вугілля. Пізніше не тільки встановлено значимість цього фактора [261], але і показано нами, що у випадку набрякання вугілля в гомологічних рядах пенетрантів з однаковою функціональною групою, наприклад в амінах або спиртах, ступінь набрякання є пропорційним до їх V_M (рис.6.1) [262].

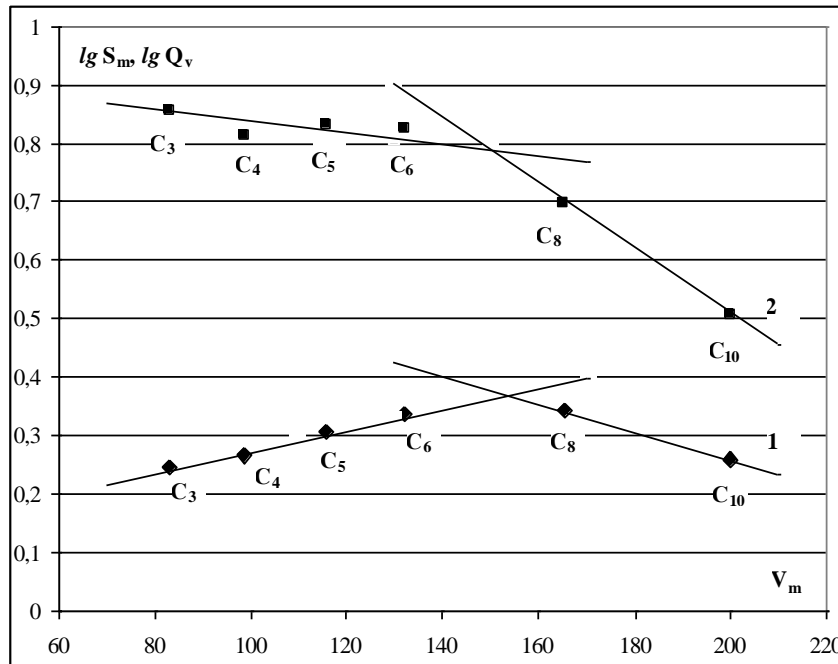


Рисунок 6.1 – Залежність між логарифмом ступеня набрякання вугілля в амінах $\lg Q_v$ (1) та логарифмом поглинання амінів $\lg S_M$ (2) у ммоль/г від мольного об'єму V_M при 30 °C

Аналогічна лінійна залежність була знайдена для зміни константи швидкості поглинання розчинника $\lg K$ від V_M (рис.6.2).

Визначальною для екстракції чи набрякання є взаємодія субстрату з розчинником, тому що процес проходить на рівні молекулярних взаємодій. Тому застосовану раніше умовну константу рівноваги K (що дорівнює відношенню маси екстракту до маси залишку) чи поширений переважно у літературі ступінь набрякання (співвідношення об'ємів набряклого вугілля та вихідного зразку) доцільно було замінити кількістю молів розчинника S_M , поглинутого при набряканні 1 г вугілля або кількістю грамів екстракту, розчиненого в одному молі екстрагенту.

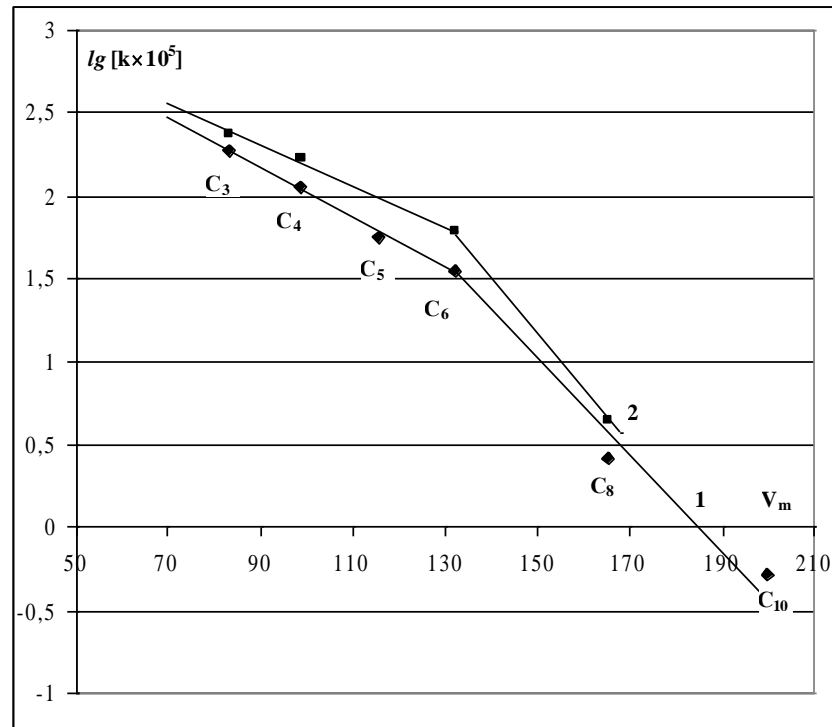


Рисунок 6.2 – Залежність логарифма константи швидкості дифузії амінів у вугіллі $\lg(k \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1})$ від мольного об'єму V_M при 30°C (1) і 40°C (2)

Для спрощення написання результуючої залежності два перші члени рівняння (2.2) надалі нами позначено як

$$f(n^2) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}; \quad f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

Тоді рівняння (6.2) набуває виду

$$\lg S_M = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\varepsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M \quad (6.3)$$

Рівняння (6.3) дало добрі результати при узагальненні даних Маєвського і співавторів [78] з екстракції лігніту та бітумінозного шлесського вугілля 12 розчинниками в надкритичних умовах (400°C, 12МПа). У першому випадку $R=0,990$, в другому – $R=0,980$ [142]. Це рівняння виявилось також ефективним при розгляді набрякання декількох інших видів вугілля, наприклад лігнітів Біг Бровн та Брюстон, сортів низки марок сілезького вугілля та ін., а також низки синтетичних полімерів, таких як поліетилен, бутилкаучук [8], даних з розчинності вугільних смол і пеків [272].

Враховуючи, що першою стадією екстракції чи розщеплення вугілля є його набрякання, доцільним було б в першу чергу перевірити на численному експериментальному матеріалі можливість застосування рівняння (6.3) для узагальнення даних з набрякання різних твердих палив в органічних розчинниках [66, 67, 280, 310]. Багато подібних досліджень наведено в літературі із “стандартним” вугіллям США родовища Іллінойс №6 [20]. Хоча узагальнення таких даних п’ятипараметровим рівнянням та в об’ємних одиницях були проведені і раніше, але для одержання адекватних рівнянь необхідно було виключити з розгляду низку розчинників. Застосування запропонованого шестипараметрового рівняння (5.3) дозволило одержати суттєво кращі результати [135]. Позитивні результати нами отримано також при узагальненні даних із набрякання лігнітів і сланців [143, 271].

Як приклад використання рівняння (6.3) до процесу набрякання вугілля можна навести результати нашої роботи [269] з узагальнення даних набрякання декількох марок австралійського малометаморфізованого вугілля “Hebe” із зольністю 2%, вологістю 19,7%, леткістю – 31,8% та з характеристиками, % на daf: C – 75,9; H – 4,5; O – 17,6; N – 1,2; S – 0,5 [35]. Як корельована величина використана кількість молів рідини розчинника, яка абсорбується одиницею об’єму вугілля.

В таблиці 6.1 наведені згідно [35] значення об’ємної частки вугільної структури у набряклому зразку і розраховані на їх основі відносні кількості розчинника, абсорбованого одиницею об’єму вугілля.

Рівняння (6.3) дає можливість узагальнити дані для усіх 17 розчинників одним виразом

$$S_M \cdot 10^3 = 6,842 - (15,514 \pm 25,313)f(n^2) - (12,110 \pm 11,977)f(\varepsilon) + (0,018 \pm 0,006)V + (0,451 \pm 0,347)E_T + (0,020 \pm 0,001)\delta^2 - (0,108 \pm 0,069)V_M \quad (6.4)$$

Значення множинного коефіцієнта кореляції $R=0,961$, середньоквардатична похибка $S \pm 2,538$.

Таблиця 6.1 – Набрякання вугілля „Небе”. Об’ємна частка вугілля в набряклому зразку Θ , об’єм S_v і кількість молів S_M абсорбованого розчинника одиницею об’єму вугілля

№	Розчинник	Θ	S_v	$S_M \cdot 10^3$		
				експеримент	розрахунок	ΔS_M
1	Циклогексан	0,47	1,128	10,411	8,095	-2,316
2	<i>m</i> - Ксилол	0,43	1,326	11,453	7,869	-3,584
3	Толуол	0,43	1,326	11,496	10,825	-0,671
4	Бензол	0,43	1,326	11,656	14,134	2,478
5	Хлороформ	0,43	1,326	11,625	15,085	3,460
6	Тетрахлорметан	0,67	0,642	6,636	10,927	4,291
7	Метилетилкетон	0,39	1,564	17,471	16,994	-0,477
8	Діоксан	0,35	1,857	21,471	19,529	-1,942
9	Нітробензол	0,36	1,778	17,389	16,053	-1,336
10	Ацетон	0,39	1,564	21,270	20,471	-0,799
11	Анілін	0,30	2,303	25,620	21,713	-3,907
12	Піридин	0,32	2,125	26,371	24,717	-1,654
13	Хінолін	0,36	1,778	15,042	20,446	5,404
14	Диметилформамід	0,33	2,030	26,232	27,887	1,655
15	<i>n</i> -Пропанол	0,33	2,030	27,344	26,485	-0,859
16	Етанол	0,36	1,778	30,279	31,971	1,692
17	Метанол	0,37	1,703	42,091	40,656	-1,435

Значення парних коефіцієнтів кореляції величини S_M з окремими змінними рівнянь, відповідно дорівнюють 0,480; 0,701; 0,555; 0,906; 0,902 і 0,807, та вказують на ймовірний максимальний вплив членів з δ^2 і E_T , проте, внаслідок різномасштабності використаних шкал на основі парних коефіцієнтів кореляції неможливо оцінити процес кількісно.

Ступінь набрякання S_M змінюється симбатно збільшенню основності B та зменшується з мольним об’ємом V_M , проте отримані залежності не є лінійними (рис. 6.3 і 6.4).

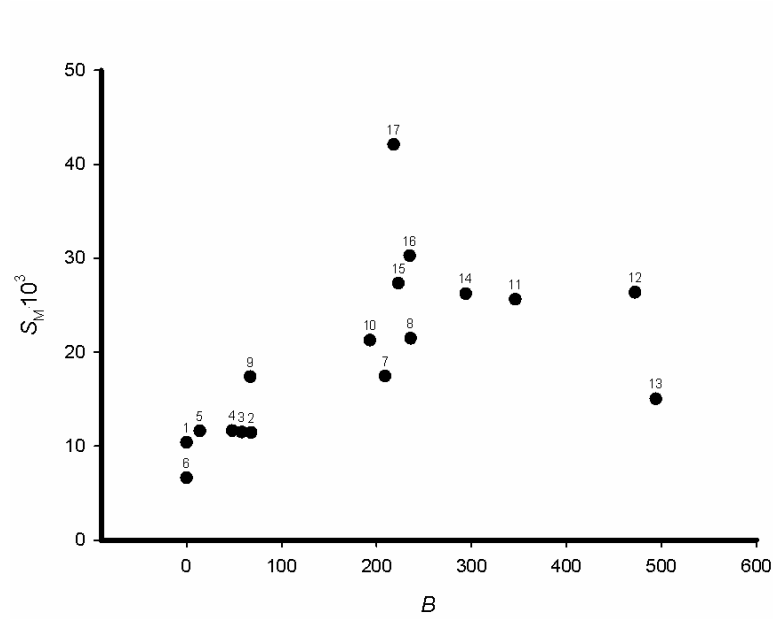


Рисунок 6.3 – Співвідношення між кількістю молів розчинників абсорбованих 100 г вугілля „Небе” та їх основністю B . Номери точок відповідають розчинникам з таблиці 6.1

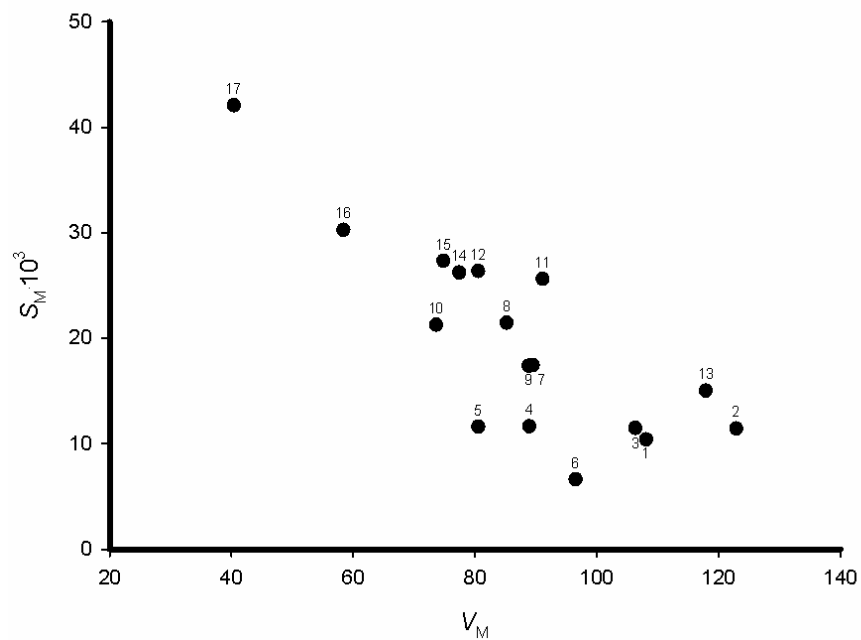


Рисунок 6.4 – Співвідношення між кількістю молів розчинників абсорбованих 100 г вугілля „Небе” та їх мольним об’ємом V_M . Номери точок відповідають розчинникам з таблиці 6.1

Одночасно зміна S_M з квадратом параметра розчинності δ^2 близька до лінійної, але з відносно низьким коефіцієнтом кореляції $R=0,902$ (рис. 6.5).

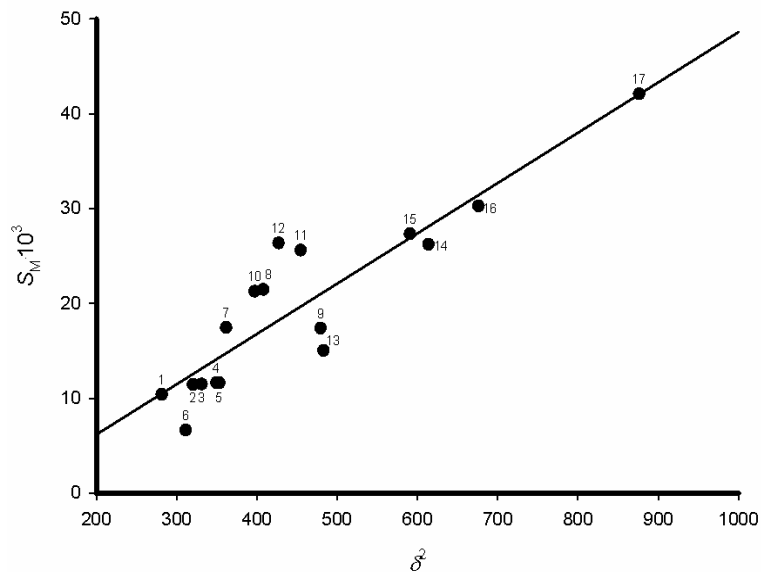


Рисунок 6.5 – Співвідношення між кількістю молів розчинників абсорбованих 100 г вугілля „Небе” та квадратом параметра розчинності δ^2 . Номери точок відповідають розчинникам з таблиці 6.1

Визначення впливу окремих параметрів на ступінь набрякання чи екстракції шляхом почергового виключення окремих членів рівняння (згідно з рекомендаціями [58] та визначення R (множинного коефіцієнта кореляції) для відповідних рівнянь з меншою кількістю членів показало, що вихід екстракту Q в основному визначається лише двома параметрами: густиною енергії когезії δ_H^2 , яка знижує Q , та основністю екстрагентів V , яка підвищує вихід екстракту Q завдяки взаємодії кислотних груп вугілля ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) з основними розчинниками. Це і пояснює добрі екстрагуючі властивості амінів.

Отже, відповідно до методики [58] встановлено незначимість членів $f(n^2)$ и $f(\varepsilon)$, тобто факторів неспецифічної сольватації, що узгоджується з великим стандартним відхиленням коефіцієнтів при відповідних членах рівняння регресії.

Відносно незначним є також вплив передбачуваної електрофільної сольватації – при виключенні члена з E_T зменшення значення R незначне:

$$S_M \cdot 10^3 = 17,907 + (0,016 \pm 0,005)B + (0,030 \pm 0,007)\delta^2 - (0,168 \pm 0,050)V_M, \quad (6.5)$$

$$R=0,956; \quad S \pm 2,707.$$

З вище наведених рівнянь, як і варто було очікувати, впливає, що основність розчинників B сприяє набряканню (знак “+” при відповідному члені рівняння), а збільшення мольного об’єму розчинників V_M протидіє цьому процесові (знак “-” відповідно). Збільшення кількості абсорбованого екстракту із збільшенням його основності (рис. 6.3) є зрозумілою: значна кількість атомів кисню (у відсотках) вказує на наявність в ньому кислотних груп COOH , які взаємодіють з електронодонорними групами розчинників. Очевидно, що збільшення розміру молекул розчинника робить затрудненим проникнення його в пори вугілля.

В таблиці 6.1 наведені значення S_M , обчислені за рівнянням (6.5), а також розбіжності між розрахованими і експериментальними значеннями ΔS_M . Більшість розбіжностей не перевищує середньоквадратичну похибку $S \pm 2,7$, а нечисленні більші відхилення (хлороформ, тетрахлорметан, анілін, хінолін і метанол) не перевищують величини $\pm 2 S$.

Одночасно, намагання узагальнити інші характеристики процесу набрякання, ніж S_M , приводять до суттєво гірших результатів.

Подібні, хоч і не настільки задовільні результати були отримані нами при узагальненні даних з набрякання зразків вугілля двох інших родовищ – “Bulli” і “Greta” (Новий Південний Уельс) [269].

Таким чином, як ступінь набрякання вугілля, так і вихід екстракту з нього, визначаються сумарним впливом декількох фізико-хімічних характеристик розчинників і може бути описано лінійними багатопараметровими рівняннями. Визначальним при набряканні є вплив мольного об’єму рідкої фази, збільшення якого утруднює проникнення рідини у структуру вугілля, а у другому випадку (екстракції) визначальним є вплив сольватаційних взаємодій компонентів.

Тут варто вказати, що згідно з вказаними вище міркуваннями, процес набрякання вугілля визначається, в основному, лише двома параметрами – основністю B та мольним об'ємом V_M розчинників. Збільшення їх основності веде до симбатного збільшення ступеня набрякання, тобто кількості розчинника, абсорбованого вугіллям, а збільшення V_M має протилежний ефект – зменшення набрякання. В той же час сумісне врахування цих двох параметрів приводить до лінійних залежностей з $R > 0,9$, які задовільно узагальнюють наявні дані з набрякання. Але в той же час при узагальненні даних з виходу екстракту вплив фактору V_M , як правило, незначний, оскільки процес екстракції проводять переважно до досягнення стану рівноваги.

Запропонований підхід дозволяє не тільки узагальнювати, з високим ступенем надійності, експериментальні дані з екстракції чи набрякання твердих палив у різних розчинниках, але й на основі фізико-хімічних характеристик прогнозувати екстрагуючу здатність невивчених розчинників і тим самим оптимізувати їх підбір. Одночасно, аналіз значимостей окремих членів запропонованих рівнянь регресії дає можливість глибшого проникнення у природу сольватаційних процесів, що протікають при набряканні чи екстракції твердих палив.

6.2.2 Набрякання лігнітів

Особливо здатні до набрякання і утворення значної кількості екстрактів некондиційні тверді палива низького ступеня метаморфізму (торф, буре вугілля, лігніт, а також горючі сланці) завдяки наявності в їх структурах значної кількості гетероатомів і, відповідно, здатності вступати в специфічні взаємодії [388, 391]. Нами розглянуто дані з набрякання лігнітів турецьких родовищ у восьмикратному надлишку розчинника. Автори роботи [52] вивчали їх волюметрично за методикою [21]. Стан рівноваги досягався в середньому через 8 годин. Результати представлені у вигляді відношення ступеня набрякання S , тобто відношення об'ємів набряклого лігніта до початкового. Значення S_v ($S_v = S - 1$) для зразків усіх трьох лігнітів наведені у таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Відношення об'ємів набряклого лігніту до початкового S в органічних розчинниках згідно з [52] та їх характеристики

№	Розчинник	Початкові зразки			δ^2 , кДж/моль	В, см ⁻¹
		LGN-2	LGN-3	LGN-1		
1	Тетрагідрофуран	1,00	1,00	1,00	363,8	287
2	<i>n</i> -Гексан	1,03	1,09	1,03	220	0
3	Толуол	1,07	1,07	1,03	336	58
4	Бензол	1,08	1,14	1,10	349,8	48
5	Циклогексан	1,10	1,14	1,00	281,5	0
6	Триетаноламін	1,10	1,25	1,17	780,9*	262
7	Ізопропанол	1,10	1,14	1,14	563,5	236
8	Хлорбензол	1,13	1,10	1,07	385,9	38
9	Етанол	1,13	1,39	1,17	701,7	235
10	Піридин	1,47	1,22	1,71	427,1	472
11	Етаноламін	2,20	2,07	2,03	408,7*	–

* – Обчислено за формулами Кістяковського-Фіштайна і Ватсона структур мінеральної основи у кислу форму, що взаємодіє з амінами, а не змінами в структурі органічного субстрату.

Там також подані такі характеристики розчинників, які найбільше впливають на процес набрякання вугілля – квадрати параметрів розчинності Гільдебранда δ^2 (у кДж/моль) та їх основність В згідно з Пальмом (тобто зсув смуги ОН в ІЧ-спектрі фенолу при наявності даного розчинника).

Як видно з даних таблиці 6.2, ступінь набрякання для всіх трьох лігнітів у малополярних розчинниках лише незначно відрізняється між собою. Він трохи вищий у спиртах, і досягає помітних значень для піридину та етаноламіну. Після обробки лігніту HCl для усунення карбонатів величини S в загальному зростають [271], але помітне збільшення досягається лише для двох останніх розчинників. Проте ймовірніше, що це зумовлено переведенням частини структур мінеральної основи в кислу форму, що взаємодіє з амінами, а не змінами у структурі органічного субстрату.

Разом з тим, у роботах [16, 66] показано, що максимальні значення S характерні для піридину, зменшуються для розчинників як з меншими, так і з більшими величинами δ^2 , але етанол помітно відхиляється від передбачуваної “дзвоноподібної” залежності. Також із збільшенням основності розчинників

значення S симбатно збільшуються, проте стверджувати про лінійну залежність не варто. Такі особливості характерні також як для вихідного лігніту, так і для зразків, оброблених HCl. Тому наведені в аналізованій роботі [52] значення S в об'ємних частках нами перераховані в S_M – кількість молів розчинника, абсорбованих одиницею маси лігніту [271].

Відповідні значення S_M , а також $\lg S_M$ вихідних зразків усіх трьох лігнітів, наведено в таблиці 6.3. Розрахунок проводився за допомогою шестипараметрового рівняння (6.3) за методикою [58], використовуючи характеристики розчинників, взяті з робіт [1, 268].

Для лігніту LGN-1 шестипараметрове рівняння (6.3) дуже добре узагальнює дані для семи розчинників – значення множинного коефіцієнта кореляції $R > 0,999$ вказує дуже тісний зв'язок. Визначальним фактором (відповідно до наявності кислотних груп в лігнітах) є параметр основності розчинників B : значення парного коефіцієнта кореляції R між $\lg S_M$ і B дорівнює 0,918. Зв'язок між властивостями розчинників і кількістю молів рідин, абсорбованих у процесі набрякання, з достатньою точністю може бути описаний чотирьохпараметровим рівнянням

$$\begin{aligned} \lg S_M = & -2,120 + (1,336 \pm 1,713)f(\varepsilon) + (2,520 \pm 0,655) \cdot 10^{-3} B + \\ & + (9,095 \pm 6,456) \cdot 10^{-2} E_T + (4,565 \pm 2,928) \cdot 10^{-3} \delta^2 \end{aligned} \quad (6.6)$$

(N=7, R=0,953, $S \pm 0,170$)

Значення $\lg S_M$, розраховані для LGN-1 за рівнянням (6.6) та їх розбіжності з експериментальними значеннями $\lg S_M$ наведені в таблиці 6.3.

Як видно, більшість розбіжностей, за винятком толуолу, не перевищує середньоквадратичної похибки $S \pm 0,170$. Аналогічні узагальнюючі рівняння були отримані і для двох інших досліджуваних лігнітів LGN-2, LGN-3 [271].

Проведені розрахунки показують, що фактором, який визначає ступінь набрякання слабовуглефікованих лігнітів, що містять карбоксильні і гідроксильні групи, є основність розчинників, що узгоджується з попередніми результатами авторів [261, 267]. Вплив когезії (параметра розчинності) рідини

Таблиця 6.3 – Кількість молів розчинника, поглинених 1 г вихідного лігніту S_M , експериментальні та розраховані за рівнянням (6.6) значення $\lg S_M$

№	Розчинник	Вихідний лігніт			
		$S_M \cdot 10^{-4}$	$\lg S_M^{\text{експ.}}$	$\lg S_M^{\text{розн.}}$	$\Delta \lg S_M$
LGN-1					
1	Тетрагідрофуран	0	–	–	–
2	<i>n</i> -Гексан	2,30	-3,6383	-3,6769	-0,0386
3	Толуол	2,82	-3,5498	-3,2241	-0,3256
4	Бензол	11	-2,9586	-3,2137	-0,2551
5	Циклогексан	0	–	–	–
6	Триетаноламін	13	–	–	–
7	Ізопропанол	18	-2,7447	-2,7364	0,0083
8	Хлорбензол	6,88	-3,1624	-3,1890	-0,0266
9	Етанол	29	-2,5376	-2,5328	0,0048
10	Піридин	88	-2,0555	-2,0740	-0,0185
11	Етаноламін	172	–	–	–
LGN-2					
1	Тетрагідрофуран	0	–	–	–
2	<i>n</i> -Гексан	2,30	-3,6383	-3,6418	0,0036
3	Толуол	6,59	-3,1811	-3,0730	0,1081
4	Бензол	9	-3,0458	-3,0544	-0,0086
5	Циклогексан	9,24	-3,0343	-3,1185	-0,0842
6	Триетаноламін	7,55	-3,1221	–	–
7	Ізопропанол	13	-2,8861	-2,8996	-0,0135
8	Хлорбензол	13	-2,8861	-2,8758	0,0102
9	Етанол	22	-2,6576	-2,6615	-0,0039
10	Піридин	58	-2,2366	-2,2411	-0,0045
11	Етаноламін	199	–	–	–
LGN-3					
1	Тетрагідрофуран	0	–	–	–
2	<i>n</i> -Гексан	6,89	-3,1618	-3,1882	-0,0264
3	Толуол	6,59	-3,1811	-2,9229	0,2582
4	Бензол	16	-2,7959	-2,8463	-0,0504
5	Циклогексан	18	-2,7447	-2,8092	-0,0644
6	Триетаноламін	19	–	–	–
7	Ізопропанол	18	-2,7447	-2,6612	0,0835
8	Хлорбензол	9,83	-3,0074	-3,1274	-0,1200
9	Етанол	66	-2,1805	-2,2241	-0,0436
10	Піридин	27	-2,5686	-2,6056	-0,0370
11	Етаноламін	168	–	–	–

вносить лише відносно малозначущу поправку, здатність їх електрофільності та неспецифічної сольватації, а також розмір молекул, як правило, несуттєві.

Таким чином, для лігнітів підтверджена доцільність опису процесу їх набрякання багатопараметровим рівнянням (6.3), яке дає можливість не лише передбачити ступінь їх набрякання в інших недосліджених розчинниках, але й охарактеризувати значимість для цього процесу поодиноких сольватаційних факторів.

6.2.3 Екстракція вугілля різної стадії метаморфізму

Ефективність узагальнення даних з набрякання лігнітів і вугілля вказала на можливу доцільність застосування шестипараметрового рівняння також для інтерпретації даних з екстракції вугілля [142].

З метою перевірки можливості узагальнення даних з екстракції вугілля на основі принципу ЛВЕ нами проведено опрацювання низки експериментальних даних за допомогою описаного вище лінійного багатопараметрового рівняння [389]. Як приклад можна навести результати узагальнення даних з екстракції австралійського вугілля “Greta” з [266], таблиця 6.4. При побудові співвідношення вихід (%) – δ розчинника отримано лише нечіткі дзвоноподібні залежності.

При узагальненні значень $lg Q_M$ для 30 °C за допомогою рівняння (6.3) для 17 розчинників отримано рівняння з $R=0,920$, після виключення даних для хлороформу і хлорбензолу отримано адекватне рівняння

$$lg Q_M = 2,230 - (2,413 \pm 1,451)f(n^2) + (5,522 \pm 0,738)f(\varepsilon) + (0,0016 \pm 0,0003)V - (0,135 \pm 0,016)E_T + (0,0026 \pm 0,0007)\delta^2 - (0,004 \pm 0,003)V_M \quad (6.7)$$

(R=0,965; S \pm 0,145).

Для оцінки впливу окремих факторів на вихід екстракту проводили відповідно до [58] почергове виключення окремих членів рівняння. Таким чином було підтверджено реальну незначимість членів з V_M , що узгоджується з наведеним вище припущенням, і $f(n^2)$

$$lg Q_M = 1,822 + (5,393 \pm 0,817)f(\varepsilon) + (0,0015 \pm 0,0003)V - (0,125 \pm 0,016)E_T + (0,0022 \pm 0,0007)\delta^2 \quad (6.8)$$

R=0,956; S \pm 0,162.

Таблиця 6.4 – Екстракція вугілля “Greta” при 30 і 50 °С: виходи екстракту в % і грамах, що екстрагуються одним молям розчинника з 100 г вугілля (Q_M – експериментальні і розраховані значення $\lg Q_M$)

№	Розчинник	30°С					50°С					δ^2
		%	Q_M	$\lg Q_M$			%	Q_M	$\lg Q_M$			
				експеримент	розрахунок	Δ			експеримент.	розрахунок	Δ	
1	Бензол	0,4	0,32	-0,4949	-0,3726	0,1223	0,5	0,40	-0,3979	-0,1622	0,2357	350
2	Толуол	0,6	0,55	-0,2596	-0,2991	-0,0395	0,9	0,83	-0,0809	-0,1264	-0,0455	331
3	<i>m</i> -Ксилол	0,8	0,85	-0,0706	-0,2384	-0,1678	1,0	1,06	0,0253	-0,1039	-0,1292	320
4	Метилетилкетон	2,4	1,73	0,2380	0,2539	0,0159	3,0	2,16	0,3345	0,5356	0,2011	362
5	1,1,1-Трихлоретан	0,8	1,05	0,0212	0,1493	0,1281	1,1	1,45	0,1614	0,2413	0,0799	306
6	Хлороформ	1,0	1,19*	0,0755	-0,3261	-0,4016	1,1	1,31	0,1173	0,0034	-0,1139	353
7	Хлорбензол	0,3	0,34*	-0,4685	0,0820	0,5505	0,3	1,34*	-0,4685	0,2236	0,6921	381
8	Дихлорметан	1,3	-	0,0414	-0,0404	-0,0818	2,0	1,70	0,2304	0,2454	0,0150	410
9	Нітробензол	1,5	1,85	0,2672	0,4236	0,1564	3,5	4,31	0,6345	0,5831	-0,0514	479
10	Анілін	0,6	0,56	-0,2518	-0,0476	0,2042	5,7	5,31	0,7251	0,5237	-0,2014	455
11	<i>n</i> -Пентанол	0,9	0,79	-0,1024	-0,3989	-0,2965	2,2	1,94	0,2878	0,4098	0,1220	519
12	2-Пропанол	0,9	0,54	-0,2676	-0,1323	0,1353	1,5	0,90*	-0,0458	0,5607	0,6065	563
13	Етанол	0,9	0,41	-0,3872	-0,2757	0,1115	-	-	-	-	-	676
14	Піридин	10,7	8,46	0,9274	0,7815	-0,1459	13,0	10,28	1,0120	0,9810	-0,0310	427
15	Хінолін	6,4	8,27	0,9175	0,9573	0,0398	13,5	17,44	1,2415	1,0744	-0,1671	483
16	Диметилформамід	14,4	10,53	1,0224	0,7362	-0,2862	20,0	14,62	1,1649	0,9934	-0,1715	614
17	Етилендіамін	22,0	13,22	1,1212	1,2255	0,1043	22,0	13,22	1,1212	1,3784	0,2572	634

Встановлено також, що член з δ^2 (тобто самоасоціація розчинника) практично мало впливає на процес екстракції.

Подальше виключення члена з δ^2 призводить до трьохпараметрового рівняння з $R=0,928$, щоправда це нижче рекомендованої межі $R \geq 0,95$, а виключення будь-якого з трьох окремих членів рівняння взагалі руйнує назвичайно тісну кореляцію (значення R стає у межах $0,78 \div 0,88$).

У таблиці 6.4 поряд з експериментальними значеннями $\lg Q_M^{\text{експ.}}$ наведені також значення, отримані з рівняння (6.8) і розбіжності цих величин $\Delta \lg Q_M$. Як видно, для більшості розчинників, за винятком хлороформу і хлорбензолу, величина цих розбіжностей знаходиться в межах коридору $S \pm 0,16$, або тільки незначно його перевищує (диметилформамід, пентанол, анілін).

Аналогічно можна провести узагальнення даних виходу екстракту, отриманого при 50°C . Варто зазначити, що кількості (виходи) екстракту при цьому істотно вищі. Для 16 екстрагентів отримано рівняння з $R=0,895$, а після виключення з розгляду даних для хлорбензолу і ізопропанолу отримано адекватний вираз з $R=0,971$. При подальшому виключення інших малозначних параметрів отримуємо подібний адекватний спрощений вираз:

$$\begin{aligned} \lg Q_M = & 0,049 + (3,376 \pm 0,858) f(\varepsilon) + (0,0014 \pm 0,0003) B - \\ & - (0,046 \pm 0,018) E_T + (0,0015 \pm 0,0007) \delta^2 \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$(R = 0,953; \quad S = \pm 0,156)$$

У таблиці 6.4 для температури 50° також наведені величини $\lg Q_M$, розраховані за рівнянням (6.9) та їх розбіжності з експериментальними величинами $\Delta \lg Q$.

Подібно у [310] було показано, що дані з виходу екстракту, одержаного з бітумінозного пенсільванського вугілля [36] різними розчинниками при кімнатній температурі, можуть бути кількісно пов'язані з властивостями розчинників за допомогою лінійного рівняння (6.2), що включає п'ять параметрів.

Це ж рівняння (6.2) виявилось придатним і при узагальненні результатів роботи [458] з низькотемпературної екстракції сапропелітового вугілля, а також

даних з екстракції вугілля Піттсбург [348] у автоклаві при 150 °С [264], тому доцільною була перевірка придатності рівняння (6.2) для узагальнення даних виходу екстрактів, отриманих в надкритичних умовах (надкритичними умовами при розчиненні вугілля є температура 380–420 °С і тиск 5–15 МПа).

Даний підхід виявився придатним для узагальнення даних з праці [78] з екстракції бітумінозного сілезького вугілля 11 розчинниками (таблиця 6.5).

Таблиця 6.5 – Виходи екстрактів W (%) з бітумінозного сілезького вугілля за [78], умовні константи рівноваги $K=W/(1-W)$, експериментальні і розраховані значення $\lg W_{\text{розр.}}$ та їх розбіжності $\Delta \lg W$ (6.12)

Розчинник	W, %	K	$\lg W_{\text{експ.}}$	$\lg W_{\text{розр.}}$	$\Delta \lg W$
Бензол	19,3	0,24	1,2856	1,3250	0,0394
Толуол	22,3	0,287	1,3483	1,3370	-0,0113
<i>n</i> -Ксилол	24,0	0,316	1,3802	1,3486	-0,0316
Тетралін	24,7	0,328	1,3927	1,3756	-0,0171
Гексан	7,2	0,078	0,8573	0,8885	0,0312
Ізооктан	8,2	0,089	0,9138	0,9397	0,0259
Метанол	12,10	0,138	1,0828	1,0582	-0,0246
<i>n</i> -Пропанол	15,0	0,177	1,1761	1,2507	0,0746
<i>n</i> -Бутанол	19,5	0,242	1,2900	1,3044	0,0144
Ацетон	13,1	0,151	1,1173	1,1233	0,0060
Оцтова кислота	15,5	0,183	1,1903	1,0835	-0,1068

Нижче наведені рівняння, що включають відповідно шість, три і два параметри, з узагальненням даних по $\lg W$ і $\lg K$, а у таблиці 6.5 – порівняння розрахункових та експериментальних значень $\lg W$:

$$\begin{aligned} \lg W = & -0,64 + (6,60 \pm 0,40) f(n^2) + (0,09 \pm 0,36) f(\varepsilon) + \\ & + (0,80 \pm 0,44) 10^{-3} V + (7,60 \pm 4,14) 10^{-3} E_T - (0,15 \pm 0,12) 10^{-3} \delta^2 - \\ & - (0,56 \pm 0,62) 10^{-3} V_M \end{aligned} \quad (6.10)$$

$$R = 0,980; \quad S = \pm 0,04$$

$$\lg W = -0,69 + (5,93 \pm 0,42) f(n^2) + (0,90 \pm 0,31) 10^{-3} V + (6,90 \pm 3,21) E_T \quad (6.11)$$

$$R = 0,976; \quad S = \pm 0,04$$

Проте в даному випадку достатньо адекватним також є рівняння, що включає лише два параметри і враховує тільки поляризованість та основність

розчинників. Фактором, що визначає вихід екстракту, як і в попередніх випадках, є кислотно-основна взаємодія.

$$\lg W = -0,41 + (5,69 \pm 0,49)f(n^2) + (1,48 \pm 0,19)10^{-3}V \quad (6.12)$$

$$R = 0,965; \quad S = \pm 0,05$$

Аналогічні результати отримані і для $\lg K$

$$\begin{aligned} \lg K = & -2,87 + (7,02 \pm 0,48)f(n^2) + (0,10 \pm 0,43)f(\varepsilon) + \\ & + (0,92 \pm 0,05)10^{-3}V + (8,56 \pm 4,94)10^{-3}E_T - (0,16 \pm 0,15)10^{-3}\delta^2 - \\ & - (0,57 \pm 0,73)10^{-3}V_M \end{aligned} \quad (6.13)$$

$$R = 0,979; \quad S = \pm 0,04$$

$$\begin{aligned} \lg K = & -2,92 + (6,94 \pm 0,49)f(n^2) + (1,02 \pm 0,37)10^{-3}V + \\ & + (7,79 \pm 3,75)E_T \end{aligned} \quad (6.14)$$

$$R = 0,976; \quad S = \pm 0,04$$

$$\lg K = -0,41 + (5,69 \pm 0,49)f(n^2) + (1,47 \pm 0,19)10^{-3}V \quad (6.15)$$

$$R = 0,965; \quad S = \pm 0,05$$

Таким чином, дані з виходу екстрактів, отриманих з вугілля обробкою розчинниками у надкритичних умовах, задовільно узагальнюються лінійними рівняннями, що включають три параметри; проте (на відміну від лігніту) для бітумінозного вугілля значущими виявляються поляризованість та фактори специфічної сольватації, що, ймовірно, зумовлено відмінностями в їх структурах.

Отже, вихід екстракту з твердих палив, як і ступінь набрякання вугілля, визначається сумарним ефектом декількох фізико-хімічних характеристик розчинників, та може бути узагальнено лінійними багатопараметровими рівняннями. У першому випадку визначальним є вплив мольного об'єму рідкої фази (зі збільшенням якого ускладнюється проникнення розчинника у структуру вугілля), а у випадку екстракції – вплив сольватаційних взаємодій компонентів.

Вихід екстракту при обробці, наприклад, лігніту розчинниками у надкритичних умовах визначається трьома параметрами розчинників: їх полярністю, поляризованістю і, дещо меншою мірою, мольним об'ємом, при

цьому зростання будь-якого з них сприяє збільшенню виходу отримуваної частини вугілля. Кореляційні рівняння вказують на незначимість також специфічної сольватації. Більш ймовірним є хімічна взаємодія вугілля з активним розчинником, так як кращий вихід екстракту дають такі активні донори водню, як тетралін та спирти [65]. Разом з тим рівняння, отримані на основі узагальнення отриманих даних, дають змогу підбирати оптимальні розчинники та кількісно оцінювати їх ефективність у процесі зрідження вугілля. Доречно відзначити, що визначальна роль полярності розчинників у даному процесі узгоджується з думкою, висловленою у [65].

Одним з факторів, які сприяють переходові розчинних компонентів вугілля у середовище екстракту, є проведення екстракції під дією ультразвуку [111]. Його ефект полягає в ослабленні зв'язків екстрагованої фази з твердою фазою. Хоча у роботі не приділялась увага механізму впливу інтенсивності та частоти ультразвуку на здатність екстракційного розділення компонентів вугілля, тим не менше аналіз доступних матеріалів, наведених у роботі [111], показує, що під впливом ультразвуку суттєво зростає вихід екстракту. Встановлено, що адекватне узагальнення із властивостями розчинників досягається застосуванням багатопараметрових рівнянь, причому основними визначальними факторами є полярність екстрагентів, яка збільшує вихід екстракту, та електропрофільність та мольний об'єм, що протидіють цьому процесові.

6.2.4 Екстракція карпатських менілітових сланців

Розглянемо також можливість застосування даної методики до фактичних даних, отриманих при екстракції органічними розчинниками карпатських менілітових сланців, беручи до уваги той факт, що малий вміст органічної речовини у КМС дасть відповідно і малий вихід екстракту.

Методика, аналогічна описаній у попередньому підрозділі, була нами застосована для встановлення зв'язку між фізико-хімічними характеристиками екстрагентів та виходом екстракту при обробці даних для карпатських

менілітових сланців [143], а також торфу та інших твердих палив [11, 40, 48, 292, 63].

У випадку карпатських менілітових сланців родовища Синьовидне середній вміст органічних компонентів, як правило, не більший ніж 10-12%, вихід смоли при їх піролізі складає всього декілька відсотків від їх маси.

Раніше у роботі [274] було досліджено екстракцію цих сланців низкою органічних розчинників. Вміст вуглецю в дослідженому зразку 12,0%, втрата при прокалюванні 26%. Ці дані узагальнювались п'ятипараметровим рівнянням (6.2), але у роботах [110, 143] було показано, що дані роботи [274] узагальнюються суттєво краще рівнянням (6.3), ніж рівнянням (6.2).

Для усіх 18 розчинників значення $R=0,880$. Це хоча і вище, ніж наведені у [274], проте воно є незадовільно низьким. Після послідовного виключення з розгляду даних для оцтової кислоти R зростає до 0,915, хіноліну – до 0,935, ацетону – до 0,960, що допустимо відповідно до рекомендацій ІЮПАК [58]. Таким чином було отримане рівняння (6.16), яке з прийнятною точністю описує зв'язок між виходом екстракту і фізико-хімічними характеристиками екстрагентів:

$$\begin{aligned} \lg W = & -4,230 + (7,42 \pm 1,01) f(n^2) + (1,84 \pm 0,64) f(\varepsilon) + (1,42 \pm 0,18) 10^{-3} V + \\ & + (0,73 \pm 1,06) 10^{-3} E_T - (0,42 \pm 0,25) 10^{-3} \delta^2 + (6,60 \pm 2,47) 10^{-3} V_M \end{aligned} \quad (6.16)$$

$$N = 15, \quad R = 0,960; \quad S = \pm 0,109.$$

У таблиці 6.6 на основі [274] наведено кількість екстракту в процентах на сланець Q , їх перерахунок в кількості грамів екстракту W , який розчинився в 1 молі розчинника, а також експериментальні і розраховані за рівнянням (6.16) значення $\lg W_{\text{експ}}$ і $\lg W_{\text{розн}}$ та їх різницю $\Delta \lg W$.

Значення парних коефіцієнтів кореляції $\lg W$ з окремими параметрами r дорівнюють відповідно 0,432; 0,059; 0,527; 0,225; 0,235 і 0,501, що вказує на відсутність лінійного зв'язку між величиною $\lg W$ і яким-небудь з використаних параметрів. Очевидно, процес екстракції залежить від сумарного впливу декількох факторів.

Таблиця 6.6 – Кількість екстракту зі сланців Q і W, що екстрагується 1 молею розчинника з донорним числом DN

№	Розчинник	DN	Q, %	$\lg W_{\text{експ}}$	$\lg W_{\text{розн.}}$	$\Delta \lg W$
1	Метанол	19,1	0,27	-1,2620	-1,1490	0,1131
2	Діетиловий ефір	19,2	0,30	-0,7932	-0,7839	0,0093
3	Етилацетат	17,1	0,30	-0,8327	-0,8386	-0,0059
4	Дихлоретан	2,7	0,33	-0,8794	-0,7619	0,1175
5	Бензол	0,1	0,32	-0,8477	-0,8353	0,0124
6	Хлороформ	0,4	0,46	-0,7305	-0,9283	-0,1978
7	n-Бутанол	19,5	0,58	-0,5768	-0,5506	0,0262
8	Бромбензол	0,8	0,60	-0,4260	-0,2828	0,1431
9	Діетиламін	56,1	0,86	-0,3072	-0,1690	0,1382
10	Оцтова кислота*	12,7	1,08	-0,5000	-1,1254	-0,6153
11	Діметилсульфоксид	29,8	1,27	-0,3089	-0,1394	0,1695
12	Діметилформаїд	26,6	1,39	-0,2692	-0,3865	-0,1173
13	Нітробензол	4,4	1,64	-0,0894	-0,1091	-0,0197
14	Триетиламін	61,0	1,94	0,1351	0,0250	-0,1101
15	Хінолін*	39,6	2,01	0,0748	0,7228	0,6480
16	Формаїд	22,8	2,03	-0,3925	-0,5677	-0,1752
17	N-Метилпірролідон	27,3	2,30	0,0434	-0,0597	-0,1031
18	Ацетон*	17,0	0,48	-0,4401	-0,8681	-0,4280

* Дані для цих розчинників із загального розрахунку виключені

Згідно з методикою [58] було встановлено незначущість параметра електрофільної сольватації E_T (зниження R всього до 0,959) і відносна малозначимість параметра δ^2 . Встановлено, що залежність виходу екстракту від властивостей екстрагента задовільно може бути описана чотирьохпараметровим рівнянням:

$$\lg W = -4,020 + (7,43 \pm 1,11)f(n^2) + (1,68 \pm 0,48)f(\varepsilon) + (1,45 \pm 0,20)10^{-3}V + (6,19 \pm 1,81)10^{-3}V_M \quad (6.17)$$

$$R = 0,951; \quad S = \pm 0,120.$$

Як видно з таблиці 6.6, відхилення значень $\lg W$, обчислених за допомогою рівняння (6.17), від експериментальних даних $\Delta \lg W = \lg W_{\text{дід.}} - \lg W_{\text{дів.}}$ менше або тільки незначно перевищують (формаїд, ДМСО, хлороформ) величину середньоквадратичної похибки $S = \pm 0,120$. Більш суттєві відхилення спостерігаються тільки для розчинників, виключених з розгляду. На рис. 6.6 показано співвідношення між $\lg W_{\text{розн.}}$ і $\lg W_{\text{експ.}}$.

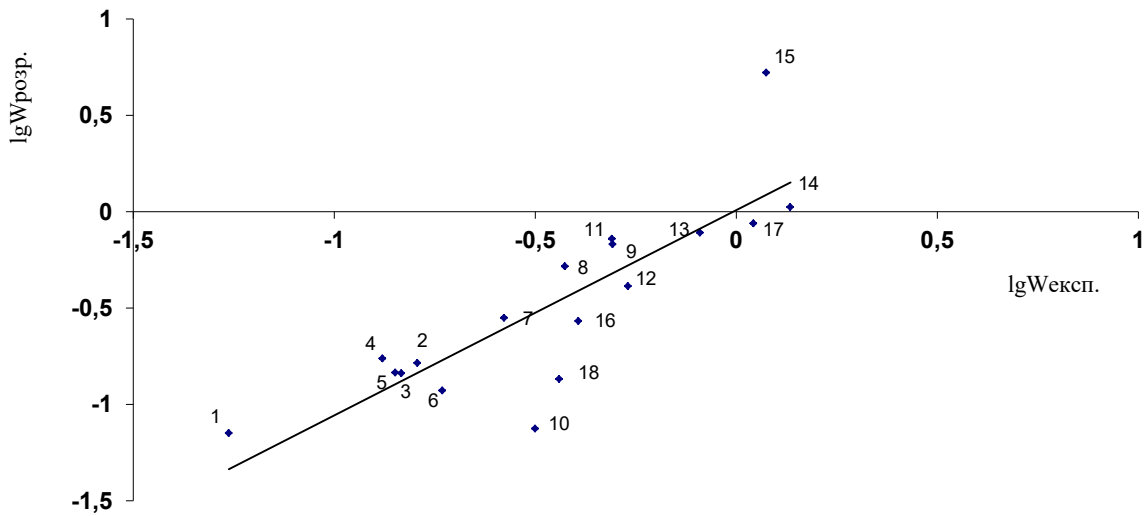


Рисунок 6.6 – Співвідношення між експериментальною і розрахованою кількістю екстракту W , екстрагованого одним молям розчинника

Як видно, від прямолінійної залежності помітно відхиляються лише три точки, які були виключені із загального розрахунку розчинників – оцтової кислоти (№10), хіноліну (№15) і ацетону (№18).

Подальше виключення будь-якого члена рівняння (6.17) призводить до виразів з неприпустимо низькими значеннями R (при виключенні $f(\varepsilon)$ або $V_M - R$ знижується до 0,917), або взагалі до повного руйнування кореляції: без членів $f(n^2)$ або B величини R стають рівним відповідно 0,77 або 0,73.

Аналіз рівняння (6.17) показує, що вихід екстракту з карпатських менілітових сланців визначається, подібно як і у випадку вугілля, сольватаційною здатністю розчинників, в першу чергу неспецифічною взаємодією, пов'язаною з поляризованістю та кислотно-основною взаємодією, що зумовлено основністю розчинників. Це зрозуміло з урахуванням наявності в органічній речовині сланців кислотних груп і ароматичних структур. Вплив двох інших факторів – полярності екстрагентів і їх мольного об'єму менш вагомий. Тобто екстрагуючу властивість розчинників у першу чергу визначає їх основність і поляризованість.

Таким чином, кращими екстрагентами для КМС будуть розчинники з високою основністю (аміни, аміди), бажано з підвищеною поляризованістю. Це твердження узгоджується з експериментальними даними (таблиця 6.6), хоч, зрозуміло, що ступінь ефективності у вагових частках екстракту не буде співпадати з таким же за розчинністю в одному молі розчинника. З технологічної точки зору необхідно враховувати також інші властивості, такі як термічна стабільність, бажано низька температура кипіння і т.п. З досліджуваних екстрагентів кращими будуть формамід, N-метилпіролідон, триетиламін.

6.2.5 Розчинність вугільних пеків

Вугільний пек – важкий залишковий продукт перегонки кам'яновугільної смоли (коксування, напівкоксування і ін.) при температурі 360–380 °С (вихід 50-60% за масою), однорідна з виду, термопластична речовина чорного кольору з блискучим раковистим зломом, у хімічному відношенні є складною структурованою гетерогенною системою. Елементний склад, % : 92–93 С, 4,3–4,7 Н, 0,3–0,85 S, 1,7–1,8 N, 0,8–1,0 O. Густина більша 1,2 г/см³, зольність 0,2–0,3%. Вугільний пек застосовується як зв'язуюча речовина вуглеграфітних конструкційних матеріалів, при отриманні анодної маси для електролізерів у виробництві алюмінію, для брикетування кам'яного вугілля, отримання малодимного і бездимного палива, виробів електротехнічної промисловості і ін.

Розчинність вугільних пеків [136], так само як і смол з лігнітів або вугілля, залежить від природи використаних органічних розчинників. У лабораторних і промислових дослідженнях найбільш широко вживані розчинники – піридин і хінолін, проте токсичність першого і висока температура кипіння другого (237°C) ускладнюють їх використання. Не виключено також частковий розклад компонентів пеків при їх тривалій високотемпературній екстракції в апаратах типу Сокслета. Тому доцільним був пошук більш ефективних нових розчинників – екстрагентів пеку.

Було показано [273], що шестипараметрове рівняння (6.3) добре узагальнює дані з розчинності фулерену C_{60} , який є певною мірою аналогом структур складових пеку. Тому у роботі [136] нами було застосовано подібний підхід до узагальнення даних роботи [273]. Вихідні дані наведені у таблиці 6.7.

Таблиця 6.7 – Розчинність вугільного пеку (W, мас.%) при екстракції в апараті Сокслета в різних розчинниках згідно з працею [76] або в грамах у 1 молі розчинника (X), а також значення $\lg X$, експериментальні і розраховані за рівнянням (6.19)

№	Розчинник	W	X	$\lg X_{\text{експ.}}$	$\lg X_{\text{розн.}}$	$\Delta \lg X$
1	Формамід*	0,0	0		-1,158	
2	Гексан*	14,0	0,92	-0,0384	0,4297	0,47
3	Метанол	14,1	0,29	-0,05442	-0,5503	-0,01
4	2-Бутанол*	19,7	0,90	-0,0440	0,2428	0,29
5	Ацетонітрил	22,3	0,58	-0,2349	-0,0965	0,14
6	Етанол	28,2	0,83	-0,0822	-0,1577	-0,08
7	Диметилсульфоксид	34,0	1,21	0,0815	0,1690	0,09
8	1-Пентанол	34,4	1,87	0,2717	0,3365	0,06
9	Трихлоретилен	41,1	1,84	0,2659	0,3869	0,12
10	Діетиловий ефір	43,6	2,29	0,3596	0,4642	0,10
11	Метилацетат	44,9	1,78	0,2515	0,2313	-0,02
12	Ацетон	49,0	1,80	0,2550	0,2569	0,00
13	Тетрахлорметан	50,8	2,45	0,3894	0,3523	-0,04
14	Фторбензол	57,0	2,67	0,4273	0,4483	0,02
15	Толуол	59,6	3,17	0,5006	0,4424	-0,06
16	1,4-Діоксан*	62,6	2,67	0,4261	0,1105	-0,32
17	Диметилформамід*	63,7	2,47	0,3920	0,1439	-0,25
18	Дихлорметан	64,4	2,06	0,3148	0,2487	-0,07
19	Хлороформ	65,8	2,63	0,4204	0,3518	-0,07
20	Сірководень	66,7	2,01	0,3022	0,3276	0,03
21	Тетрагідрофуран	69,7	2,84	0,4527	0,3465	-0,11
22	Піридин	72,2	2,92	0,4653	0,4731	0,01
23	Нітробензол	74,5	3,83	0,5837	0,6267	0,04
24	Хінолін	82,6	4,88	0,6885	0,7146	0,03
25	Метилпірролідон	83,0	3,98	0,5996	0,3957	-0,20

* – Дані для цих розчинників у розрахунку для отримання рівнянь (6.18) і (6.19) не використовувались

У розрахунках, заснованих на принципі ЛВЕ, оперують, як правило, з мольними частками, однак, тому що середня молекулярна маса вихідного пеку та його екстрактів невідомі, в основу розрахунків нами були взяті величини розчинності в грамах екстракту в 1 молі екстрагента X, хоча у роботі [161]

показана перевага використання в якості розчинності моль/л або мольних часток в порівнянні з мас.%. Відповідні значення X приведені в таблиці 6.7, процес розчинення проводився при 25 °С протягом 2 год. при дії ультразвуку частотою 40 Гц, співвідношенням –1 г пеку на 20 мл розчинника.

Властивості екстрагентів взято з оглядів [1, 268], методика розрахунків відповідно до рекомендацій [58]. Із 27 екстрагентів, вивчених у роботі [76], з розгляду ми виключили морфолін і 2-піролідон, для яких невідомі характеристики B і E_T , а також формамід з величиною $X=0$. Узагальнення даних для решти 24 розчинників приводить до виразу з незадовільно низьким значенням множинного коефіцієнта кореляції $R=0,870$, але після виключення з розгляду даних для n -гексану значення R підвищується до 0,913, і отримане узагальнююче рівняння є адекватним відповідно до критерію Фішера при ступені надійності 0,95 (рівень значимості $\alpha=0,05$).

Подальше виключення з розгляду даних для діоксану, 2-бутанолу і диметилформаміду дозволяє отримати вираз (6.18) з прийнятним (згідно з [58]) значенням $R>0,95$ ($R=0,959$ при середньоквадратичній похибці $S\pm 0,084$)

$$\lg X = 0,869 + (3,15 \pm 0,75) f(n^2) + (1,25 \pm 0,46) f(\varepsilon) + (0,032 \pm 0,445) 10^{-3} B - (0,032 \pm 0,166) 10^{-3} E_T - (1,27 \pm 0,44) 10^{-3} \delta^2 + (4,81 \pm 1,46) 10^{-3} V_M \quad (6.18)$$

При виключенні членів з B і E_T отримано рівняння (5.25) з чотирма параметрами та значенням $R=0,959$ і $S\pm 0,084$

$$\lg X = -0,890 + (3,16 \pm 0,52) f(n^2) + (1,28 \pm 0,32) f(\varepsilon) - (1,26 \pm 0,20) 10^{-3} \delta^2 + (4,89 \pm 1,25) 10^{-3} V_M \quad (6.19)$$

Розбіжності розрахунку з експериментальними даними $\Delta \lg X$ знаходяться в межах коридору помилок $S\pm 0,084$ або тільки несуттєво виходять за його межі (ацетонітрил, N -метилпіролідон, трихлоретилен); істотно більші відмінності відзначаються тільки для чотирьох розчинників, виключених з розрахунків.

На рис.6.7 показано співвідношення між $\lg X_{\text{експ.}}$ і $\lg X_{\text{розн.}}$.

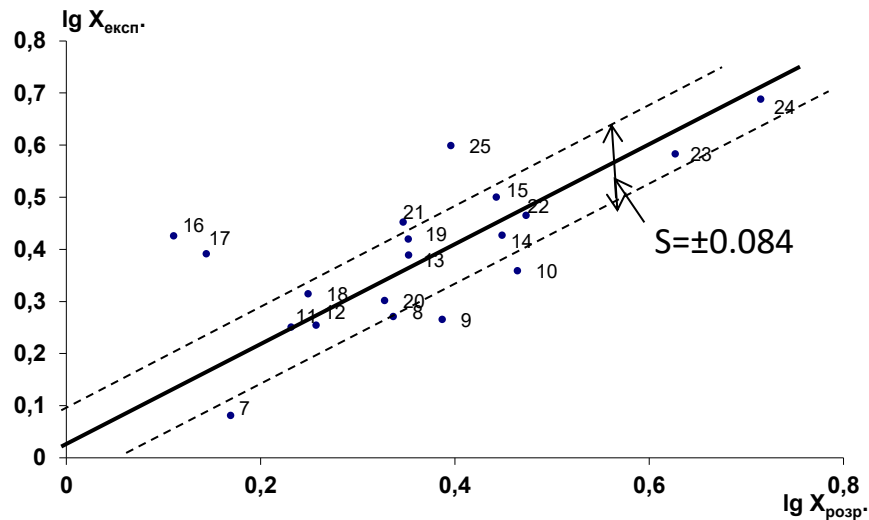


Рис. 6.7 – Співвідношення між розрахованими за рівнянням (2.19) і експериментальними значеннями [76] розчинностей вугільного пека А-1.

Номери точок відповідають таблиці 6.7

Достовірність наведених даних підтверджується тим, що перевірка визначення розрахункового значення X для формаміду з використанням відповідних значень його параметрів призводить до величини $\lg X = -1,158$, тобто $X = 0,07$, що є досить близьким до експериментального значення $X = 0$.

Таким чином, рівняння (6.19) дає змогу не тільки задовільно узагальнювати експериментальні дані з роботи [76] з розчинності пеку в органічних розчинниках в залежності від їх фізико-хімічних властивостей, але і достатньо точно прогнозувати її в інших, невивчених середовищах, можна припустити ефективність такого підходу і для оцінки розчинності інших пеків та смол.

Привертає до себе увагу незначимість факторів B і δ^2 . Це узгоджується із зазначеною в роботі [27] відсутністю зв'язку між виходом екстракту і параметром DN/AN . Так як пеки складаються в основному з циклічних структур, які характеризуються надлишком π -електронів і практично не містять кислотних груп (OH , $COOH$), то відсутність взаємодії з розчинниками основного характеру зрозуміла. Однак незначимість фактора δ^2 вказує на те, що

всупереч широко поширеному в літературі підходу [76, 82, 136], теорія регулярних розчинів непридатна до процесу розчинення пеків. Подібний висновок був зроблений вище при розгляді даних з екстракції і набрякання вугілля [142, 267].

Висновки до розділу 6

1. Розглянуто і систематизовано фізико-хімічні способи отримання рідкої фази – екстракту з некондиційної вуглецевмісної сировини.

2. Проведено теоретичний аналіз потенційних способів екстракції лігнітів, вугілля різної стадії метаморфізму, карпатських менілітових сланців і вугільних пеків за допомогою застосування у процесах розчинення та екстракції органічних та неорганічних розчинників. Показано, що методи екстракції та деполімеризації некондиційної вуглецевмісної сировини можуть бути покладені в основу нових екологічних технологій продукуванням екстракту з подальшим отриманням синтетичного рідкого палива.

3. Запропоновано модифікацію рівняння для моделювання процесу розчинення (екстракції), яка полягає у введенні додаткового параметра для врахування залежності константи швидкості поглинання розчинника від його мольного об'єму та підтверджено ефективність застосування удосконаленої моделі для узагальнення експериментальних даних з набрякання та екстракції різноманітної вуглецевмісної сировини (лігнітів, вугілля, сланців, пеків) у різних термобаричних умовах.

Таким чином, у шостому розділі проведено аналіз екстракції некондиційної вуглецевмісної сировини (вугілля, сланців, лігнітів, вугільних пеків) та доведено перспективність екстракції для екологічного отримання цінних високомолекулярних вуглеводневих сполук.

Основні наукові результати розділу опубліковані автором у роботах: [5, 20, 108, 110, 111, 135, 136, 142, 144, 262, 269, 271, 275–278, 280, 220].

РОЗДІЛ 7

ЕКОЛОГІЧНІ ТА ЕКОНОМІЧНІ АСПЕКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПІДЗЕМНОЇ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ

7.1. Екологічні аспекти підземної газифікації вугілля

При застосуванні технології ПГВ на родовищах ЛВБ будуть виникати екологічні ризики. З врахуванням екологічних проблем західного регіону України, який характеризується наявністю гірничо-видобувної, нафтопереробної та хімічної промисловостей, питання мінімізації впливу усіх джерел забруднень на довкілля є актуальним.

Описати математичну модель забруднення довкілля від конкретних джерел досить важко. Наприклад, у роботі [165] процес samozapalennya та горіння органічної частини у вугільних териконах вуглевидобувних підприємств, які забруднюють довкілля, представлено системою диференціальних рівнянь, яка складається з рівняння теплового балансу, рівняння масопереносу, рівняння нерозривності потоку та руху газів через пористе середовище. У систему входить 13 постійних для умов конкретного об'єкту показників та 6 параметрів.

У загальному виді така система рівнянь розв'язку не має. Тому, наприклад, для параметрів процесу горіння шахтного вугільного відвалу або вугільного цілику необхідно використовувати результати часткових розв'язків та в подальшому їх зіставляти з результатами лабораторних досліджень.

Найбільш реальним шляхом для визначення оптимальних технологічних режимів роботи, наприклад, "насипного" масиву є їх розрахунок на основі законів хімічної термодинаміки в залежності від складу вихідних реагентів та термодинамічних умов синтезу. Саме таким шляхом рекомендують користуватися при розробці технологічних параметрів процесів видобування корисних копалин "in situ" з використанням геотехнологічних методів.

Для ПГВ придатні значні геологічні запаси (як показано нище) некондиційних вугільних покладів та пропластків, яких в Україні налічується

десятки мільярдів тонн. Значним джерелом паливно-енергетичних ресурсів є також вугільні блоки відпрацьованих шахт (цілики), вугільні терикони, відходи центрально-збагачувальних фабрик, полігони твердих побутових відходів, метан вугільних родовищ. При їх розробленні неодмінно будуть виникати екологічні ризики.

На основі проведених досліджень можна зробити висновки щодо екологічної сторони процесу ПГВ [118, 129]. Основним токсичним та пожежонебезпечним компонентом отримуваних газів буде оксид вуглецю CO, а також смоли та підсмольні води.

Термодинамічний аналіз систем, що складаються з вуглецю, водяної пари та кисню, а також метану та водяної пари, показує, що при невеликих тисках і температурах вище 900°C вони зсунуті в сторону суміші CO + H₂. Також двооксид вуглецю CO₂ в присутності вуглецю при температурах вище 700°C перетворюється в CO – саме ця реакція ендотермічна і тому, подібно до реакції $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$, може реалізуватись лише при високих температурах. Проте у промисловості та побуті вже давно освоєне використання CO чи його суміші з воднем (генераторний газ, водяний газ). Тому, за винятком можливих технічних недоліків трубного обладнання, аварій тощо, робота з газом ПГВ не складатиме значних проблем.

Утворювані при ПГВ смоли та підсмольні води не будуть принципово відрізнятися від таких же продуктів, що утворюються в процесах коксування, напівкоксування чи наземної газифікації. Очевидно, не варто нехтувати наявністю в них таких токсичних речовин як феноли, піридинові основи, а також аміак, який виступатиме у формі сульфиду амонію, але способи використання таких продуктів та їх екологічної нейтралізації відомі. Небезпека може з'явитись лише у випадку неконтрольованих, аварійних проривів в наземних технологічних лініях чи підземних колекторах.

Детальний огляд токсикологічних властивостей речовин, що утворюються у процесах термічної переробки вугілля поданий в низці робіт, наприклад [130]. Характеристика підсмольної води, що була отримана на

лабораторній установці з вивчення процесу ПГВ вугілля Львівсько-Волинського басейну при високих термобаричних умовах, наведена у роботі [236].

Основним токсичним компонентом газу ПГВ слід вважати також і сірководень H_2S та інші супутні сполуки сірки – COS , CS_2 . Проте, процеси їх нейтралізації та перетворення у елементну сірку чи сірчану кислоту детально розроблені у промисловості – це часткове окиснення та сорбція твердими поглиначами чи абсорбція рідинами [96, 362].

Певну небезпеку при газифікації вугілля з підвищеним вмістом азоту може мати утворення ціаністого водню HCN . Кількість його зростає з підвищенням температури процесу і знижується із ростом вмісту водяної пари. Проте утворювана кількість цієї високотоксичної сполуки відносно незначна: згідно з роботою [173] при коксуванні вугілля з відносно високим вмістом азоту, що сягає 1,4%, вміст HCN в газах коксування не перевищує 0,02%. Крім того, в процесі охолодження газового потоку HCN практично повністю поглинається конденсованою підсмольною водою, де, взаємодіючи з надлишковими H_2S та NH_3 , перетворюється в малотоксичний роданід амонію.

Необхідно звернути увагу на ще одне потенційне джерело забруднення. При ПГВ солоного вугілля в газовому потоці утворюється хлористий водень HCL , який не лише токсичний, але й має висококородувальні властивості. Детальніше питання використання солоного вугілля представлено в роботі [98].

Про перетворення в умовах ПГВ інших можливих компонентів вугілля, таких як арсен, германій тощо, та пов'язані з цим небезпеки жодних конкретних даних немає, проте, можна допускати, що у випадку виносу їх на поверхню, вони концентруватимуться у підсмольній воді [114].

На відміну від наземної частини комплексу ПГВ, підземні процеси є менш вивченими і, відповідно, їх протікання та наслідки є потенційно небезпечнішими. У гірництві відомі випадки аварійного просідання землі над підземними виробленими пустотами. При проведенні ПГВ на невеликих

глибинах ймовірно провалювання покрівлі. Певним фактором, що запобігав би таким аваріям може бути проведення підземної газифікації покладів вугілля, які знаходяться на достатньо великих глибинах.

Ланкою, що привертає увагу, є також вузол виведення гарячих підземних газів у наземну частину комплексу. В місці переходу газів з природних підземних комунікацій, одержаних бурінням, у мережу трубопроводів, де матимемо напружені термічні та корозійні умови, можна очікувати першочергової появи нещільностей, перекосів, тріщин тощо [332].

Охолодження гарячого газового потоку призводить до конденсації водяної пари та летких органічних компонентів, у т.ч. фенолів. Ці води представляють собою потенційне джерело забруднень, але за своїми характеристиками вони нагадують води коксохімічних виробництв, для очищення яких вже відомі методи розділення і очищення.

Найбільшого впливу у процесі ПГВ буде зазнавати геологічне середовище. По-перше, порушення геологічного середовища виникає при бурінні і облаштуванні свердловин. При цьому основними забруднювачами надр є бурові розчини, бурові стічні води, шлам. Фільтрація бурового розчину може призвести до зміни їх фільтраційно-ємкісних параметрів у пристовбурній зоні свердловини. По-друге, порушення геологічного середовища має місце і при спалюванні вугільного пласта, так як при цьому відбувається зміна цілісності гірського масиву з утворенням пустот на місцях вигорілого вугільного пласта і – тепловий вплив на покрівлю і підшву у зоні дії ПГВ.

При ПГВ спостерігається також тепла дія на геологічне середовище, пов'язана з підвищенням температури гірських порід. У зоні горіння вугільного пласта температура сягає 1000–1200°C, внаслідок чого породи, що оточують пласт, нагріваються, спікаються і “твердіють” або “кам'яніють” та втрачають при цьому свої початкові властивості. Процес спікання оточуючих порід має і позитивний природоохоронний аспект, оскільки породи, котрі спеклися, стають малопроникними для газових еманцій і запобігають їх проникненню на поверхню землі.

Під час освоєння та експлуатації вугільного родовища у процесі ПГВ основними джерелами впливу на рослинний світ є транспортні засоби, будівельна техніка і механізми. Найбільший вплив пов'язаний із підготовкою бурових площадок, монтажем бурового і допоміжного обладнання, будівництвом споруд, адміністративних будов, доріг, трубопроводів та інше (вирубання дерев і кущів, знищення трави). Робота станцій ПГВ буде мати і дотичний вплив на тваринний світ. Це пов'язано із різноманітними змінами абіотичних і біотичних компонентів середовища існування тварин, що впливає також на розподіл, кількість і умови відновлення (репродукції) організмів. Основними факторами дотичного впливу є вилучення із природного середовища і трансформація місць проживання тварин, порушенні існуючих шляхів міграції та сама присутність людини.

Для зменшення і запобігання негативного впливу процесу ПГВ на підземне геологічне середовище варто передбачити такі заходи:

- розробити відповідну конструкцію свердловин і технології буріння з метою запобігання і зменшення впливу процесу буріння на геологічне середовище;
- для унеможливлення перетоків пластових вод у затрубний простір колони, цементний розчин за обсадною колоною необхідно піднімати до гирла свердловини;
- дотримуватися технічних режимів експлуатації нагнітальних і видобувних свердловин;
- технологія ПГВ повинна максимально запобігати просіданню земної поверхні над відпрацьованими ділянками вугільних покладів.

Природоохоронні заходи із попередження, зменшення та ліквідації наслідків негативного впливу джерел забруднення навколишнього середовища при спорудженні станцій ПГВ повинні розроблятися в кожному конкретному проекті їх будівництва.

Як показує досвід буріння неглибоких свердловин (100–200 м), в межах санітарно-захисної зони відбувається цілковите розсіювання забруднюючих

речовин, а рівень звукового навантаження є значно меншим допустимої норми (45 децибел для населених пунктів). У разі застосування для буріння електродвигунів викиди забруднюючих речовин в атмосферу будуть відсутні. Тому для спорудження свердловин рекомендується застосовувати бурові станки з електричним приводом.

Система збору, очистки і транспортування підземного генераторного газу повинна відповідати вимогам охорони навколишнього середовища, що досягається повною її герметичністю і обслуговуванням обладнання у відповідності з їх технологічними режимами роботи.

У процесі ПГВ утворення пустот у вуглевміщуючій товщі запобігається додаванням у зону горіння вапна (CaO), яке реагуючи із CO₂ утворює вапняк (CaCO₃), який бутує вигорілий підземний простір і, таким чином, попереджує суттєве опускання земної поверхні над ділянкою ПГВ.

Черговою ланкою впливу на навколишнє середовище є тимчасове відчуження земельних ділянок під будівництво станцій ПГВ, які після завершення терміну експлуатації ділянок і наступного проведення рекультивації земель будуть повертатися для користування.

У штатному режимі роботи станції ПГВ при умові дотримання екологічних вимог вплив на рослинний покрив залишиться у допустимих межах і не викликатиме незворотних наслідків.

Вплив запроектованої діяльності на соціальне середовище очікується у межах допустимих норм. При дотриманні розмірів санітарно-захисної зони (СЗЗ) навколо станції ПГВ, яка становить 1000 м (додаток № 4 ДСП № 379/1404–96 “Державні санітарні правила планування та забудови населених пунктів”, затверджені наказом Мінохорони України від 19.06.1996 р., № 173 зі змінами) та виконання вимог діючого природоохоронного законодавства, процес виробництва підземних горючих газів буде безпечним для місцевого населення.

При експлуатації промислової станції ПГВ у робочому режимі їх вплив на ґрунт, флору, фауну будуть мінімальними і можливий лише у разі

порушення штатного технологічного процесу (аварійні станції). Підземні і поверхневі води у процесі газифікації частково будуть забруднені фенолами. Це означає, що такі води становитимуть певну небезпеку для довкілля і вимагатимуть утилізації на поверхні [236].

Впровадження технології підземної газифікації некондиційних пластів вугілля дозволить раціонально використати мінерально-сировинні ресурси України, задіювати родовища вугілля, які економічно не вигідно розробляти шахтним способом.

Позитивними економічними і соціальними аспектами розробки некондиційних родовищ вугілля шляхом підземної газифікації та інших вуглецевих відходів (відходи ЦЗФ, терикони, вугільний метан) є зміцнення паливно-енергетичної бази України, поповнення державного і місцевого бюджетів, створення нових робочих місць для населення регіону.

Критерії придатності вугільних пластів для підземної газифікації

Придатність вугільного родовища проводиться на регіональному і локальному рівнях. При прогнозі на регіональному рівні визначними критеріями будуть: геологічний, структурний, хіміко-технологічний; на локальному – структурний, петрографічний, хіміко-технологічний та геолого-гірничий.

Регіональний рівень прогнозу придатності вугілля до ПГ охоплює всі продуктивні свити карбону і включає дослідження площ з оптимальними умовами накопичення та захоронення органічної речовини в розрізі та в плані; перетворення її у вугілля різних ступенів метаморфізму; встановлення структурних особливостей окремих родовищ та ділянок, виявлення тектонічних порушень, які визначають розміри, форми та конфігурацію окремих підземних газогенераторів; визначення морфології вугільних пластів, змін марочного складу вугілля, їх хіміко-технологічних характеристик; визначення кількості водоносних горизонтів, їх поширення та взаємоз'язку.

Локальний прогноз охоплює окремі вугільні пласти Львівсько-Волинського басейну і включає встановлення кореляційної залежності між

загальною вугленосністю, потужністю та будовою вугільних пластів; вивчення природної тріщинуватості та проникності вугільних пластів та вмісних порід, що дозволяє вибрати оптимальні розміщення нагнітальних свердловин; прогнозування характеру змін фізико-хімічних властивостей вугілля, поширення їх основних якісних показників в розрізі та по площі; прогнозування за характером змін хіміко-технологічних параметрів вугілля ступеня вигазовування вугільних пластів, складу та якості отриманого при цьому газу.

На підставі аналізу різних технологій підземної газифікації вугілля, що застосовувалися в Україні і за кордоном, а також проведених нами стендових експериментів із вивчення процесу ПГВ, були окреслені основні гірничо-геологічні і технологічні критерії, що сприяють розробці вугільних пластів способом підземної газифікації [211, 212, 368, 394, 400, 401, 466, 467]. До них у першу чергу відносяться :

а) марка вугілля – найбільш сприятливим є буре та кам'яне гумусове і сапропелітове вугілля;

б) елементний склад вугілля;

в) гірничо-геологічні умови залягання вугільних пластів: глибина залягання (100-700 м), товщина пластів (більше 0,3м), характер залягання вугільних пластів;

г) якість і властивості вугілля: зольність (від 5 до 40 %), сірчистість (не більше 5 %), теплота згоряння (від 7,0 до 28,0 МДж/кг для робочого палива), товщина пластичного шару (не більше 12 мм), температура плавлення золи ($\geq 1200-1400^{\circ}\text{C}$);

д) характеристика тріщинно-пористої структури вугілля і вмісних порід: екзогенна порушеність пласта та ендегенні тріщини, окисненість вугілля, глибина вивітрювання;

е) літологічний склад покрівлі і підшви вугільного пласта: щільні глинисті породи (аргіліти, алевроліти) є тугоплавкими, вологонепроникливими і забезпечують мінімальні втрати тепла в процесі горіння пласта; міцні та

щільні породи, що перекривають вугільний пласт, запобігають просіданню покрівлі при вигоранні вугільного пласта та проникненню синтезованих газів у вмістні породи і на поверхню Землі;

є) гідрогеологічні умови: обводненість (водопритік більше 3 м³/год) вугленосних відкладів негативно впливає на процес підземної газифікації, знижує температуру горіння вугілля і теплоту згоряння цільового газу;

ж) тектонічні умови: великі тектонічні порушення сприяють проникненню продуктів газифікації з підземного газогенератора у вмістні пористі або тріщинуваті породи. Крім того, по цих порушеннях можливий також значний притік води в зони газифікації.

Нами окреслені [212] конкретні об'єкти для вивчення гірничо-геологічних умов з метою проведення підземної газифікації вугілля – окремі ділянки або шахтні поля Львівсько-Волинського, Дніпровського і Донецького басейнів та Дніпровсько-Донецької западини.

Відомо, що при видобутку вугілля у вугільних басейнах традиційним шахтним способом залишається невилученими з надр близько 30–40 % вугілля.

В умовах Донецького басейну розвідана велика кількість вугільних пластів непридатних для шахтного видобутку, які варто задіяти у процесі ПГВ. Крім того, підземній газифікації можуть бути піддані значні забалансові запаси (біля 11,0 млрд тонн) "солоного" вугілля того ж таки Донецького басейну. І перевагу тут варто віддати Богданівському та Петровському родовищам на півночі Луганської області, що розмістилися в зоні дефіциту електроенергії, і на базі яких можливе створення енергохімічного комплексу з виробництва горючого газу, електроенергії та продуктів хімічної промисловості (таблиця 7.1).

У Дніпровському буровугільному басейні підземну газифікацію вугілля пропонується проводити на Синельниківському, Миронівському та Ново-Олександрійському родовищах, загальні запаси яких складають біля 1 млрд тонн.

У Дніпровсько-Донецькій западині придатним для підземної газифікації є Ново-Дмитрівське родовище [212] (таблиця 7.1).

Таблиця 7.1 – Родовища та ділянки вугілля вугільних басейнів України, придатні для підземної газифікації [212]

Назва родовища, ділянки	Марка вугілля	Глибина залягання від – до, м	Потужність вугільного пласта від – до, м	Балансові запаси, млн т
Донецький басейн				
Богданівське	Д	200 – 790	0,8 – 3,4	957,0
Петровське	Д	615 – 895	0,8 – 2,7	168,0
Всього по Донбасу :				1125,0
Дніпровський басейн				
Синельниківське	Б ₁ -Б ₂	10 – 135	2,0 – 15,0	226,0
Миронівське	Б ₁ -Б ₂	30 – 155	0,8 – 14,4	472,0
Ново-Олександрівське	Б ₂	60 – 170	2,0 - 16,0	203,0
Всього по Дніпробасу :				901,0
Дніпровсько-Донецька западина				
Ново-Дмитрівське	Б ₁ -Б ₂	65 – 550	0,6 – 16,3	390,0
Всього по Дніпровсько-Донецькій западині				390,0
Львівсько-Волинський басейн				
Сокальське	Г	280 – 400	0,5 – 1,3	41,3
Бубнівське	Г	200 – 300	0,5 – 0,7	13,3
Буське	К	270 – 320	0,4 – 0,8	5,1
Винники-Куликів	Г,Ж	400 – 500	0,5 – 0,9	68,5
Всього по Львівсько-Волинському басейну :				128,2
Разом (без врахування запасів «солоного вугілля» 11 млрд т)				2544,2

Крім того, завдяки застосуванню технології ПГВ можуть розроблятися розвідані запаси вугілля вугільних басейнів України, які найближчим часом не будуть освоюватись традиційним шахтним способом, що значно знизить капітальні витрати на будівництво нових шахт та вуглезбагачувальних підприємств.

Проблема підземної газифікації некондиційних (забалансових) запасів вугілля особливо актуальна у ЛВБ, де ці запаси складають до 70 % від загальних геологічних запасів басейну (близько 2,0 млрд т) [131, 296]. Крім того, тут виявлено низку ділянок [466], які за техніко-економічними аспектами

(низька якість вугілля, висока зольність, незначні запаси, несприятливі гірничо-геологічні та технологічні умови) недоцільно освоювати традиційним шахтним способом, а варто рекомендувати для підземної газифікації. До них, в першу чергу, відносяться Сокальське, Бубнівське, Буське родовища та площа Куликів-Винники [211, 212].

У зв'язку з цим, подальший розвиток Львівсько-Волинського басейну нерозривно пов'язаний як із будівництвом нових шахт на наявних резервних ділянках, так і з впровадженням нетрадиційних методів видобутку, зокрема технології підземної газифікації вугілля, що дозволить отримувати енергетичний або синтез-газ.

ЛВБ налічує велику кількість некондиційних пластів та пропластків за потужністю менше 0,5 м, але складених вугіллям задовільної якості для вимог підземної термічної переробки, їх сумарні запаси складають орієнтовно до 1,0 млрд т [131, 296]. Вирішальним є знання геологічних умов, які сприяють або, навпаки, унеможливають застосування підземної газифікації для конкретної ділянки вугільного пласта.

Основна частина, тобто близько 80 % загальних запасів басейну зосереджена у п'яти основних вугільних пластах – n_8^B , n_8 , n_7^B , n_7^H , n_7 . Решта вугілля знаходиться у другорядних вугільних пластах, які характеризуються малою товщиною та обмеженою площею поширення.

Варто зауважити, що при освоєнні ЛВБ геологорозвідувальні роботи проводились лише на порівняно неглибоко залягаючих вугільних пластах (до 400 м).

Склад мінеральної частини вугільного пласта як один з критеріїв його придатності для ПГВ

Процес ПГВ відбувається при високих температурах, що може призвести до плавлення його мінеральної частини. Якщо температура газифікації є вищою або дорівнює температурі плавлення мінеральних компонентів вугілля, то розплавлений шлак стає нездоланною перешкодою для процесу:

– рідка фаза золи огортає вугілля і припиняє доступ до нього газифікуючого реагенту (повітря, кисню, води). Це призводить до значних перевитрат реагентів, зменшення об'єму зони синтезу горючих газів, неможливості контакту вугілля з реагентами і врешті-решт до повного загасання процесу ПГВ;

– розплавлена зола закупорює прохідні канали, що призводить до суттєвого зменшення коефіцієнта охоплення вугільного пласта процесом ПГВ, різкого зростання тиску в процесі газифікації, отже, до невиправданих енергетичних витрат на доставку реагента в зону синтезу.

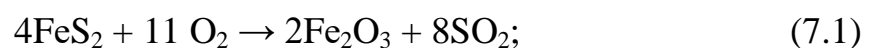
Якщо в процесі ПГВ плавиться покрівля та/або підшва вугільного пласта, то це призводить до таких самих негативних наслідків, як і в разі плавлення мінеральної складової вугілля. Отже, температура плавлення вуглевмісних порід та мінеральної частини вугілля – один із важливих чинників, що впливає на процес ПГВ та є критерієм придатності конкретного вугільного пласта для проведення процесу [295].

Складність мінеральної частини вугілля, а також різноманітність форм її зв'язку з органічною масою зумовлюють значні труднощі у визначенні мінеральних компонентів вугілля.

У процесі ПГВ під дією високих температур відбувається процес деструкції мінеральної частини вугілля, внаслідок чого утворюється твердий залишок (зола). Оцінка придатності вугілля для технологічних та енергетичних цілей проводиться на основі визначення хімічного складу золи.

Зола вугілля, як відомо, складається в основному з кремнезему, глинозему, оксидів заліза, магнію, титану, фосфору, кальцію [406]. Головні процеси, що призводять до зменшення в золі маси мінеральних компонентів у процесі ПГВ, такі:

- пірит у разі надлишку повітря згоряє з утворенням оксиду заліза та сірчистого ангідриду [85]



- карбонати повністю розкладаються при температурі понад 900°C [222]



- глинисті речовини, силікати та гіпс втрачають конституційну воду [302]



або



Одночасно з перетворенням мінеральної частини вугілля у процесі газифікації відбуваються також реакції, що призводять до збільшення маси золи



З викладеного випливає, що мінеральна частина вугілля суттєво змінюється внаслідок його термічного перетворення, тому маса золи не дорівнює кількості мінеральних речовин у вугіллі.

Хімічний аналіз золи, яку отримують при лабораторних спалюваннях вугілля, дає змогу приблизно розрахувати мінеральну масу. Ще складніші перетворення мінеральної частини вугілля відбуваються у процесі його газифікації: вони суттєво впливають як на склад, так і на температуру плавлення золи.

Температура плавлення золи змінюється в певних межах залежно від умов термічного перетворення вугілля. Найважливішим чинником є характер газового середовища, в якому відбувається процес. Різниця в температурах плавлення золи одного вугілля, визначена в окиснювальному або відновлювальному середовищі, може сягати 200–300°C [173].

Найнижчу температуру плавлення золи дає напіввідновне газове середовище, яке складається з приблизно однакових об'ємів CO і CO₂, оскільки відомо, що FeO і SiO₂ утворюють легкоплавкі сполуки, тоді як вищі оксиди заліза Fe₂O₃ і Fe₃O₄ – тугоплавкі силікати.

В окисненому середовищі, а також у середовищі повного окиснення FeO переходить у вищі оксиди заліза, у відновлюваному – відновлюється до

елементного заліза. Отже, як у першому, так і в другому випадках температури плавлення золи будуть дещо завищеними, що необхідно враховувати в разі вибору вугільних пластів для ПГВ.

Попередню інформацію про температуру плавлення золи можна отримати такого співвідношення [90, 173]

$$Kz = \frac{\%SiO_2 + \%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3 + \%CaO + \%MgO} \quad (7.6)$$

Значення $Kz > 1$ свідчить про тугоплавкість золи.

Як бачимо з (7.6), найбільш тугоплавкою є зола, що за складом наближається до алюмінієвого силікату.

Підвищення сумарного вмісту оксидів Fe, Ca і Mg близько до 50% знижує температуру плавлення золи (таблиця 7.2).

Таблиця 7.2 – Залежність температури плавлення золи вугілля Волинського та Межирічанського родовищ від хімічного складу

Пласт	Кількість проб	Компоненти золи, %		Значення Kz	*Температура плавлення, °C
		SiO ₂ + Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + CaO + MgO		
Волинське родовище					
n ₇	11	60,00	31,18	1,92	1270
n ₈	21	44,30	45,18	0,98	1110
Межирічанське родовище					
v ₆	7	66,71	27,82	2,40	1330
n ₇	19	43,01	40,21	1,07	1120
n ₇ ^I	3	65,17	24,18	2,70	1355
n ₇ ^B	23	63,04	28,83	2,19	1310
n ₈	8	66,03	27,19	2,43	1335
n ₈ ^B	26	61,99	32,04	1,94	1275
n ₉	24	72,73	22,24	3,27	1395

* - Для пластів n₇^B та n₉ температуру плавлення золи визначалась у лабораторії ДонВДІ.

Окрім пласта n₈ Волинського родовища зола інших пластів є тугоплавкою, і відповідно ці пласти придатні для процесу ПГВ.

7.2 Техніко-економічна оцінка впровадження технології підземної газифікації вугілля

У цій роботі розглядаються наземні та підземні способи термохімічного перероблення некондиційних горючих копалин (розділ 5). Однак, способи наземного перероблення вуглецевмісної сировини сягають кінця 18-го століття, а інтенсивний розвиток отримали на початку 20-х років 20-го століття після відкриття Ф.Фішером і Г. Тропшем процесу отримання синтетичного рідкого палива або синтину. У 30-х–60-х роках минулого століття також значного промислового поширення набула власне наземна газифікація вугільної сировини. Працювало низка заводів з виробництва горючих газів та синтетичного рідкого палива, у зв'язку з чим економічні та екологічні аспекти наземного перероблення були достатньо вивчені у різних країнах світу (Німеччина, Південно-Африканська республіка, США та ін.).

Внаслідок стрімкого розвитку у 50-ті роки нафтової та газової промисловості наземне використання термохімічного перероблення вугільної сировини виявилось неконкурентним.

Станом на початок 21-го століття ситуація на світових паливно-енергетичних ринках суттєво змінилася. Випереджаючий попит на вуглеводневу сировину та обмеженість запасів нафти і газу у порівнянні з їх видобутком призвів до багатократного зростання цін на нафту і газ, що відродило інтерес до використання вуглецевмісних горючих копалин, у тому числі некондиційних.

Для практичного використання підземних способів перероблення вуглецевмісних горючих копалин, у т.ч. некондиційних, необхідно розглянути економічні та екологічні аспекти цього процесу, як такого, що менш вивчений у порівнянні з наземними способами термічного перероблення вугільної сировини.

Із згаданих у розділі 5 багатьох способів термічного перероблення некондиційних палив, як приклад, дамо оцінку ефективності процесу підземної газифікації некондиційного вугільного пласта, де в якості основних реагентів

буде використовуватися водяна пара, кисень, оксид кальцію та повітря.

Вибір ділянки

Вибір ділянки для роботи є ключовим питанням при проведенні процесу підземної газифікації вугілля. Необхідно знати характеристики вугільного пласта, газопроникність і аномальні структури вибраного пласта, а також геологію і гідрогеологію покрівлі і підшви. Для цього може знадобитися моделювання гідрогеологічних умов для врахування вимог по відношенню до підземних вод. Витрати на таку детальну розвідку складатимуть значні кошти. Є ризик, що після збору даних вибрана площадка буде відкинута і доведеться переробляти увесь проект. Щоб запобігти цьому, необхідно вибрати вугільний пласт, добре вивчений з технологічного, геологічного і екологічного боку.

Техніко-економічна оцінка показує технічну можливість і економічну доцільність отримання горючого газу способом ПГВ. Для такої оцінки вибираємо вугільний пласт із середніми показниками, що відповідають всім необхідним вимогам. Для кожної нової вибраної ділянки ПГВ необхідно проводити конкретну техніко-економічну оцінку показників виробництва підземного газу, щоправда визначення цих показників в основі своїй відповідатиме наведеній нижче методиці проведення техніко-економічної оцінки.

Нову геотехнологію і її переваги покажемо на прикладі гіпотетичного некондиційного родовища вугілля невеликих розмірів, непридатного для шахтного видобутку (при збільшенні розмірів ділянки і відповідно – кількості вугілля собівартість газу буде лише знижуватись).

Нехай це родовище залягає на глибині 200–250 м і має сумарну потужність вугільного пласта $\approx 2,5$ – $2,8$ м. Приблизно в таких геологічних умовах залягає більшість некондиційних вугільних пластів як Львівсько-Волинського кам'яновугільного, так і Дніпровського буровугільного басейнів (Козацьке, Бандурівське, Новомиргородське, Морівське та ін.), непридатних для шахтного видобутку.

Площу покладу вугілля прирівнюємо до площі квадрата зі сторонами 600×600 м. Загальний об'єм запасів вугілля на цій ділянці рівний $2,8 \cdot (600 \times 600) \approx 0,9 \cdot 10^6$ м³. Беручи до уваги, що густина сухого вугілля дорівнює $\approx 1,6$ т/м³, геологічні запаси вугілля будуть становити $\approx 0,9 \cdot 10^6 \times 1,6 \approx 1,44$ млн т. При зольності власне вугілля $\approx 15\%$ запаси органічної маси будуть $G_{\text{пал}} = 1,44 \cdot 0,85 \approx 1,25$ млн т.

Для заданої сітки свердловин (на 4 нагнітальних свердловини у центрі – 4 видобувних по сторонах квадрата) приймаємо коефіцієнт охоплення пласта процесом газифікації $\approx 0,8$. Отже, ділянка вміщує $G_{\text{пром}} = 1,25 \times 0,8 \approx 1,0$ млн т промислових запасів горючої вугільної речовини. Як показують проведені нами експерименти (розділ 4) при газифікації вугілля водяною парою вихід генераторного газу складає приблизно $2,6 \div 2,8$ м³ на 1 кг вугілля (2800 м³ на 1 т). Отже із 1,0 млн т можна отримати приблизно $1,0 \cdot 10^6 \times 2800 \approx 2,8$ млрд м³ газу із середньою теплотворністю $\approx 10,0$ МДж/м³.

На такій ділянці необхідно збудувати підприємство виробничою потужністю близько $0,35$ млрд м³ газу на рік. Звідси, повний термін експлуатації родовища становитиме $\approx 2,8 : 0,35 \sim 8$ років. За цей час необхідно амортизувати всі капітальні затрати на будівництво свердловин та інших установок і будівель, а також – частину довготермінового обладнання такого, як теплоізолявані колони труб свердловин, поверхнєве трубне господарство, парогенератори, компресорні і насосні станції, кисневу установку, теплообмінники, газгольдери, частину вартості наземного енергетичного комплексу або газотурбінної ТЕС, системи очистки газу і т. ін., а також покрити всі експлуатаційні видатки і, нарешті, отримати прибуток.

Вибрана нами гіпотетична вугільна ділянка є невеликою і її техніко-економічні показники будуть завжди гіршими від великих ділянок для ПГВ. Так, для порівняння, приведемо запаси вугілля деяких некондиційних родовищ Дніпровського буровугільного басейну: Новомиргородське – $15,5$, Бандурівське – $15,8$, Морівське – $48,0$ млн т. Вибрана нами ділянка складає перші відсотки вищевказаних родовищ. Це вказує на можливість суттєвого покращення

техніко-економічних показників виробництва енергетичного газу методом ПГВ, а також на значні перспективи впровадження вказаної технології на некондиційних родовищах вугілля України.

Кількість свердловин

Покажемо очікувані капітальні витрати на будівництво станції ПГВ з річною продуктивністю 0,35 млрд м³ газу і терміном експлуатації вугільного покладу (ділянки) близько 8 років. Капітальні витрати на буріння і облаштування сітки свердловин на вибраній площадці залежать в основному від глибини буріння і кількості свердловин. Кількість свердловин в свою чергу залежить від способів сполучення вибоїв пари – нагнітальна і видобувна свердловини – по вугільному пласту. Чим більша відстань між ними, тим менша їх кількість і, відповідно, менші капітальні витрати на їх буріння. Одним із способів з'єднання вибоїв свердловин може бути гідророзрив вугільного пласта на віддалі до 100 м і це є зовсім небагато, так як у нафтовій промисловості з'єднують вибої свердловин на такі і більші віддалі 70–90 м через значно міцніший від вугільного нафтовий пласт.

На вибраній площі покладу (600 м x 600 м) чотири нагнітальні свердловини у центрі квадрата (100 м x 100 м) і чотири експлуатаційні свердловини по кутах квадрата охоплюють ділянку площею 1 га. Звідси загальна кількість свердловин діаметром 8" буде становити 193: з них нагнітальних 144 і 49 видобувних глибиною 200 м.

Перед наземною обв'язкою свердловин варто добитися необхідної прийомистості або шляхом гідророзриву або вертикально-похилим бурінням вугільного пласта. У нашому випадку вугільний пласт буде розриватися при тиску близько 3 МПа, а потім тріщину гідророзриву заповнюють, наприклад, крупнозернистим матеріалом.

Процес ПГВ розпочинається із створення каналу газифікації та розпалу вугільного пласта на вибої нагнітальної свердловини з наступним нагнітанням повітря або повітря, збагаченого киснем, і подальшою подачею власне дуттевих реагентів – кисню і перегрітої не нижче 380° С водяної пари.

Витрати дуттєвих реагентів та параметрів процесу доводять до розрахункових значень. Температуру у зоні синтезу підтримують на рівні 900–1100 °С за складом генераторних газів на поверхні, застосовуючи методику, наведену у роботі [409].

У разі зниження розрахункового тиску нагнітання, що свідчить про вигорання вугілля у привибійній зоні свердловини, включаємо подачу сухого подрібленого порошку, негашеного вапна в потік кисню (O_2) у розрахунковій кількості. Вапно перетворюється у пласті у карбонат кальцію за схемою $CaO + CO_2 = CaCO_3$. Принагідно повторимо, що CaO з перегрітою водяною парою не реагує. Нерозчинний кальцит заповнює вигорілі порожнечі вугільного пласта, що не лише запобігає осіданню ґрунту на поверхні землі, але і зберігає стабільний режим у потоці реагентів у зоні підземної реакції. У разі загрози закупорювання проходів реагенту у пласті, що виявляється за зростанням тиску нагнітання, тимчасово припиняють подачу вапна. Потрібно зауважити, що окрім заповнення порожнеч, реакція утворення кальциту є екзотермічною з виділенням тепла $\approx 172,2$ кДж /моль, що сприяє компенсації теплопровідних втрат у пласті і переходу ендотермічної реакції в процесі ПГВ в екзотермічну. Окрім того, вапно взаємодіє у пласті не лише із CO_2 , але і з оксидами сірки SO_2 і SO_3 , утворюючи гіпси ($CaSO_4$). Це очищає продукти газифікації від сірки. Оксиди азоту та пил будуть очищатися із газоподібних продуктів реакції гарячою водою. Таким чином, із видобувної свердловини на поверхню виходять практично екологічно чисті генераторні газ.

Техніко-економічна оцінка підприємства

На основі отриманих у підрозділі 5.2 розрахункових параметрів (таблиця 5.1) визначаються основні виробничо-технічні показники процесу, а саме:

- загальна кількість сухого газу;
- кількість кисню або повітря необхідного для нагріву вугільного пласта;
- кількість водяної пари (води), яка витрачається на утворення генераторного газу;

– кількість негашеного вапна, необхідного для бутування вигазованого простору вугільного пласта.

Нагадаємо, що для розрахунку був взятий вугільний пласт зольністю 15 %, який містить $\approx 1,0$ млн т промислових запасів горючої вугільної речовини, при коефіцієнті охоплення пласта процесом ПГВ $\approx 0,8$.

Виробничо-технічні показники процесу

Загальна кількість сухого газу (\overline{N}_{CF}) визначається з відношення (розрахункові дані зведені в таблиці 7.3)

$$\overline{N}_{CF} = \overline{N} \cdot (1 - v_{H_2O}). \quad (7.7)$$

Питомий об'єм сухого газу, отриманого із однієї тонни виробленого вугілля, і виражений в м³/т буде

$$V_0 = \frac{1600 \cdot \overline{N}_{CF}}{N_C + N_Y} \quad (7.8)$$

Питома витрата води (водяної пари) в т/т обчислюється за формулою

$$G_{H_2O} = \frac{2,4}{N_C + N_Y} \quad (7.9)$$

Питома витрата кисню в м³/т розраховується з виразу

$$G_{O_2} = \frac{1600 \cdot N_X}{N_C + N_Y} \quad (7.10)$$

Питома витрата вапна CaO (т/т) дорівнює

$$G_{CaO} = \frac{3,733}{N_C + N_Y} \quad (7.11)$$

Загальна кількість вуглецю у продуктах процесу газифікації дорівнює

$$N_C = \overline{N} \cdot (v_{CH_4} + v_{CO_2} + v_{CO}) \quad (7.12)$$

Ці показники для прийнятої нами раніше у розділі 5.2.2 розрахункової температури 1150 К наведені в таблиці 7.3 для тисків у межах від 0,1 до 20 МПа.

Теплоту згоряння сухого синтезованого газу вираховуємо за формулою

$$W = \frac{\sum v_i \cdot \Delta W_i}{1 - v_{H_2O}} \quad (7.13)$$

де ΔW_i – теплотворність компонента i газу; v_i – рівноважна мольна частка компонента i в газовій фазі.

Тоді питома теплотворність газу W_0 на 1 т буде $W_0 = W \cdot V_0$.

Економічні показники підприємства

На основі розрахованих виробничо-технічних показників підземного отримання горючого газу (таблиця 7.3) проведемо економічну оцінку станції ПГВ.

Нагадаємо, що взятий до розрахунку об'єкт – некондиційний вугільний пласт вміщує $\approx 1,0$ млн т промислових запасів вуглецю, із яких (таблиця 7.3.) теоретично можна отримати $1,0 \times 2272 \approx 2,27$ млрд m^3 газу з вибраною нами розрахунковою теплотворністю $11,673$ МДж/ m^3 (при тиску $0,1$ МПа) , або з врахуванням піролізного газу, а це $\approx 10-12$ % від кількості синтезованого газу, сумарна кількість цільового газу становитиме $2,27 + 1,0 \times 2,27 \times 0,12 \approx 2,57$ млрд m^3 . В реальних умовах теплота згоряння газу буде на $10-15\%$ нижчою від теоретичної, тобто приймаємо, що в середньому вона буде становити ≈ 10 МДж/ m^3 .

У взятих до розрахунку термодинамічних параметрах (температура – 1150 К, тиск – $0,1$ МПа) процес підземної газифікації некондиційного вугілля буде характеризуватися технологічними даними, наведеними у таблиці 7.4.

Загальні показники процесу за час експлуатації ділянки:

– загальний видобуток газу теплотворністю $\approx 10,0$ МДж/ m^3 становить $1,0 \times 2272 = 2,27$ млрд m^3 або з врахуванням газу піролізу вугілля ($\approx 10\% \div 12\%$, $1,0 \times 340 \approx 0,3$ млрд m^3) буде становити $2,57$ млрд m^3 .

– загальна теплота згоряння газу $2,57 \times 10,0 = 25,7 \cdot 10^9$ МДж

– загальні витрати води $0,731 \times 1,0 = 0,731$ млн т

– загальні витрати кисню $474,9 \times 1,0 = 474,9$ млн m^3

– загальні витрати вапна $0,54 \times 1,0 = 0,54$ млн т.

Таблиця 7.3 – Розрахункові виробничо-технічні показники процесу підземної газифікації вугілля з додаванням водяної пари, кисню і вапна при температурі синтезу 1150 К

№ п/п	Тиск P, МПа	Число молів сухого газу \bar{N}_{cr} , г-моль	Число молів вуглецю в продуктах газифікації N_C+N_U , г-моль	Теплота згоряння синтезованого газу W, МДж/м ³	Питомі показники на 1 тону прогазифікованого вугілля				
					Об'єм сухого газу V_0 , м ³ /т	Теплота згоряння газу $W_0 \cdot 10^3$, МДж/т	Витрата води (пари) G_{H_2O} , т/т	Витрата кисню G_{O_2} , м ³ /т	Витрата вапна G_{CaO} , т/т
1	0,1	4,665	3,285	11,673	2272	26,52	0,731	474,9	0,540
2	1,5	3,149	2,081	11,740	2220	26,09	1,153	431,2	0,540
3	4,0	2,264	1,754	12,528	2067	25,89	1,369	386,5	0,540
4	8,0	1,939	1,605	13,349	1934	25,81	1,496	351,0	0,540
5	12,0	1,794	1,547	13,848	1857	25,71	1,552	334,8	0,540
6	20,0	1,646	1,490	14,456	1768	25,56	1,610	317,2	0,540

Таблиця 7.4 – Технологічні показники процесу ПГВ

№ п/п	Назва показника	Показник на 1 тону вугілля	Загальні показники процесу ПГВ за час експлуатації станції (8 років)
1	Витрата води (без врахування поверненої води)	0,731 т/т	0,731 млн т
2	Витрати повітря (кисню)	2375 м ³ /т (474,9 м ³ /т)	474,9 млн м ³
3	Витрати вапна	0,54 т/т	0,54 млн т
4	Видобуток цільового газу	2570 м ³ /т	2,57 млрд м ³
5	Теплота згоряння цільового газу	10,0 МДж/м ³ × 2570 м ³ /т = 25,7 · 10 ³ МДж/т	25,7 · 10 ⁹ МДж
6	Теплота згоряння газу в еквіваленті природного газу (31,8 МДж/м ³)	8,1 · 10 ³ МДж/т	802,6 · 10 ⁶ МДж

Фактичні витрати води визначаються як різниця між прямою витратою і поверненням води. При вибраних нами параметрах повернення води буде незначним – 30–40 кг води на тону вугілля, що становитиме 4–5 % від закачаної води, чим можна знехтувати. Варто також відзначити, що, наприклад, для вугільних пластів Дніпровського буровугільного басейну фактичні витрати води будуть значно меншими через їх сильну обводненість.

Статті витрат (у цінах 2018 р.)

Поточні експлуатаційні видатки. Вартість буріння і вартість облаштування свердловин. При глибині 200 м свердловин діаметром 8" та середній вартості одного метра проходки близько 1350 грн загальні витрати на буріння 193 свердловин складуть $193 \times 1350 \times 200 = 52,2$ млн грн. Вартість однієї обсадної колони при ціні за 1 м труби (8") ≈ 1800 грн буде $1800 \times 200 = 360$ тис. грн. Тоді загальна вартість обсадних труб на площадці становитиме $193 \times 360 \times 10^4 = 69,48$ млн грн.

У нафтовій промисловості при вторинних методах видобутку нафти шляхом нагнітання водяної пари у нафтовий пласт собівартість закачування пари становить приблизно 60 грн на тону, тобто закачування водяної пари, необхідної для газифікації 1,0 млн т вугілля (при загальній витраті води 0,731 млн т), обійдеться у $0,731 \times 60 \approx 43,9$ млн грн.

У разі власної установки розділення повітря (вартість установки компанії «Діоксид» від 1,6 до 30 млн грн при потужності від 500 до 1000 м³/год відповідно) вартість кисневого заводу становитиме 145,5 млн грн, а разом з експлуатаційними видатками на закачування кисню у свердловини (≈ 60 грн за 1000м³ $\times 474,9 = 32,4$ млн грн) 177,9 млн грн.

У випадку періодичної подачі компресором повітря (10000 м³/год.) для нагрівання підземної реакційної зони вугільного пласта вартість буде становити ≈ 24 млн грн (з досвіду роботи компресорної установки (типу 900–31–Н).

Вартість вапна найнижчого гатунку становить 570 грн/т, вартість усього вапна становитиме $0,54$ млн т $\times 570$ грн / т $\approx 307,8$ млн грн. Закачування вапна в пласт оцінюється біля 60 грн / т і обійдеться у $0,54$ млн т $\times 60$ грн / т = 32,4 млн грн.

Відбір продукції (газу ПГВ) оцінюємо у 24,0 млн грн. Вартість будь-якої технічної води для ПГВ приймаємо $\approx 9,0$ грн / т, що загалом складе

$$0,73 \text{ млн т} \times 9,0 \text{ грн / т} \approx 6,57 \text{ млн грн.}$$

Таким чином, загальні поточні або експлуатаційні видатки підприємства з ПГВ за час експлуатації будуть становити $\approx 888,9$ млн грн. (таблиця 7.5).

У поточні видатки закладено і фонд зарплати обслуговуючого персоналу і вартість електроенергії для насосів і компресорів.

Отже, загальні експлуатаційні витрати підприємства з виробництва 2,57 млрд м³ газу середньої теплотворності 10,0 МДж / м³ за 8 років експлуатації родовища становитимуть $\approx 888,9$ млн грн.

Капітальні вкладення.

Підприємство ПГВ містить в собі багато капітальних об'єктів і споруд, вартість яких можна оцінити у досить грубому наближенні (точна оцінка – завдання проєктантів), а саме (в млн грн):

Так, вартість парогенератора продуктивністю 42,0 т / год. на тиск до 12,0 МПа і температуру до 550° С (тип Е–42–140 ГМН) приймемо $\approx 26,1$ млн грн.

Капітальні вкладення у станцію ПГВ представлені у таблиці 7.6.

Таблиця 7.5 – Поточні (експлуатаційні) видатки ПГВ

№ п/п	Статті витрат	Видатки за час експлуатації станції ПГВ, млрд грн
1.	Буріння	52,2
2.	Обсадні труби діаметром 8"	69,48
3.	Гідророзрив (збійка свердловин)	24
4.	Вартість води	6,57
5.	Вартість утворення пари та її закачування у пласт	65,79
6.	Трудові видатки і постачання, матеріали	22,5
7.	Поточний ремонт і матеріали	16,5
8.	Вартість технічного кисню	145,5
9.	Видатки на закачування кисню у пласт	32,4
10.	Вартість періодичної подачі повітря у пласт	24
11.	Вартість вапна	307,8
12.	Вартість періодичного закачування вапна у пласт	32,4
13.	Вартість відбору газу ПГВ	24
14.	Вартість електроенергії для насосів, компресорів, тощо	27,3
15.	Видатки, пов'язані з капіталовкладеннями, амортизація, тощо	38,4
	Всього поточних видатків:	888,9

Отже капітальні видатки на облаштування підприємства складатимуть $\approx 672,62$ млн грн.

Таким чином, загальна вартість підприємства ПГВ становитиме:

$$888,9 + 672,6 = 1561,5 \text{ млн грн.}$$

Собівартість отриманої продукції (газу та електроенергії)

Попередня собівартість 1000 м^3 підземного горючого газу з теплою згорання $10,0 \text{ МДж/м}^3$ без врахування коштів від реалізації кам'яновугільної смоли, що неминуче утворюється у процесі ПГВ, та газоподібного азоту, що отримується як побічний продукт при виробництві технічного кисню, буде дорівнювати: $1561,5 \text{ млн грн} : 2,57 \text{ млрд м}^3 \approx 607,5 \text{ грн за } 1000 \text{ м}^3$.

Таблиця 7.6 – Капітальні вкладення у ПГВ

№ п/п	Стаття видатків	Сума видатків, млн грн
1.	Підготовка ділянки, будівельні роботи	15,6
2.	Ліцензія на розробку родовищ	9
3.	Адміністративний корпус	49,5
4.	Складські приміщення, цехи, станки	72
5.	Автомобілі, трактори, бузьдозери	31,5
6.	Компресорна станція	31,8
7.	Водонапірна вежа	20,1
8.	Парогенератор	26,1
9.	Плата за розробку надр, екологічний збір	24
10.	Наземні трубопроводи (технологічні і магістральні), запірні арматури, тощо	75,0
11.	Очисні споруди, газгольдери, теплообмінники	55,5
12.	Ємності для зберігання вапна	3,0
13.	Електропідстанція та інше	45
14.	Контрольно-вимірювальні прилади	13,5
15.	Дороги, під'їзні шляхи, естакади, тощо	36
16.	Поточні видатки	12
17.	Технологічні та адміністративні видатки	24
18.	Непередбачені видатки	75
19.	Групові видатки	54
	Всього капітальних видатків:	672,6

У метановому еквіваленті собівартість отриманого газу (10,0 МДж/м³), який прирівнюємо до природного (31,8 МДж/м³) буде:

$$1561,5 \text{ млн грн} : (2,57 \times 10,0 / 31,8) \approx 1932,0 \text{ грн за } 1000 \text{ м}^3.$$

Із врахуванням рентабельності 30% приблизна ціна без урахування компресії та транспортування, експлуатації трубопроводів тощо, за якою може продаватися газ ПГВ, у еквіваленті до природного, буде не менше $1932,0 \times 1,3 = 2511,6$ грн за 1000 м³.

Зниження собівартості горючого газу можна досягнути шляхом:

- зменшення кількості нагнітальних свердловин (замість чотирьох у центрі на одну);
- продажу горючого конденсату (смоли);
- відмова від подачі оксиду кальцію у випадку газифікації малопотужних пластів, що нівелює вплив на довкілля;
- реалізації азоту з кисневої установки.

Зауважимо, що газ ПГВ можна поставляти споживачам під пластовим тиском $\approx 0,4$ МПа (без підкачки компресорами) на віддаль 25–30 км.

Собівартість отриманої енергії з газу ПГВ

У випадку, коли споживач підземного газу знаходиться на віддалі більше 30 км від станції ПГВ, варто виробляти електроенергію на місці отримання горючого газу. Нагадаємо, що в рік гіпотетична станція ПГВ вироблятиме близько $2,57 : 7,5 = 0,35$ млрд м^3 газу з середньою теплотою згорання $\approx 10,0$ МДж/ м^3 . За одну годину кількість отриманого газу буде $0,35 \cdot 10^9 / (24 \cdot 365) \approx 40 \cdot 10^3 \text{ м}^3$. При спалюванні такої кількості газу отримуємо $40 \cdot 10^3 \text{ м}^3 \cdot 10 \text{ МДж/м}^3 = 0,40 \cdot 10^{12}$ Дж тепла. При коефіцієнті корисної дії (ККД) турбіни, яка перетворює теплову енергію в електричну, рівному у середньому 0,5 (ККД у простому циклі 0,32, а в когенераційному – 0,8 і більше) отримуємо електроенергії

$$0,40 \cdot 10^{12} \times 0,5 / 3600 \approx 0,0591 \cdot 10^9 \text{ Вт/год.} = 0,059 \text{ ГВт/год.}$$

При собівартості газу 607,5 грн за 1000 м^3 вартість $40 \cdot 10^3 \text{ м}^3$ газу, отриманого на станції ПГВ за одну годину, становитиме

$$607,5 / 1000 \times 40 \cdot 10^3 = 24300 \text{ грн за } 1000 \text{ м}^3.$$

Якщо врахувати, що згідно з твердженнями авторів [448, 484] у структурі витрат (у нашому випадку 1561,5 млн грн), які необхідні для спорудження підприємства ПГВ, приблизно 60% від загальної вартості складає вартість наземного енергетичного комплексу, тоді загальна вартість підприємства ПГВ з наземною енергетичною установкою з врахуванням ≈ 250 млн грн вартості газотурбінної електростанції (наприклад, виробництва ВАТ “Мотор Січ”) буде $\approx 936,9 + 250 = 1186,9$ млн грн.

Видатки на її роботу за 1 год будуть $1186,9 \cdot 10^6 / (24 \times 365 \times 8 \text{ років}) \approx 20868$ грн.

Тоді собівартість електроенергії, що вироблятиметься, буде рівна близько $(24300 + 20868) / 0,059 \text{ ГВт} \cdot 10^4 = 63,8$ коп. за 1 кВт*год.

Щодо терміну окупності підприємства, то він залежатиме від відпускної ціни цільових продуктів (газ, електроенергія, смола, азот) і орієнтовно

становитиме ~ 4,5 роки. При її визначенні варто орієнтуватися на ціни світового ринку.

Запропонований процес підземної газифікації торкається забалансових (некондиційних) запасів вугільних родовищ, які непридатні для шахтного видобутку. Тому вилучення енергії з таких родовищ шляхом ПГВ буде доцільним і корисним для енергетики держави. Зауважимо також, що розрахунок ТЕО проводився для родовища із незначними запасами вугілля, при більших запасах вугілля собівартість отриманого горючого газу буде нижчою завдяки включення у роботу станції ПГВ інших вугільних площ на тому ж обладнанні. Нові капітальні видатки будуть потрачені лише на будівництво сітки свердловин на новій площадці.

Техніко-економічна оцінка процесу ПГВ згідно запропонованої схеми підтвердила економічну доцільність цієї технології. Газифікація 1,0 млн т вугілля з досліджуваної ділянки забезпечить отримання майже 2,6 млрд м³ газу з теплотою згорання близько 10,0 МДж/м³.

З метою вдосконалення технології ПГВ та застосування її в конкретних геологічних умовах пропонується підготувати і провести комплекс натурних робіт з моделювання процесів ПГВ різними способами, наприклад, на дослідному Сокальському полігоні ЛВБ з відомими гірничо-геологічними умовами. Враховуючи, що мова йде про конкурентоздатність газу, отриманого методом ПГВ, відносно нафти і газу, особливу увагу необхідно приділити розробці процесу ПГВ, яка забезпечила би доведення технології ПГВ до стадії промислового виробництва висококалорійного газоподібного палива. Розвиток ПГВ дозволить перевести нафту і природний газ з енергоносіїв у категорію сировини для хімічного виробництва, а нафто-газопроводи та розподільні системи, що вивільняться при цьому, в окремих районах можна буде використати для транспортування споживачам синтезованого газу, отриманого з вугілля в процесі підземної газифікації.

Висновки до розділу 7

1. Проведений аналіз екологічних ризиків при застосуванні технології підземної газифікації вугілля показав, що, у порівнянні з шахтним методом видобування вугілля, ризики забруднення родючого шару ґрунту – мінімальні, поверхневих і підземних вод та атмосферного повітря – незначні.

2. На основі комплексу гірничо-геологічних і хіміко-технологічних критеріїв вибору вугільних пластів для застосування технології підземної газифікації досліджено вугільні басейни України. Показано, що потенціал покладів вугілля, придатного для підземної газифікації в Україні перевищує 2,5 млрд т.

3. Проведено техніко-економічну оцінку вартісних показників отримання горючих продуктів методом підземної газифікації вугілля. Встановлено, що оціночна собівартість генераторного газу в еквіваленті до природного газу становить 1932,0 грн за 1000 м³, а виробленої електроенергії – 0,638 грн за 1 кВт·год.

Таким чином, у цьому розділі досліджено екологічні та економічні аспекти впровадження підземної газифікації некондиційних вугільних пластів та обґрунтовано конкурентоспроможність підземної газифікації для промислового використання.

Основні наукові результати розділу опубліковані автором у роботах [114, 118, 129, 131, 165, 211, 212, 236, 255, 295, 362, 395, 409].

ВИСНОВКИ

На підставі представлених у дисертації комплексних досліджень та отриманих результатів можна зробити такі висновки.

1. Вперше проведено аналіз цілей сталого розвитку України у сфері енергетики, управління ресурсами та змін навколишнього природного середовища і встановлено, що підвищення рівня екологічної безпеки є необхідною складовою енергетичної трансформації країни. Відзначено важливість підсилення та поглиблення трансформаційних процесів сталого розвитку в економічному, соціальному та екологічному напрямках. Встановлено, що внутрішні чинники погіршення стану навколишнього середовища в Україні переважно пов'язані з гірничо-видобувною діяльністю та енергетикою – шахтним видобуванням вугілля, його збагаченням та використанням.

2. Вперше систематизовано та досліджено екологічні ризики та вплив на довкілля вугільних техногенних об'єктів на прикладі Червоноградського гірничопромислового району Львівської області та виявлено, що найбільший негативний вплив на довкілля спричиняють емісія шахтного метану, відвали шахтної породи – терикони та відходи вуглезбагачення;

3. Проведено аналіз структури споживання первинних енергетичних ресурсів у світі показав, що на протязі останніх десятиліть частка вугілля стабільно становить 25-30% і не виявляє тенденції до зменшення. Аналогічні закономірності спостерігаються і в Україні. Однак, через погіршення стану природного середовища у світі і в Україні виникає потреба підвищення рівня екологічної безпеки при використанні вуглецевмісних ресурсів та екологічної модернізації способів їх перероблення.

Показано, що запаси некондиційної вуглецевмісної сировини в Україні співмірні запасам кондиційного вуглецевмісного палива та можуть бути залучені до паливного балансу країни. На основі аналізу способів термохімічного перероблення доведено, що процеси газифікації, які дозволяють переробляти різноманітні некондиційні паливні ресурси у наземних та

підземних умовах є найбільш придатними для підвищення рівня екологічної безпеки та екологічної модернізації вугільної галузі країни.

4. Розвинуто теоретичні засади термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини на основі моделювання процесів перетворення речовин у багатоконпонентних системах та обґрунтовано вибір оптимальних термобаричних умов для екологічної газифікації палива.

Встановлено, що серед реагентів, придатних для газифікації вуглецевмісної сировини у промислових масштабах саме водно-кисневий реагент у порівнянні з повітряним і кисневим має найкращі перспективи. Показано, що для такого реагенту з однаковим вмістом складових у мольному співвідношенні витрати кисню на тону умовного палива кінцевої продукції майже на порядок менші, ніж повітря, а вихід горючого газу на порядок більший.

Методами молекулярної динаміки встановлено, що зі зростанням вмісту хлориду натрію підвищуються швидкості взаємодії вуглецевого кластера з киснем, водночас введення солей фосфату та борату зменшує цю швидкість. Обчисленнями з використанням сучасних програмних комплексів виявлено, що молекулярно-динамічне моделювання дозволяє отримувати задовільні результати при дослідженні кінетики процесу сумісного окиснення вугілля і метану. Це дає змогу прогнозувати напрямки і швидкості хімічних реакцій та їх екологічний вплив на довкілля, а кластерна модель забезпечує прогнозування фізико-хімічних процесів та умови оптимізації важливих хімічних реакцій окиснення вугілля та метану.

5. На підставі розроблених теоретичних засад термохімічної переробки вуглецевмісної сировини і розрахунку параметрів процесів трансформації індивідуальних хімічних сполук створено лабораторну установку, на якій проведено експериментальні дослідження процесу газифікації високозольного сапропелітового вугілля та карпатських менілітових сланців при використанні різноманітних реагентів.

Експериментальне дослідження процесу газифікації сапропелітового вугілля Львівсько-Волинського вугільного басейну показало, що високозольне сапропелітове вугілля може використовуватися як сировина для термохімічної переробки у підземних і наземних умовах.

Експериментальні дослідження процесу газифікації карпатських менілітових сланців показали, що трансформація їх органічної складової у газоподібні продукти відбувається нестабільно, у неповному обсязі із затуханням, у зв'язку з чим газифікація карпатських менілітових сланців не може бути рекомендована для промислового використання.

6. Розроблено низку нових екологічних способів та пристроїв для термохімічного перероблення некондиційної вуглецевмісної сировини, зокрема відходів вуглевидобування і вуглезбагачення, некондиційних вугільних пластів та метану вугільних шахт і родовищ. Розроблені способи та пристрої захищено патентами України (2 деклараційних патенти на винахід, 12 патентів на корисну модель).

7. Проведено теоретичний аналіз способів екстракції лігнітів, вугілля різної стадії метаморфізму, карпатських менілітових сланців і вугільних пеків з застосування у процесах органічних та неорганічних розчинників. Показано, що методи екстракції та деполімеризації некондиційної вуглецевмісної сировини можуть бути покладені в основу нових екологічних технологій продукуванням екстракту з подальшим отриманням синтетичного рідкого палива.

8. Досліджено екологічні та економічні аспекти впровадження підземної газифікації некондиційних вугільних пластів та обґрунтовано конкурентоспроможність підземної газифікації для промислового використання.

Загалом, в дисертаційній роботі вперше обґрунтовано та розвинуто наукові засади підвищення екологічної безпеки при термохімічному переробленні некондиційної вуглецевмісної сировини у контексті цілей сталого розвитку України та змін навколишнього середовища.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Abboud J. L. M., Notario R. Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents. *Pure Appl. Chem.* 1999. V. 71. № 4. P. 645-718.
2. Ahmaruzzaman M., Sharma D. Non-isothermal kinetic studies on co-processing of vacuum residue, plastics, coal and petrocrop. *J. Anal. and Appl. Pyrol.* 2005. V. 73. No 2. P.263–275.
3. Arayo P., Badilla-Ohlbaum R., Draguett S. Study of the treatment of subbituminous coals by NaOH-solutions. *Erdöl und Kohle.* 1982. Bd.35. H.5. S. 264.
4. Bodlle W. W., Schora F. C. Coal gasification technology overview *Adv. Coal Util. Technol. Symp. Pap.*, Louisville, Ky, Vai 14–18. 1979. Chicago. 1979. P. 11–34.
5. Bryk D., Makitra R., Kalmuk (Bryk) S. Dependence between extragents properties and the yild of extract from coal // *Abstracts os the 7th European coal conference* (Lviv, august 26–29, 2008). P. 20–21.
6. Coal to Liquids. *Chem. Eng.* 2005. Vol. 112. N 5. P. 15–16; *РЖХум.* 2006. 10П50.
7. Colin G. Steinkohlenteerchemie. Bedeutung, Produkte und Verfahren. *Erdöl und Kohle.* 1985. Bd. 38, N 11. S. 489–496.
8. Computational study of the process of polymer swelling in organic solvents / Makitra R. et al. *J. Phys. Organic Chem.* 2005. Vol. 18. № 5. P. 825–832.
9. Dorland D., Stiller H., Mintz E. Effect of sulfur on coal treatment in aqueous sodium hydroxide. *Fuel Process. Technol.* 1992. Vol. 30. N. 2. P. 195–199.
10. Dreizer R. M., Gross E. K. *Density Functional Theory.* Berlin: Sringer, 1990. 312 p.
11. Dryden I. Y. Action of solvents on coals at lower temperatures 1-A qualitative survey of the effects of liquids upon bright coals of low rank. *Fuel.* 1951. V. 3. P. 39–42.
12. Duncan W. Oil: an interlude in a century of coal. *Chem. and Ind.* 1981. № 9.

C. 311–316.

13. Energy balance sheets 2017 data – 2019 edition. <https://doi.org/10.2785/10223>. (дата звернення 16.02.2020).
14. Etalaction of Solvents on coal at low temperatures. I. Low-rann coals / Van Bodegom B., Van Vin Y.R.A., Van Kessel G.M.M., et al. *Fuel*. 1984. Vol. 63. N 3. P. 346–354.
15. Extractions and reactions of coals below 100⁰C / Mayo F. R., Pavelka L. A., Himschon A. S., Zevely J. S. *Fuel*. 1988. Vol. 8. No. 3. P. 612–618.
16. Flory P. J., Rehner J. Statistical Mechanics of Cross-linned polimer Networks. *J. Chem. Phys.* 1943. Vol. 11. P. 512–521.
17. Fuchs W., Bielack S. Beitrag zur Kinetik und zum Mechanismus der Reautionen zurisches Sauerstoff und Kohlenstoff und ihre Bedeutung für doe Schnellvergasung. *Erdöl und Kohle, Erdgas. Petrochemie*. 1961. Bd. 14, H. 1. S. 18–24; H. 2. S. 101–103.
18. GAMESS [програмний пакет для квантово-хімічних розрахунків]. URL: <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>.
19. General atomic and molecular electronic structure system / M. S. Schidt, K.K. Baldrige, J.A. Boats et al. *J. Comut. Chemistry*. 1993. 14, No 11. P.1347–1363.
20. Generalization of data concerning to the coal swelling of organic solvents and their extraction using the linear multiparametric equations / L.I.Bazylyak, D.V.Bryk, R.G.Makitra, R.Ye.Prystasky, G.E.Zaikov. *Organic and Phisical chemistry Using Chemical Kinetics* / Eds Medvedevskikh Y.G., Valente A., Howell R.A., Zaikov G.E. NY. 2007. ch. 3. P. 182–196.
21. Green, T.K., Kovac, J. and Larsen, J.W., A Rapid and Convenient Method for Measuring the Swelling of Coals by Solvents. *Fuel*. 1984. V. 63. № 7. P. 935-938.
22. Groggins P. H. Procesy jednostkowe w syntezie organicznei. Warszawa: Wyd. Naukowo-tech., 1966. S. 606-609.
23. Halleux A., Tschamler H. Extraction Experiments on Coal with Varios Pyridine Bases. *Fuel*. 1959. V. 36. N 3. P. 291–294.
24. Heredy L. A., Neuworth M. B. Low temperature depolymerization of

bituminous coal. *Fuel*. 1962. Vol. 41. №3. P. 221-231.

25. Humenick M. J., Mattax C. F. Characterization of condensates produced during underground coal gasification. *Underground coal gasification in sit*. 1982. V. 6. № 1. P. 1-27.

26. Jessenberger J., Diehl H. Wege zur Kohleveredelung. Teil II. Die Kohleverflüssigung. *Physik in unserer Zeit*. 1984. Bd. 15. Nr. 3. S. 76-83.

27. Jones M.B. Argasinski J.K. Predictors of solvent effectiveness for dissolution of coal preasphaltenes. *Fuel*. 1985. V. 64. № 11. -P.1547-1551.

28. Jonquieres A., Roitand D., Lochon P. Use of empirical polarity parameters to describe polymer-liquid interactions. *J. Appl. Polymer Sci*. 1994. Vol. 54. P. 1673-1684.

29. Juntgen H., Karweil J. Die physikalisch-chemische Eigenschaften von oxydiertes Steinkohlen und ihren Koksen. I. Die Veränderung der Kohleneigenschaften Wahrens der Oxydation. *Erdöl und Kohle, Erdgas. Petrochemie*. 1962. Bd. 15, H. 11. S. 898-906.

30. Kaczmarek K. Technologiczne problemy zgazowania węgla. *Gaz, woda i technika sanitarna*. 1985. 59. # 1. S. 8-11.

31. Kazutoshi I. Studies on the chemical constitution of coals by the methoda of organic chemistry. *Rept. Nat. Res. Inst. Poll. and Resour*. 1978. N. 10. P. 1-125. (РЖХИМ. 1979. № 19П-25).

32. Kershaw J. W. Supercritical Fluids in Coal Processings. *J. of Supercritical Fluids*. 1989. V. 2. № 1. P. 35-45.

33. Kinetic study of the termal decomposition of polypropylene, oil shale, and their mixtures / Gersten J., Fainberg V., Hetsroni G., Shindler Y. *Fuel*. 2000. Vol. 79. No. 13. P. 1679-1686.

34. Kinya S., Inuo S. Characterization and eluation behavior of organically associated minerals in coals during acid treatment and solvent extraction. *Fuel*. 2002. V. 81. N. 11-12. P. 1471-1475.

35. Kirov N. J., O'Shea J.M. and Sergeant G.D. The Determination of Solubility Parameters for Coal. *Fuel*. 1967. V. 46. N 3. P. 415-424.

36. Klotzkin M .P. Solvent treatment of coals. 1. Effect on microporosity at ambient temperatures. *Fuel*. 1985. Vol. 64. –№ 8. P. 1092–1096.
37. Krauß U., Marzilger B., Schilling H. D. Grundlegende theoretische Untersuchungen zur Untertagevergasung. *Erdöl und Kohle*. 1983. Bd. 36. Nr. 6. S. 262–268.
38. Kubicek R. Nektere soucaszne nazory na chemicke vyuziti uhli. *Chem. Prumysl*. 1979. Vol. 29. N. 10. P. 553–560.
39. Kubicka R. Zhodnoceni nizkotepelnych mostecnych dehtu. *Chem. Prum*. 1961. R. 11 (36), № 9. P. 4549–456.
40. Larsen J. W., Lee D. Reaction of coals in hot acidic phenol at constant acid concentration. *Fuel*. 1983. Vol. 62. N. 8. P. 918–923.
41. Lewandowsky H. G. Verbrennung fester und flüssiger Brennstoffe. BWK. 1967. Bd. 19. № 1.
42. Liquefaction Studies of some Indonesian low rank Coals / Artanto Y. et al. *Fuel*. 2000. Vol. 79. № . P. 1333–1340.
43. Makabe M., Fuse S., Ouchi K. Effects of the species of Alkali on the Reaction of alcohol-alkali-coal. *Fuel*. 1978. Vol. 57. № 12. P. 801–802.
44. Marzec A., Kisielow W. Mechanism of swelling and extraction and coal structure. *Fuel*. 1983. Vol. 62. –№ 8. P. 977–979.
45. Marzec A., Sobkowiak M. Chemical Sturcture of Coal and Mechanizm of its Extraction. *Erdöl und Kohle*. 1981. V. 34. N 1. S. 38–40.
46. Masashi I., Minora R. Carbon disulphide-piridine mixture, a new efficient extraction solvent for coal. *Fuel*. 1983. V. 62. N 6. P. 744–766.
47. Molecular dynamics simulation: elementary methods / by J. M. Haile. Wiley. N.Y., 1992. 489 p.
48. Mondragon F. Itoh H., Ouchi K. Solubility increase of coal by alkylation with various alcohols. *Fuel*. 1982. Vol. 61. N. 11. P. 1131–1134.
49. Neumann K. K. Unters uchungen zur Thermodynamik der Kohlevergasung. *Erdöl und Kohle*. 1978. Bd. 31. No. 5. P. 228–233.
50. Nguyen U., Oelert H.H., Siekmann R. Verflüssigung von Steinkohle in wäriger

Phase. II Einflu von Reaktions Temperatur. *Erdöl und Kohle*. 1982. Bd. 35. H. 3. S. 137.

51. Nguyen-Huu U., Oelert H.H., Siekmann R. Verflüssigung von Steinkohle in wäriger Phase. II Einflu von Reaktions Gas und Kohleart. *Erdöl und Kohle*. 1983. Bd. 36. H. 9. S. 425.

52. Önal Y., Akol S. Influence of pretreatment on solvent-swelling and extraction of some Turkish lignites. *Fuel*. 2003. V. 82. № 11. P. 1297–1304.

53. Önal Y., Caylen K. Effects of treatments on the mineral matter and acidic functional group contents of Turkish lignites. *Fuel*. 1995. V. 74. N. 7. P. 972–977.

54. Ouchi K, Imuta K., Yamashita Y. Catalysts for the depolymerization of mature coals. *Fuel*. 1973. V.52. N2. P. 156–157.

55. Ouchi K., Imuta K., Yamashita Y. Catalytic Depolymerization of Coals 1-Depolymerization of Yubari Coal by p-Toluene Sulphonic Acid as Catalyst. *Fuel*. 1965. V. 44. N. 1. P. 29–38.

56. Owen J. Conversion and uses of liquid fuels from coal. *Fuel*. 1981. Vol. 60. N. 9. P. 755–761.

57. Procède de solubilisation de substances organiques contenues dans un ckarbon / Morgan D.L.: Фр. патент 2652355. № 901 1854. 26.09.1990. Опубли. 27.03.1990. (РЖХ. 1991. 24 II 44.)

58. Recommendations for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry using Regression Analysis. *Quant. Struct. Act. Relat.* 1985. V. 4. N 1. P. 29.

59. Reichard C. Solvents and solvent effects in organic chemistry. Wiley-VCH, Verlag, Weinheim, 2003. 630 p.

60. Rieche A. Zur Frage der Oxydation von Aldehyden mit Luftsauerstoff. *Angew. chemie*. 1938. Bd. 51. S. 707–709.

61. Ross D. S. Blessing J. E., Nguen Q. C. Conversion of bituminous coal in CO/H₂O systems: pH dependence. *Erdöl und Kohle*. 1982. Bd. 35. Nr. 2. S. 91.

62. Rubber solvent interactions / Aminabhavi T.M., Harogoppad S.B., Khinnavar R.S., Balangi R.U. *Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1991. Vol. 31. № 4. P. 433–438.

63. Rudnick L.R. Extraction of tarsands or oil with organic sulfoxides or sulfones. [Mobil Oil Corp.]. Патент США N4242195, Опубли. 30.12.80р.
64. Rutkowski A. Paliwa płynne z węgla. *Problemy*. 1975. Nr. 12. S. 6–12.
65. Roy J., Banerjee P., Singh P. N. Action of Dipolar Aprotic Solvents on Coal . *Indian J. Tech.* 1976. V. 14. N 6. P. 298–300.
66. Sanada Y., Honda H. Equilibrium swelling of coals in various solvents. *Fuel*. 1966. Vol. 45. –№ 6. P. 451–456.
67. Sanada Y., Honda H. Solvent extraction of coal. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1962. Vol. 35. № 8. P. 1358–1360.
68. Schull E. Zur Kinetik der Oxydation von Steirkohlen. *Erdöl und Kohle, Erdgas. Petrochemie*. 1964. Bd. 17, H. 12. S. 985–991.
69. Sharma D. K. Depolymerization of coal by phenollation: a review. *Fuel*. 1988. Vol. 67. N. 2. P. 186–190.
70. Sharma D.H., Sakar M.K., Miza Z.B. Coal extracyion Enhancement throught novel Prior alkylolation procedures. *Fuel*. 1985. V. 64. N . P. 449–
71. Shimizu K., Saite I., Kawashima H., Sasani S. Acid catalyzed depolymerization of coals of different rank under mild conditions with HF and superacid HF-BF₃. *Energy and Fuels*. 1999. V. 13. N. 1. P. 197–203.
72. Statistical Review of World Energy 2019 | 68th edition. Электронный ресурс <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf> (дата звернення 10.09.2020)
73. Statistical Review of World Energy 2020. URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>.
74. Statistical review of world energy. URL: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (дата звернення 12.10.2020).
75. Stewart J. J. МОРАС: A semiempirical molecular orbital program // J. Cout. Aided Mol. Des. 1990. Vol. 4, N 1. P. 1–105.

76. Study of the effectiveness of 27 organic solvents in the extraction of coal tar pitches / Maria D. Guillen et al. *Energy & Fuels*. 1991. V. 5. № 1. pp. 188–192.
77. Sue-A-Quan T., Cheng G., Watkinson A.P. Coal gasification in a pressurized spouted bed. *Fuel*. 1995. Vol. 74. No. 2. P. 159–164.
78. Supercritical Gas Extraction of Lignite / Majewski D., Lisichi Z., Rybiński W., Skarzyński M. *Erdol und Kohle*. 1983. Bd. 36. № 10. S. 485.
79. The effect of preswelling and/or pretreatment of some Turkish coals on the supercritical fluid extract yield / Emir H. Şimşek, Ali Karaduman, Sadık Çalışkan, Taner Togrul. *Fuel*. 2002. V. 81. N 4. P. 503-506.
80. The outlook for underground coal gasification / L. A. Schrider et al. *Erdöl und Kohle*. 1976. Bd. 29. Nr. 9. S. 409–415.
81. Utilization of waste polymers through one-stage low-temperature pyrolysis with oilshale / J. Gersten et. al. *Fuel*. 1999. Vol. 78. No 8. P. 987–990.
82. Venner J.G., Diefendorf R.J. Molecular weight determination and distribution in pitches. *Polym. Fibers and Elastomers: symp. 186th Amer. Chem. Soc.* 1983. P. 219–223 (РЖХим. 1987. 5П99).
83. Walters E. A. and Wewerka E. M. An Overview of the Energy Crisis. *J. Chem. Educ.* 1975, Vol. 52, N. 2, P. 282–288.
84. Wilhelm A., Hedden K. A non-isothermal experimental technique to study coal extraction with solvents in liquid and supercritical staff. *Fuel*. 1986. V. 65. № 9. P. 1209–1215.
85. Агроскин А. А. Химия и технология угля. Москва, 1969.
86. Айвазов Б. В., Петров С. М., Хайруллина В. А. Физико-химические константы сероорганических соединений. Москва: Химия, 1964. 279 с.
87. Акопян А. А. Химическая термодинаміка. Москва: Высшая школа, 1963. 526 с.
88. Алкилрезорцины методы получения, свойства и применение / Ю.З. Лилле и др. Москва: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1971. 74 с.
89. Аренс В. Ж. Сквацинная добыча полезных ископаемых (геотехнология). Москва: Недра, 1986. 279 с.

90. Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1960. 371 с
91. Аронов С. Г., Скляр М. Г. Изучение методов химической переработки сапропелитов Львовско-Волынского бассейна: отчет по НИР. Фонд УХИН. Харьков, 1991. 282 с.
92. Афанасенко Л. Я. Жолудов Я. С., Тальнова Г. Н. Исследование газификации засоленных углей. *Физ.-техн. проблемы создания магнетогидродинамических электрических станций*: материалы науч.-техн. совещ. стран членов СЭВ и СФРЮ. ч. 3. Москва: ИВТАН, 1985. С. 103–106.
93. Базаров И. П. Термодинамика. Москва: Высшая школа, 1976. 447 с.
94. Бази даних Головного управління статистики у Львівській області. Енергетика, навколишнє середовище. URL: http://database.ukrcensus.gov.ua/statbank_lviv/Database/24PRYRODA/databasetree_uk.asp. (дата звернення 18.09.2020).
95. Барский В. Д., Власов Г. А., Мадатов А. В. О коллоидной структуре и пептизации углей расплавами пластмасс. *Угলেখимический журнал*. 2005. № 1–2. С.10–15.
96. Безанишвили А. Е., Звягинцев К. Н., Крейкин Е. В. Продукты подземной газификации углей как источник загрязнения окружающей среды. *Химия твердого топлива*. 1992, № 6. С.109-113.
97. Белоконь Н. И. Основные принципы термодинамики. Москва: Недра, 1968. 107 с.
98. Білецький В. Проблеми переробки солоного вугілля. *Праці НТШ*. Т. 10. Хемія і біохемія. 2003. С. 205–227.
99. Бойко П. Г., Пожидаев С. Д., Грицай В.А. Об обогатимости углей Новомосковского месторождения Донбасса по соли путем промывки водой. *Ресурсы твердых горючих ископаемых, их увеличение и комплексное использование в народном хозяйстве*: тез. докл. VII Всесоюз. угольн. совещ. Ростов-на-Дону, 1981. Ч. 1. С. 387–388.
100. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. Москва: Химия, 1966. 529 с.

101. Брик Д. В., Гвоздевич О. В., Кульчицька-Жигайло Л. З. Сапропелітове вугілля Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну як потенційна сировина для вуглехімії. *Новітні проблеми геології: мат. наук.-практ. конф., присвяченої В.П. Макридіну* (Харків, 02-04 квітня 2020 р.). Харків: В-во Іванченка І.С., 2020. С. 84–85.
102. Брик Д. В. Іванців О. Є. Отримання метану з вугільних пластів шляхом їх газифікації водяною парою. *Геотехническая механика*. Київ–Дніпропетровськ, 2000. Вып. 17. С. 91–94.
103. Брик Д. В. Характеристика смоли, отриманої при моделюванні процесу підземної газифікації вугілля. *Углекимический журнал*. 2005. № 5–6. С. 45–49.
104. Брик Д. В., Макітра Р. Г., Брик С. Д. Неенергетичне використання горючих сланців. *Углекимический журнал*. 2006. № 5–6. С. 72–75.
105. Брик Д. В., Гвоздевич О. В., Кульчицька-Жигайло Л. З., Подольський М. Р. Способи переробки вуглевмісних порід вугільних відвалів. *Сучасні проблеми гірничої геології та геоecології: збірник матеріалів міжнародної наукової конференції* (Київ, 10 – 11 грудня 2020 р.). ДУ НЦ ГТГРІ НАН України, 2020. С. 98-101.
106. Брик Д. В., Гвоздевич О. В., Стефаник Ю. В. Утилізація техногенних масивів геотехнологічними методами: деякі способи для отримання енергії. *Екологія і природокористування: зб. наук. пр.* 2003. Вип. 6. С. 116–120.
107. Брик Д. В., Макітра Р. Г., Стефаник Ю. В. Потенціальні джерела екологічної небезпеки у процесі підземної газифікації вугілля. *Чистота довкілля в нашому місті: тези II міжн. конф.*(Трускавець, 25–28 травня 2004 р.). Львів, 2004. С. 139–140.
108. Брик Д. В., Макітра Р. Г., Брик С. Д. Газифікація та зрідження вугілля шлях до подолання нафтової кризи. *Проблеми природокористування, сталого розвитку та техногенної безпеки регіонів: тези доп. III Міжнар. наук.-практ. конф.* (Дніпропетровськ, 3–8 жовтня 2005 р.). Дніпропетровськ, 2005. С. 158–159.
109. Брик Д. В., Макітра Р. Г., Дудок І. В., Пальчикова О. Я. Оптимізація

відбору екстрагентів для карпатських менілітових сланців. *Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат*: тез. доп. Міжнар. конф. (Львів, 26–28 вересня 2006 р.). Львів, 2006. С. 42–43.

110. Брик Д. В., Макітра Р. Г., Дудок І. В., Пальчикова О. Я. Оптимізація підбору екстрагентів для карпатських менілітових “сланців”. *Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат*: тез. доп. Міжнар. конф. (Львів, 26–28 вересня 2006р.). Львів, 2006. С. 42–43.

111. Брик Д. В., Макітра Р. Г., Мідяна Г. Г., Пальчикова О. Я., Семенюк М. В. Ультразвукова екстракція вугілля органічними розчинниками. *Углекимический журнал*. 2013. № 1–2. С. 56–60.

112. Брик Д. В., Макітра Р. Г., Павлюк М. І. Вугілля як сировина енергетики ХХІ століття. *Углекимический журнал*. 2006. № 1–2. С. 44–47.

113. Брик Д. В., Павлюк М. І., Макітра Р. Г. Синтетичне паливо з вугілля перспективний замітник нафти і природного газу. *Углекимический журнал*. 2006. №3–4. С. 3–9.

114. Брик Д. В., Стефаник Ю. В. Вміст мікроелементів в продуктах газифікації сапропелітового вугілля Львівсько-Волинського басейну. *Геол. пол. ископ.* 1999. № 6. С. 147–149.

115. Брик Д. В., Стефаник Ю. В. Газифікація карпатських менілітових сланців на стендовій установці. *Углекимический журнал*. 2010. № 5–6. С. 68–76.

116. Брик Д. В., Стефаник Ю. В., Хоха Ю. В., Любчак О. В. Теоретичні основи розрахунку геотехнологічних процесів вилучення паливно-енергетичних ресурсів з надр Землі. *Углекимический журнал*. 2007. № 3–4. С. 64–70.

117. Брик Д. В. Копилець В. І. Комп’ютерне моделювання сумісного окиснення вугілля і метану. *Углекимический журнал*. 2015. № 2. С. 12–16.

118. Брик Д. В., Гвоздевич О. В., Іванців О. Є., Стефаник Ю. В. Вирішення деяких екологічних проблем Західного регіону України технологічними методами. *Творческое наследие В. И. Вернадского и современность*: сб. тр. Междунар. науч. конф. (Донецк, 10–12 апр. 2001 г.). Донецк, 2001. С. 226–229.

119. Брик Д. В., Гвоздевич О. В., Кульчицька-Жигайло Л. З. Геотехнологія

спалювання вугільних блоків відпрацьованих шахт для отримання теплової енергії. *Углекимический журнал*. 2013. №1–2. С. 73–78.

120. Брик Д. В., Макітра Р. Г., Дудок І. В., Кальмук С. Д. Сланцева смола як потенційна нафтохімічна сировина. *Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат*: тез. доп. Міжнар. конф. (Львів, 26–28 вересня 2006 р.). Львів, 2006. С. 40–41.

121. Брик Д. В., Подольський М. Р., Гвоздевич О. В. Фізико-технічне обґрунтування виробництва синтетичного палива з вугілля (на прикладі Львівсько-Волинського басейну). *Углекимический журнал*. 2014. № 4. С. 69–74.

122. Брик Д. В., Стефаник Ю. В. Умови стаціонарності процесу горіння вуглецевмісного середовища. *Углекимический журнал*. 2009. № 5–6. С. 26–30.

123. Брик Д. В., Стефаник Ю. В. Газифікація некондиційного вугілля Львівсько-Волинського басейну. *Углекимический журнал*. 2010. № 1–2. С. 20–32.

124. Брик Д., Гвоздевич О., Кульчицька-Жигайло Л., Подольський М. Геотехнологічний спосіб підземної газифікації вугілля для почергового отримання метану і синтез-газу. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2017. № 1–2(170–171). С. 27–28.

125. Брик Д., Гвоздевич О., Кульчицька-Жигайло Л., Подольський М. Техногенні вуглевмісні об'єкти Червоноградського гірничопромислового району та деякі технічні рішення їхнього використання. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2019. № 4 (181). С. 45–65.

126. Брик Д., Макітра Р., Кальмук С. Вплив світової енергетичної кризи на перспективи процесу газифікації вугілля. *Праці НТШ. Хемія і геохімія*. Львів, 2008. Т. 21. С. 198–211.

127. Брик Д., Стефаник Ю. Термодинамічний аналіз впливу азотної кислоти на газифікацію вугілля. *Збірник праць НТШ. Хімія* 2005. Т. 15. С. 141–145.

128. Брик Д. В. Некондиційні горючі копалини України та перспективи їх залучення для енергетичних потреб. *Нетрадиційні і поновлювальні джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні*: зб. наук. ст.

VIII Міжн. наук.-практ. конф. (Львів, 2–3 квітня 2015 р.), Львів: ЛВЦНТЕІ, 2015. С. 9–13.

129. Брик Д.В., Гвоздевич О.В. Прогноз технико-экономических показателей процесса подземной газификации угля с применением водокислородного реагента. *Методы извлечения и использования энергетических ресурсов и использования энергетических ресурсов Земли*. Киев: Наук. думка, 1987. С. 33–39.

130. Брик Д.В., Макітра Р.Г. Деякі екологічні аспекти процесу газифікації вугілля. *Екологія і природокористування*: зб. наук. праць. 2004. Вип. 7. С. 117–119.

131. Брик Д. В., Стефаник Ю. В. Геотехнологія отримання синтез-газу ($\text{CO} + \text{H}_2$) та енергетичного газу ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) способом підземної газифікації вугілля. *Углекислотный журнал*. 2007. № 1–2. –С. 49–54.

132. Брик Д. В., Павлюк М. І., Гвоздевич О. В. Геотехнологія дегазації метану вугільних пластів з використанням свердловинних гідромоніторів. *Уголь Украины*. 2010. № 11. С. 42–45.

133. Бриловская М. С. Условия накопления пласта C_1 на территории Петриковского месторождения Западного Донбасса. *Геология и горное дело*. Днепропетровск: ДГИ, 1967. С. 151–152.

134. Брык Д. В., Гвоздевич О. В. К вопросу о моделировании процесса подземной газификации угля. *Геотехнологические проблемы топливно-энергетических ресурсов Украины*: сб. науч. тр. Киев: Наук. думка, 1985. С. 96–101.

135. Брык Д. В., Макитра Р. Г., Пальчикова Е. Я., Пристанский Р. Е. Применение уравнений линейности свободных энергий для процессов набухания и экстракции углей в органических растворителях. *Экстракция органических соединений*: каталог докл. III Междунар. конф. (Воронеж, 17–21 окт. 2005г.). Воронеж, 2005. С. 150.

136. Брык Д. В., Макитра Р. Г., Пальчикова О. Я. Применение метода анализа для обобщения данных по растворимости пеков. *Химия твердого*

топлива. 2006. № 6. С. 26–37.

137. Брык Д. В., Маковский Ю. С. О целесообразности использования водокислородного реагента в процессе подземной газификации углей *Перспективы использования угля и продуктов его переработки в народном хозяйстве*: Тез. I респ. конф. (Донецк, 13–15 мая 1985г.). Донецк, 1985. С. 66–67.

138. Брык Д. В., Гвоздевич О. В. Экспериментальная установка для моделирования процесса подземной газификации твердых топлив. *Материалы III конф. ученых ИГГИ АН УССР*. С. 74-77. Деп. в ВИНТИ № 1962-В86.

139. Брык Д. В., Гвоздевич О. В. Энергосберегающий противопоточный реактор с высокими термобарическими параметрами. *Методы извлечения и использования энергетических ресурсов Земли*. К: Наук. думка, 1987. С. 20–26.

140. Брык Д. В., Иванцов О. Е., Шкарлинский О. Ф. Отходы ЦОФ «Червоноградская» сырье для термической переработки. *Уголь Украины*. 1987. –№ 8. С. 8–9.

141. Брык Д. В. Смола продукт газификации твердых горючих ископаемых как сырье для химической технологии. *Геология и геотехнология энергетических ресурсов Украины*: сб. науч. тр. 1988. С. 121–127.

142. Брык Д. В., Макитра Р. Г., Пальчикова О. Я. Математическое описание процесса экстракции углей растворителями. *Химия твердого топлива*. 2005. № 2. С. 9–15.

143. Брык Д. В., Макитра Р. Г., Пальчикова Е. Я. Экстракция карпатских менилитовых сланцев органическими растворителям. *Журнал прикладной химии*. 2006. Т. 79. Вып. 7. С. 1106–1109.

144. Брык Д. В., Макитра Р. Г., Пальчикова Е. Я. Экстракция углей растворителями в надкритических условиях. *Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологи неорганических и органических веществ*: тез. Докл. XIII Росс. конфер. по экстракции (Москва, 19-24 сент. 2004г.). 2004. С.25–27.

145. Булат А. Ф., Чемерис І. Ф. Техніко-економічні аспекти переробки

низькосортного вугілля та шахтного метану у теплоенергетичних комплексах на базі вуглевидобувних підприємств. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2000. № 4. С. 88–93.

146. Булле Х., Мюллер В. Изменение свойств бурого угля с высоким содержанием солей путем гидротермальной обработки. *Совр. пробл. тепло- и массообмена в хим. технологии*: матер. междунар. школы-семинара. Минск, 1986. Ч. 3. С. 99–107.

147. Бучинська А. В., Гвоздевич О. В., Кульчицька-Жигайло Л. З. Загальні положення оцінки ефективності систем збору низькопотенційного тепла масивів. *Сталий розвиток територій: енергія, вода, відходи, рекультивация*: матер. Міжнар. наук-техн. конф. (Львів-Рудно, 6-8 квітня 2011 р.). Львів: Тріада-плюс, 2011. С. 184–192.

148. В.О. Бараннік. Енергоефективність регіонів України: проблеми оцінки та наявний стан / Інститут стратегічних досліджень, Регіональний філіал у м. Дніпро, 2017. 26 с.

149. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и гиджостей. Москва: Наука, 1972. 702 с.

150. Введенский А. А. Физико-химические константы органических соединений. Ленинград: Госхиздат, 1961. 620 с.

151. Верятин У. Д., Маширев В. П., Рябцев Н. Г. Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник / под ред. А. П. Зефирова. Москва: Атомиздат, 1965. 460 с.

152. Весельман С. Г., Дробышев Л. В. Исследование способов сжигания и использования менилитовых сланцев. Фонды Харьковского ин-та радиоэлектроники, Харьков, 1967. 47 с.

153. Викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря стаціонарними джерелами забруднення у розрахунку на 1 кв.км, т, 2019. Вилучено з: http://database.ukrcensus.gov.ua/statbank_lviv/maps/m24A02.htm. (дата звернення 16.02.2020).

154. Владимиров Ю. В. Анализ перспектив использования на Украине возобновляемых источников энергии. *Нетрадиційні і поновлювальні джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні*: зб. наук. ст. I наук.-практ. конф. (м. Львів, 31.05–01.06. 2001 р.), Львів: ЛВЦНТЕІ, 2001. С. 16–20.
155. Влияние состава газовой среды на совместное ожижение сернистых углей и полиолефинов / А.М. Осипов и др. *Химия твердого топлива*. 2003. № 6. С. 66–70.
156. Влияние термической обработки на реакционные свойства длиннопламенного соленого угля / Бескровная И.Г., Гринь И.Г., Кузнецов В.Б., Тальнова Г. *Химическая технология*. 1987. Вып. 22. С. 17–20.
157. Волотковская Ю. А. Обоснование направления капиталовложений при утилизации террикона с использованием ранга токсичности. *Економічний простір*. 2015. № 100. С. 232–241. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ecpros_2015_100_23 (дата звернення 15.08.2019).
158. Вукалов М. П., Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. Москва: Атомиздат, 1965. 455 с.
159. Вукалович Н. М., Ривкин С. Л. Теплофизические свойства воды и водяного пара. Москва: Энергия, 1971. 142 с.
160. Габинет М. П., Сидорович Я. И. О связи органического и минерального вещества в битуминозных аргиллитах менилитовой свиты Украинских Карпат. *Минералогия осадочных образований*. 1977. № 4. С. 101–104.
161. Гагарин С. Г. Гюльмалиев А. М. Взаимосвязь структуры углерода и реакционной способности доменного кокса. *Кокс и химия*. 2005. № 1. С. 13–18.
162. Газификация соленых углей Донбасса / Ефремов Ю.М., Хоменкова Л.П., Фоменко О.С., Черненко И. *Переработка углей для получения синтетических топлив*: сб. науч. тр. ИГИ. М.: ИОТТ, 1986. 188 с.
163. Газліфт геотермальних шахтних вод / Побережський А. В., Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Кульчицька-Жигайло Л. З., Подольський М. Р.: заявка № а 2020 05719 від 08.09.2020.

164. Гвоздевич О. В. Анализ современного состояния и перспективы энерготехнологической утилизации отходов угольной промышленности. *Геология и геотехнология горючих ископаемых*: сб. научн. тр. Ин-та геол. и геохим. гор. ископ. АН УССР. 1989. С. 32–40.
165. Гвоздевич О. В., Іванців О. Є., Стефанік Ю. В., Брик Д. В. Геотехнологічне використання відвальних масивів для отримання енергії. *Нетрадиційні і поновлювальні джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні*: зб. наук. ст. I Міжн. наук.-практ. конф. (м. Львів, 31.05–01.06. 2001 р.), Львів: ЛьЦНТЕІ, 2001. С. 204–208.
166. Гвоздевич О. В., Стефанік Ю. В., Кульчицька-Жигайло Л. З., Брик Д. В. Паспортизація полігонів ТПВ Львівської області: аналіз енергетичного потенціалу. *Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні*: зб. наук. ст. II Міжн. наук.-практ. конф. (Львів, 19–20 червня 2003 р.). Львів, 2003. С. 91–95.
167. Гвоздевич О. В. Деякі технічні рішення для технології рекультивації Львівського полігону твердих побутових відходів. *Полігони твердих побутових відходів: проектування та експлуатація, вимоги Європейського Союзу, Кіотський протокол*: матер. міжнар. наук-техн. конфер. (Славсько, 16–18 квітня 2008 р.). Львів: Тріада-плюс, 2008. С. 51–66.
168. Гидрогенизация угля в смеси с промышленными резиносодержащими отходами в жидкое топливо / Н. В. Бондаренко и др. *Химия твердого топлива*. 2001. № 1. С. 50–62.
169. Гинзбург А. И., Богданов В. В. К вопросу о природе керогена менилитовых сланцев Карпат. *Химия твердого топлива*. 1968. № 3. С. 35–39.
170. Голицын М. В., Байбакова Т. Н. . Ресурсы горючих сланцев СССР / Современные геологические и геофизические методы поисков разведки месторождений горючих ископаемых. Ленинград, 1979, С. 22–29.
171. Горючие сланцы / под ред. Т.Ф. Йена и Дж.В. Чилинтаряна. Ленинград: Недра, 1980. 261 с.
172. Горючі сланці України: підручник / В.А.Михайлов та ін. Київ: КНТ, 2009.

376 с.

173. Гофтман М. В. Прикладная химия твердого топлива. Москва: Гос. науч.-техн. изд. л-ры по черной и цветн. металлург., 1963. С. 483–536.

174. Гуляков Ю. М., Орлова В. И., Ковбык А. А. Аналитической обзор теоретических основ угольной газификации. *Вопросы химии и хим. техн.* 2002. № 4. С. 101–105.

175. Делягин А. Н. Канторович Б. В. Использование обводненных твердых топлив в виде водо-угольных суспензий. *Теория и технология процессов переработки топлив.* Москва: Недра, 1966. С. 144–154.

176. Дик Э.П., Гвоздева Т. Н. Перспективы добычи и использования углей с повышенным содержанием натрия. *Ресурсы твердых горючих ископаемых, их увеличение и комплексное использование в народном хозяйстве: тез. докл. VII Всесоюз. угольн. совещ. Ростов-на-Дону, 1981. Ч. 1. С. 230–232.*

177. Динамика газообразования при газификации бурогоугольного пласта на опытном газргенераторе Ангренской станции “Подземгаз” / Ю. В. Голубев и др. *Подземная газификация углей.* 1965. № 13. С. 11–17.

178. Добровільний національний огляд щодо Цілей сталого розвитку в Україні URL: <https://me.gov.ua/Documents/Detail?lang=uk-UA&id=a0fc2a99-ada3-4a6d-b65b-cb542c3d5b77&title=DobrovilniiNatsionalniiOgliadSchodoTsileiStalogoRozvitkuVUkraini> (дата звернення 26.09.2020).

179. Досвід країн Євросоюзу з підвищення енергоефективності, енергоаудиту та енергоменеджменту з енергоощадності в економіці країн. URL: <http://energy.esco.agency/rubriki-zhurnala/jenergomenedzhment-v-jenergetike/4764/dosvid-krain-ievrosojuzu-z-pidvishhennja-energoefektivnosti-energoauditu-ta-energomenedzhmentu-z-energooshhadnosti-v-ekonomici-krain> (дата звернення 10.09.2020)

180. Досин Г. Д. Менилитовые сланцы. *Геологическое строение и грючие ископаемые Украинских Карпат.* Москва, 1971. С. 350–356.

181. Дослідження процесу термічної деструкції сапропелітових сланців Львівсько-Волинського басейну з метою отримання рідких та газоподібних вуглеводнів: звіт з НДР / Я.Й.Сидорович та ін. Львів: Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, 1997. 38 с.
182. Егоров В. М. Гончаров А. В. Влияние полимерных добавок на кинетику термической деструкции углей. Исследование свойств и получение смолополиэтиленовых композиций. *Кокс и химия*. 2000. №3. С.40–42.
183. Екологічна безпека вугільних родовищ України /за ред. Г.І. Рудька, О.І. Бондаря. Київ–Чернівці: Букрек, 2016. С. 12–17.
184. Екологічні паспорти регіонів за 2018 рік. URL: <https://menr.gov.ua/news/33529.html> (дата звернення 25.10.2020)
185. Екологічні паспорти регіонів за 2019 рік URL:<https://menr.gov.ua/news/35913.html> (дата звернення 25.10.2020).
186. Енергетика світу та України. Цифри та факти / Г. К. Вороновський та ін. Київ: Українські енциклопедичні знання, 2005. 404 с.
187. Енергетична стратегія України на період до 2035 року. Схвалено розпорядженням Кабінету Міністрів України від 18 серпня 2017 р. № 605-р. URL: <http://mpe.kmu.gov.ua/minugol/control/uk/doccatalog/list?currDir=50358> (дата звернення 26.09.2020).
188. Енергетичний баланс України. Архів. URL: http://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2012/energ/en_bal/arh_2012.htm (дата звернення 12.02.2020)
189. Енергетичні ресурси геологічного середовища України (стан та перспективи): у 2 т. Т1. / за ред. Г. І. Рудька. Чернівці: Букрек, 2014 . 525 с.
190. Енергетичні ресурси геологічного середовища України (стан та перспективи): у 2 т. Т2./ за ред. Г. І. Рудька. Чернівці: Букрек , 2014 . 520 с.
191. Ефимов В. М., Пийк Э. Э. К характеристике сланцев некоторых месторождений. *Химия твердого топлива*. 1967. № 6. С. 65–72.
192. Забигайло В.Е., Храпкин С.Г. Геологическая база угольной промышленности УССР и современные проблемы угольной геологии.

Геология и геохимия горючих ископаемых. 1989. Вып. 72. С. 1–5.

193. Забигаило В. Е., Васючков Ю. Ф., Репка В. В. Физико-химические методы управления состоянием угольно-породного массива. Киев: Наук. думка, 1989. 192 с.

194. Закономірності розподілу метану у кам'яновугільних басейнах України та перспективи його видобутку і використання / Лизун С.О. та ін. *Геологія і геохімія горючих копалин.* 2001. № 2. С. 122–127.

195. Зеленин Е. И. Файнберг В. Р., Чернышов К. Б. Химия и технология сланцевой смолы Ленинград: Химия, 1968. 308 с.

196. Зорина Г. И., Брун-Цеховой А. Р. Современные тенденции развития технологии газификации твердого топлива. *Химия твердого топлива.* 1986. № 3. С. 82–93.

197. Зоря А. Ю. Крейнин Е. В. Может ли быть подземная газификация угольных пластов стать промышленной технологией? *Уголь.* 2009. №2. С. 50–53.

198. Зоря А.Ю., Крейнин Е.В. Газ подземной газификации углей сырье для синтеза углеводородов. *Газовая промышленность.* 2009. № 3. С. 65–66.

199. Иванов В.М., Филлипов Г.А., Шимановский В.В. Об использовании шахтного метана. *Уголь.* 1981. № 6. С. 14–15.

200. Иванова А. В. Геолого-генетические факторы засоления углей Западного Донбасса. *Докл. АН УССР. Сер. Б.* 1983. № 3. С. 12–17.

201. Иванова А. В. Петрографические факторы засоления углей Западного Донбасса. *Докл. АН УССР. Сер. Б.* 1983. № 5. С. 6–9.

202. Иванова А. В., Кривега Т.А. Соленые угли Западного Донбасса. Киев: Наук. думка, 1985. 122 с.

203. Иванова А. В., Зайцева Л. Б. Проблема генезиса соленых углей Западного Донбасса. Киев: Наук. думка, 1982. 55 с.

204. Извлечение метана угольных месторождений с использованием скважинного гидроруба /Д.В. Брык и др. *Геотехническая механика:* межвед.

сб. науч. тр. Днепропетровск, 2000. Вып. 17. С. 95–99.

205. Извлечение метана угольных шахт при помощи скважинного гидровруба / Брык Д.В., Степанчиков А.Е., Стефаник Ю.В., Гвоздевич О.В. *Ресурсный потенциал твердых горючих ископаемых на рубеже XXI столетия: тез. докл. 10 Всерос. угольн. совещ. (Ростов-на-Дону, 27–29 сент. 1999 г.)*. Ростов-на-Дону, 1999. С. 21.

206. Ион Д. С. Мировые энергетические ресурсы. Москва: Недра, 1984. 368 с.

207. Исследование легких фракций смолы водовоздушной газификации сапропелитового угля / Д. В. Брык др. // Деп. ВИНТИ 1987. № 894. В 87. С. 11.

208. Исследование экстракции углей диметилформамидом / Екатеринина Л. Н., Мотовилова Л. В., Долматова А. Г., Андреев А. И. *Переработка угля в жидкое газообразное топливо*. Москва, 1982. С. 142–152.

209. Иванов Є., Яцух О., Лобанська Н. Геохімічне забруднення ґрунтів підприємствами вугільної промисловості (на прикладі шахти «Зарічна»). *Наукові записки Тернопільського національного педагогічного університету імені В. Гнатюка. Серія Географія. Спец. вип. Стале природокористування: підходи, проблеми, перспектива*. Тернопіль: СМП «Тайп». 2010. № 1 (Вип. 27). С. 241–245.

210. Іванців О. Є., Лизун О. С., Кухар З. Я. Геолого-екологічні та соціальні проблеми Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 1999. № 2. С. 20–28.

211. Іванців О. Є., Кухар З. Я., Брик Д. В. Прогноз придатності вугілля Львівсько-Волинського басейну до підземної газифікації. *Наук. вісник НГА України*. 2000. № 3. С. 31–32.

212. Іванців О. Є., Кухар З. Я., Брик Д. В. Нові підходи до перспектив підземної газифікації вугільних родовищ України. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2001. № 2. С. 129–134.

213. Іванців О. Є. Кухар З. Я., Побігун І. М. До проблеми підземної газифікації вугільних родовищ України. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 1995. № 3–4 (92–93). С. 105–108.

214. Інноваційне використання місцевих енергетичних ресурсів: посібник / Уклад.: О. Гвоздевич, М. Подольський, Л. Кульчицька-Жигайло. Львів: Тріада плюс, 2016. 32с.
215. Інтерактивна карта родовищ корисних копалин. Електронний ресурс URL: <http://geoinf.kiev.ua/wp/interaktyvna-karta-rodovyshch-korysnykh-kopalyn.htm> (дата звернення 10.09.2020)
216. Інформаційна довідка про основні показники розвитку галузей паливно-енергетичного комплексу України за грудень та 2019 рік / Міністерство енергетики України.
URL: http://mpe.kmu.gov.ua/minugol/control/uk/publish/article?art_id=245436840&cat_id=35081 (дата звернення 25.04.2020).
217. К вопросу о генезисе углей с повышенным содержанием натрия / Егоров А. И., Егорова М. Н., Кизильштейн Л. Я., Челмокаева С. С. *Ресурсы твердых горючих ископаемых, их увеличение и комплексное использование в народном хозяйстве*: VII Всесоюз. угольн. совещ. Ростов-на-Дону, 1981. Ч. 1. С. С. 374–376.
218. К вопросу шлакования паровых котлов / Дик Э. П. и др. *Теплоэнергетика*. 1980. № 3. С. 18–23.
219. Кальмук С., Брик Д., Хоха Ю., Любчак О. Термодинамічне моделювання впливу газифікації вугілля в пласті на підземні води. *Ресурси природних вод Карпатського регіону. Проблеми охорони та раціонального використання*: зб. наук. ст. 17^a міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 24–25 травня 2018 р.). Львів, 2017 р. С.273-275.
220. Кальмук С.Д., Брык Д.В. Обобщение данных по влиянию свойств растворителей на степень набухания природного ролимера-лигнита: *Современные проблемы науки о полимерах*: тез. докл.. 3 Санкт-Петербургская конф. молод. ученых с междун. участием (Санкт-Петербург, 17–19 апреля 2007 г.). С.-Петербург, 2007. С. 316.
221. Каменные угли Львовско-Волынского бассейна / под ред. В. З. Ершова. Львов, 1978. 175с.

222. Камнева А. Н. Химия горючих ископаемых. Москва, 1974.
223. Караева И.М., Григорьева К.В., Королева К.И. Гидролиз как метод получения растворимых продуктов из углей Канско-Ачинского бассейна. *Химия твердого топлива*. 1978. № 6. С. 62–63.
224. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Москва: Химия, 1975. 584 с.
225. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. Москва, 1955. С.237–239.
226. Киблер М. В. Действие растворителей на угли. *Химия твердого топлива*. Москва: ИЛ, 1951. С. 144–267.
227. Кизильштейн Л. Я., Вялов В. И., Гальчиков В. В. Распределение натрия в углях северной части Донецкого бассейна. *Изв. вузов. Геология и разведка*. 1983. № 2. С. 70–77.
228. Кизильштейн Л. Я., Гальчиков В. В., Федоров Ю. А. Натрий и калий в микрокомпонентах углей Северного Донбасса. *ХТФ*. 1983. № 4. С. 36–42.
229. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. Москва: Химия, 1970. 520 с.
230. Кількість видобутого та відвантаженого вугілля перше півріччя 2018 року. *Шахтар Галичини* URL: <http://www.lvug.com.ua/2018/07/25/yakist-vidobutogo-ta-vidvantazhenogo-vugillya-pershe-pivrichchya-2018-roku/> (дата звернення 25.04.2020).
231. Клеевые смолы из продуктов переработки горючих сланцев/ А. Я.Аарна и др. Москва: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1968. 28 с.
232. Книш І. Б., Карабин В. В. Геохімія мікроелементів у породах терикону копальні Межирічанська Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2010. № 3-4 (152-153). С. 85-101.
233. Книш І.Б. Геохімія мікроелементів у породах терикона шахти Візейська Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. *Вісник Львівського університету. Серія геологічна*. 2008. Вип 22. С. 58–71.

234. Ковалев Е. Т., Шульга И. В. Анализ перспективных для Украины технологий производства из угля аналогов продуктов переработки нефти и природного газа. *Углекислотный журнал*. 2007. № 1. С. 37–42.
235. Ковальчук Н. Р. Оценка топливных ресурсов менилитовых сланцев Карпат и пути их перевода в кондиционные запасы. *Геотехнологические проблемы топливно-энергетических ресурсов Украины*: сб. науч. тр. Киев, 1985. С. 122–131.
236. Колодій В. В., Брик Д. В. Деякі гідрохімічні особливості конденсатів газифікації вугілля і їх значення для пізнання природи підземних конденсаційних вод. *Геологія і геохімія корисних копалин*. 2000. № 4. С. 66–72.
237. КОМПАС Посібник з освіти в області прав людини за участі молоді URL: <https://www.coe.int/uk/web/compass/environment>
238. Кондратюк И. Т., Забигаило В. Е. Коллекторские свойства горных пород свиты C_1^3 Западного Донбасса. *Геология и горное дело*. Днепропетровск: ДГИ, 1967. С. 17–19.
239. Копилець В. І., Білецька Г. А. Комп'ютерний пошук хімічного складу нержавіючих сталей. *Вісник Хмельницького університету*. 2001. № 2. С. 165–170.
240. Крапчин И. П., Потапенко Е. Ю. Перспективы производства синтетического жидкого топлива из углей. *Химия твердого топлива*. 2004. № 5. С. 59–65.
241. Крапчин И. П. Эффективность использования углей. Москва: Недра, 1976. 240 с.
242. Краткий справочник физико-химических величин / Н. М. Барон и др.; под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Ленинград: Химия, 1972. 200 с.
243. Крейнин Е. В., А. Ю. Зоря. Проблемы подземной газификации углей. *Химия твердого топлива*. 2009. № 4. С. 24–28.
244. Кричевский И. Р. Понятие и основы термодинамики Москва: Химия, 1962. 440 с.
245. Кричко А. А., Малолетнев А. С., Заманов В. В. Прогресс в области получения жидкого топлива гидрогенизацией углей. *Химия твердого топлива*.

2004. № 6. С. 32–42.

246. Крылов О.В. Ограниченность ресурсов как причина предстоящего кризиса. *Вестник Российской Академии наук*. 2000. Т. 70. № 2. С. 136–146.

247. Кубо Р. Термодинамика: пер. с англ. / под ред. Д. Н. Зубарева. Москва: Мир, 1970. 220 с.

248. Кугучева Е. Е., Веренц А. Д., Машинский В. И. Исследование состава жидких продуктов пролиза. Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. С. 54.

249. Кузнецов Б.И. Термокаталитические процессы при получении химических продуктов из природных органических полимеров ископаемых углей и древесной биомассы. *Химия твердого топлива*. 2009. № 6. С. 3–13.

250. Куриченко И. П. Химические способы добычи полезных ископаемых. Москва: АН ССР, 1958. 71 с.

251. Кучеренко В.А., Зубова Т.И., Сапунов В.А. Термодеструкция импрегнированного щелочами бурого угля до гуминовых кислот. *Химия твердого топлива*. 1991. № 1. С. 86–90.

252. Кушнірук В. О., Бартошинська Є. С. Сапропеліти Львівсько-Волинського басейну. Київ: Наук. думка, 1971. 137 с.

253. Лазаров Л., Ангелова Г. Структура каменных углей. София: Изд. Болгар. АН, 1990. 232с.

254. Левченко В. Ф., Марадудина Л. М. Использование соленого угля Новомосковского месторождения. *Химия твердого топлива*. 1991. № 4. С. 32–35.

255. Логинов Б. Г., Блашкевич В. А. Гидравлический разрыв пласта. Москва: Недра, 1966. 246 с.

256. Лысенко О. Б. Гидрогеохимическая характеристика “соленых” углей. *Ресурсы твердых горючих ископаемых, их увеличение и комплексное использование в народном хозяйстве: Ресурсы твердых горючих ископаемых, их увеличение и комплексное использование в народном хозяйстве: VII Всесоюз. угольн. совещ. Ростов-на-Дону, 1981. Ч. 1. С. 381–382.*

257. Любчак О. В., Хоха Ю. В., Колодій І. В., Брик Д. В. Встановлення фазового стану вуглеводнів в покладі методом аналізу розмірностей. *Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування: четверта міжнар. наук.-практ. конф. (м.Трускавець, 6–10 листопада 2017р).* 2017. С.98-104.
258. Мадатов А. В., Власов Г. А., Барский В. Д. Способы использования полимеров при пиролизе угля. *Углекимический журнал.* 2008. № 1-2. С. 15–22.
259. Майстренко А. Ю., Дудник А. Н., Яцкевич С. В. Технологии газификации углей для парогазовых установок. Киев: Знание, 1998. 67 с.
260. Макитра Р. Г. Зависимость экстракционной способности растворителей от их физико-химических свойств. *Журн. физ. химии.* 1983. Т. 57. № 40. С. 2579–2581.
261. Макитра Р. Г. Пристанский Р. Е. Зависимость степени набухания углей от физико-химических свойств растворителей. *Химия твердого топлива.* 2001. № 5. С. 3–16.
262. Макитра Р. Г., Брык Д. В. Влияние природы растворителей на набухание углей. . *ХТТ, 2010. № 3. С. 626–630 англ переклад: Makitra R. G., Bryk D.V. Effect of the Nature of Solvents on the Swelling of Coals. Solid Fuel Chemistry. 2004. Vol. 44. № 3. P. 164–168 @ Allerton Press, Inc., 2010.*
263. Макитра Р. Г., Пириг Я. Н. Зависимость выхода экстракта торфа от свойств растворителей. *Химия твердого топлива.* 1991. № 1. С. 67–70.
264. Макитра Р. Г., Пириг Я. Н. Количественные обобщения данных по экстракции сапропелитов. *Химия твердого топлива.* 1993. № 3. С. 14–18.
265. Макитра Р. Г., Пириг Я. Н. Обобщение данных по набуханию твердых каустобиолитов в растворителях посредством многопараметровых уравнений ЛСЭ. *Химия твердого топлива.* 1992. № 6. С. 11–20.
266. Макитра Р. Г., Пириг Я. Н., Васютын Я. М. Соотношение между экстракционными параметрами влияния растворителя ВР и физико-химическими характеристиками органической фазы. *Радиохимия.* 1996. т.38. С. 516–519.

267. Макитра Р. Г., Пристанский Р. Е. Моделирование набухания углей Донбасса в различных растворителях. *Химия твердого топлива*. 2003. № 4. С. 24–36.
268. Макитра Р. Г., Пыриг Я. Н., Кивелюк Р. Г. Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ. Москва, 1986. 34 с.– Деп. в ВИНТИ, 26.03.86, № 628В 86.
269. Макитра Р. Г., Мидяна Г. Г., Пальчикова Е. Я., Брык Д. В. Интерпретация данных по набуханию и экстракции некоторых углей на основании принципа линейности свободных энергий. *Химия твердого топлива*. 2010. № 6. С. 43–50.– англ. переклад Makitra R.G., Midyana G.G., Palchikova E.Ya., Bryk D.V. Interpretation of Swelling and Extraction Data of some Coals by Linear Free Energy Relationships // *Solid Fuel Chemistry*. 2010. Vol. 44. № 6. P. 407–413.
270. Макитра Р. Г., Мидяна Г. Г., Брык Д. В., Семенюк М. В. Процессы переработки углей в смеси с резиносодержащими отходами в жидкое топливо. *Химия твердого топлива*. 2013. № 3. С. 43–46.
271. Макитра Р. Г., Брык Д. В. Набухание лигнитов в органических растворителях. *Химия твердого топлива*. 2008. № 6. С. 19–25.
272. Макитра Р. Г., Пыриг Я. Н. Растворимость угольных битумов и преасфальтенов в органических растворителях. *Химия тв. топлива*. 1992. № 2. С. 74–83.
273. Макитра Р. Г., Пристанский Р. Е., Флюнт Р. И. Влияние свойств растворителей на растворимость фуллерена. *Журн. общей химии*. 2003. –Т. 73.– № 8. С. 1299-1304.
274. Макитра Р.Г., Фильц Д.И., Пыриг Я.Н., Жуковский В.Я. Связь свойств растворителей с их экстракционной способностью по отношению к менилитовым сланцам и углям. *Химия твердого топлива*. 1984. № 4. С. 66–72.
275. Макітра Р. Г. Брик Д. В., Кальмук С. Д. Дія органічних розчинників на вугілля. *Углекимический журнал*. 2011. № 3-4. С. 48–50.
276. Макітра Р. Г., Брик Д. В. Деполімеризація вугілля під впливом лужних реагентів. *Углекимический журнал*. 2008. № 1–2. С. 49–54.

277. Макітра Р. Г., Брик Д. В. Застосування рівнянь лінійності вільних енергій для узагальнення даних з процесів набрякання та екстракції вугілля в органічних розчинниках. *УглеХимический журнал*. 2009. № 3–4. С. 30–33.
278. Макітра Р. Г., Брик Д. В., Кальмук С. Д. Дія кислотних реагентів на вугілля. *Углехимический журнал*. 2010. №1–2. С. 11–15.
279. Макітра Р. Г., Мідяна Г. Г., Брик Д. В. Перспективи одержання синтетичного рідкого палива шляхом сумісного піролізу вугілля з відпадками полімерів *УглеХимический журнал*. № 3–4. 2013. С. 84–87.
280. Макітра Р., Брик Д., Кальмук С. Кількісне узагальнення даних з набрякання вугілля в органічних розчинниках. Проблеми геології і геохімії горючих копалин: тези доп. Міжн. наук. конф. (Львів, 28–30 вересня 2011 р.). Львів, 2011. С.167–168.
281. Малик Н. В., Перциков И. З., Баева Т. В. Термодинамический расчет концентрации соединений фтора, хлора и бора в отходящих газах процес сов углепереработки. *Химия твердого топлива*. 1988. № 4. С. 134–136.
282. Матвеева И. И., Клейменова И. И. Заключение по теме «Исследование менилитовых сланцев и продуктов их обогащения как энергетического топлива». Всес. теплотехн. ин-т, топливное отделение. Москва, 1967. Фонды Льв. геол. экспедиции. 50 с.
283. Математическая модель процессов газификации угля в газогенераторах / А.Я.Шаршанов и др. *Углехимический журн*. 2001. № 3–4. С. 33–40.
284. Математическое моделирование на ЭВМ природных физико-химических процессов нефтеобразования / Э. Б. Чекалюк и др. *Рефераты НИР Института геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР*. Киев: Наукова думка, 1979. С. 21–22.
285. Менилитовые сланцы Карпат / В.Б. Профирьев, Й.В. Гринберг, Н.Р. Ладыженский, В.А. Котлуков. *Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР*. 1968. Т. 2. С. 47–50.
286. Менилитовые сланцы Карпат – сырье для промышленности строительных материалов. / В. Б. Порфирьев и др. Киев: Изд-во АН УССР, 1956. 105 с.

287. Менилитовые сланцы Карпат / Порфирьев В.Б., Гринберг И.В., Ладыженский Н.Р., Котлунов В.А. *Геология месторождений угля горючих сланцев СССР*. 1968. Т. 2. С. 47-50.
288. Менилитовые сланцы Карпат сырье для промышленности строительных материалов / В.Б. Порфирьев и др.]. Киев: Изд-во АН УССР, 1956. 105 с.
289. Менілітові сланці Карпат / В.Б. Порфір'єв та ін. Київ: Вид-во АН України, 1963. 205 с.
290. Менковский М. А. Химическая технология угля. Москва: Углетехиздат, 1953. 46 с.
291. Методические разработки по изучению соленых углей Западного Донбасса / С. П. Пожидаев и др. Киев: Наук. думка, 1981. 56 с.
292. Механизм активации углей низкой и высокой степени метаморфизма при окислении в системах уголь–KOH–O₂ / Е.А.Рудаков и др. *Укр. хим. журн.* 1984. Т. 50. № 2. С. 191–197.
293. Мировые запасы угля и перспективы его использования / Д.Л. Рахманкулов и др. *Башкирский химический журнал*. 2009. Т. 16, № 2. С. 21–29.
294. Мінеральний склад відходів видобутку і збагачення вугілля, їхні екзогенні зміни та вплив на природні води за результатами гідроекологічного моделювання (Червоноградський гірничопромисловий район) / Г. Бучацька, Н. Дворянська, А. Дворянський, В. Дяків. *Мінералогічний збірник*. 2014. № 64. Вип. 2. С. 176–194.
295. Мінеральні ресурси України 2020: щорічник. Київ: ДНВП «Держ. інформ. геол. фонд України», 2020. 270 с. URL: http://geoinf.kiev.ua/M_R_2020.pdf (дата звернення 15.12.2020).
296. Мінеральні ресурси України. Горючі корисні копалини. URL: <http://minerals-ua.info/golovna/goryuchi-korisni-kopalini/> (дата звернення 25.09.2020).
297. Міністерство енергетики. URL: http://mpe.kmu.gov.ua/minugol/control/uk/publish/officialcategory?cat_id=194359. (дата звернення 10.09.2020)

298. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України Офіційний портал. URL: <https://mepr.gov.ua/content/misiya-ta-strategiya.html>.
299. Монстер А. Химическая термодинаміка: пер. с нем. /под ред. Я. И. Герасимова. Москва: Мир, 1971. 296 с.
300. Мухин Н. Н. О взаимодействии кислорода с молекулами растворителя по данным ЯМР. Депон. в ВИНТИ 1980 № 2792-82. 11с. (*РЖХим.* 1980, № 20. Б. 411).
301. Натрий в углях Донбасса / Кизильштейн Л. Я., Федоров Ю. А., Лутохин А. Г., Гальчиков В. В. *Разведка и охрана надр.* 1984. № 2. С. 33–36.
302. Нестеренко Л. Л., Бирюков Ю. В., Лебедев В. А Основы химии и физики горючих ископаемых: учебное пособие. Киев: Вища шк., 1987. 359 с.
303. Нетрадиційні джерела вуглеводнів України: монографія. У 8 кн. Кн. 7. Метан вугільних родовищ, газогідрати, імпактні структури і накладені западини Українського щита / В. А. Михайлов та ін. Київ: Ніка-центр, 2014.– 368 с.
304. Нетрадиційні джерела вуглеводнів України: монографія: у 8 кн. Кн.1: Нетрадиційні джерела вуглеводнів: огляд проблеми / І.М. Куровець та ін. Київ: Ніка-центр, 2014. 208 с.
305. Новые способы получения химических продуктов на основе горючих ископаемых: сб. науч. тр. Москва: Наука, 1966. 113 с.
306. Ноздрев В. Ф. Курс термодинаміки. Москва: Посвещение, 1967. 246 с.
307. О возможности термической переработки гравитационных отходов ЦОФ «Червоноградская» / Иванцов О.Е., Брык Д.В., Шкарлинский О.Ф., Караваев В.Я. ДепВИНТИ. № 4407.В 87. 1987. С.1–13.
308. О коллоидной структуре и пептизации углей пластмассами / Мадатов А. В., Барский В. Д., Власов Г. А., Клешня Г. Г. *Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості*: матер. III Міжнар. наук.-техн. конф. (Львів, 14-16 вересня 2004 р.). Львів, 2004. С.16-18.
309. О распространении нижнекарбонových “соленых” углей в Западном Донбассе / Р. А. Грицай и др. *Ресурсы твердых горючих ископаемых, их*

увеличение и комплексное использование в народном хозяйстве: VII Всесоюз. угольн. совещ. Ростов-на-Дону, 1981. Ч. 1. С. 385–386.

310. Обобщение данных по экстракции твердых горючих ископаемых растворителями посредством уравнений линейности свободных энергий/ Васютын Я.М., Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Туровский А.А. *Химия тв. топлива*. 1990. № 4. С. 66–73.

311. Образование соединений включения в системах уголь-гидроксид щелочного металла / В.А. Кучеренко и др. *Укр. хим. журн.* 1992. Т. 58. № 6. С. 46–52.

312. Огаренко Ю. Проблеми вугільної промисловості України та викиди парникових газів від видобутку і споживання вугілля. Київ, 2010. 51с.

313. Озеров И. М, Мотин Ю. Д. Исследование сланцев как сырья для энергохимического использования. Этап 1: Исследование менилитовых сланцев Карпат как топливного и химико-технологического сырья. Ленинград: ВНИИНефтеХим, 1965. Фонды Льв. геол. экспедиции. 45 с.

314. Особенности гидрогенизации длиннопламенных углей Петровского месторождения Северного Донбасса / А. М. Осипов и др. *Химия твердого топлива*. 1986. № 5. С. 52–57.

315. Отгонка хлора при термической обработке засоленного угля / Л. Я. Афанасенко и др. *Химическая технология*. 1987. Вып. 6. С. 42–44.

316. Оценка шлакующих свойств новомосковского угля Западного Донбасса / Э. П. Дик и др. *Теплоэнергетика*. 1989. № 1. С. 15–18.

317. Павлюк М. І., Хоха Ю. В., Брик Д. В., Яковенко М. Б. Сапропелітове вугілля заходу України як потенційне джерело енергетичної та хімічної сировини. *Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування*: матер. 6 Міжн.наук.-практ. конф. (8-10 жовтня 2019 р. м. Трускавець). Київ, 2019. С. 307-311.

318. Павлюк М. І., Стефаник Ю. В., Брик Д. В., Хоха Ю. В., Любчак О. В. Спосіб підземної газифікація вугілля з використанням відходів вугільних шахт. *Сталий розвиток територій: енергія, вода, відходи, рекультивация*: матеріали

Міжнар. наук.-техн. конф. (Львів–Рудно, 6–8 квітня 2011 р.). Львів:“Тріада плюс”, 2011. С. 241–244.

319. Парогазовые установки с внутрицикловой газификацией топлива и экологические проблемы энергетики / В. И. Масленников и др. Москва: Наука, 1983. 264 с.

320. Перспективи зменшення споживання первинних енергетичних ресурсів за рахунок впровадження соломоспалювальних котлів / Мисак Й.С, Пісько М.С., Близнюк В.Ф., Цепак О.Г. *Нетрадиційні і поновлювальні джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні*: зб. наук. ст. III Міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 14–15 квітня 2005 р.). Львів: ЛВЦНТЕІ, 2005. С. 127–132.

321. Песик О. Ю. Термодинамика получения синтез-газа парокислородной газификацией смесей углеводородов с углеродом. *Химия твердого топлива*. 1999. № 5. С. 49–55.

322. Петльований М.В., Медяник В.Ю. Оцінка пріоритетності розробки породних відвалів вугільних шахт. Науковий вісник НГУ. 2018. № 4. С. 28-35. URL: <https://doi.org/10.29202/nvngu/2018-4/3> (дата звернення 15.08.2019).

323. Подземная газификация угольных пластов / В. В. Крейнин и др. Москва: Недра, 1982. 150 с.

324. Подольський М. Р., Брик Д. В., Гвоздевич О. В., Кульчицька-Жигайло Л. З. Підвищення ефективності використання некондиційного вугілля родовищ Львівської області. *Нетрадиційні та поновлювані джерела енергії як альтернативні первинні джерелам енергії в регіоні*: збірник наук. статей дев'ятої міжнар. наук.-практ. конф.(Львів, 6–7 квітня 2017р.). Львів, 2017р. С. 77-80.

325. Подольський М. Р., Гвоздевич О. В., Кульчицька-Жигайло Л. З., Брик Д. В., Бучинська А. В. Екологічні проблеми від видобування горючих копалин та техногенних об'єктів на території Львівської області. *Екологічні проблеми від діяльності гірничо-хімічних підприємств на території Львівської області*:

матер. форуму (Львів, 04 грудня 2014р). Львів, 2014. С.7–16.

326. Подольський М., Брик Д. До програми розвитку паливно-енергетичного комплексу Львівської області. Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні : зб. наук. ст. 10 Міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 04-05 квітня 2019р.). Львів, 20019р. С. 263-265.

327. Подольський М., Брик Д. Наукові підходи для досягнення цілей сталого розвитку України. Modalități conceptuale de dezvoltare a științei moderne coll. of scientific papers «ΛΟΓΟΣ» with materials of the International scientific-practical conf. (București, România, 20 noiembrie 2020), 2020. V. 5 P.52-55. <https://doi.org/10.36074/20.11.2020.v5.15>

328. Подольський М., Кульчицька-Жигайло Л., Гвоздевич О. Показники енергоефективності в контексті цілей сталого розвитку України. Матеріали конференцій МЦНД, 2020, С. 27-31 <https://doi.org/10.36074/02.10.2020.v1.05> 5.

329. Подольський М., Кульчицька-Жигайло Л., Гвоздевич О. Структура та технологічні аспекти використання енергетичних ресурсів в країнах Європейського Союзу та в Україні. Збірник наукових праць ΛΟΓΟΣ, 52-55. <https://doi.org/10.36074/09.10.2020.v2.14>.

330. Пожидаев С. Д., Бойко П. Г., Грицай Р. А. Об обогатимости углей Новомосковского месторождения Донбасса по соли путем промывки водой. *Вопр. химии и хим. технологии*. 1983. Вып. 71. С. 41–44.

331. Пожидаев С. Д. Грицай Р. А. О солености углей Западного Донбасса. Днепропетровск: ДГИ, 1987. 6 с.

332. Получение серной кислоты из отходящих газов нефтехимических производств. *Нефтехимия за рубежом* (обзор зарубежной литературы). 1968. Вып. 3. С. 38–41.

333. Потапенко И. О. Перспективы производства экологически чистого топлива для электростанций на основе газификации углей. *Химия твердого топлива*. 2003. № 6. С. 85–92.

334. Пристрій для дегазації техногенного масиву / Гвоздевич О. В., Стефанік Ю. В., Брик Д. В., Прокопенко Я. П., Горбаль Б. М. : деклараційний патент на

винахід UA № 57322 А. Бюл. №6. 2003.

335. Пристрій для обробки масиву сміттєзвалища / Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Бутін О. З. : деклараційний патент України № 47777 А; опубл. 15.07.2002, Бюл. 7.

336. Проблемы и перспективы производства кокса из сланцевой смолы / Глезин И. Л., Ластовкин Г. А., Рудин М. Г., Тимофеев Г. А. Москва: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1984. 68 с.

337. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Ленинград: Химия. 1977. 376 с.

338. Рапопорт И. Б. Искусственное жидкое топливо. Москва–Ленинград: Гостоптехиздат, 1950. 252 с.

339. Рациональная методика получения водных вытяжек из углей и пород при изучении их солености / С. Д. Пожидаев и др. *Вопр. химии и хим. технология.* 1986. Вып. 20. С. 119–123.

340. Реактор для термічного перероблення вуглецевмісної сировини / Подольський М. Р.; Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Хоха Ю. В.: патент на корисну модель UA № 144101, МПК (2006): C10J 3/00; заявл. 15.07.2019; опубл. 11.09.2020, Бюл. № 17.

341. Реакции углерода с газами: пер. с англ. и франц./ под ред. Е.С. Головиной. Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 360 с.

342. Ржевский В.В. Методические разработки по проблеме «УГЛЕГАЗ». Часть V– Варианты использования ресурсов энергии в недрах. Москва: МГИ, 1985. 192 с.

343. Ривкин С. Л. Термодинамические свойства газов. Москва: Энергия, 1964. 264 с.

344. Ривкин С. Л., Александров А. А. Термодинамические свойства воды и водяного пара. Москва–Ленинград: Энергия, 1975. 163 с.

345. Рихе А. Основы технологии органических веществ. Москва: ГХИ, 1959. 159 с.

346. Романюк О. І., Макітра Р. Г., Мідяна Г. Г., Брик Д. В. Використання відходів полімерів сумісно з вугіллям для одержання синтетичних рідких палив. *Углекимический журнал*. 2011. № 5–6. С. 56–61.
347. Романюк О. І., Макітра Р. Г., Мідяна Г. Г., Брик Д. В. Переробка відходів полімерів у хімічну сировину та паливо один із шляхів вирішення екологічних та енергетичних проблем. *Сталий розвиток територій: енергія, вода, відходи, рекультивація*: тези доп. Міжн. наук.-техн. конф. (Львів-Рудно, 6–8 квітня 2011 р.), Львів, 2011. С. 68–74.
348. Рудько Г.І., Бондар О.І. Макроекологія України /за ред. Г.І.Рудька. Київ-Чернівці:Букрек, 2020. 520с.
349. Свердловинний гідромонітор / Наливайко Я. М., Степанчиков О. О., Стефаник Ю. В., Брик Д. В., Гвоздевич О. В.: деклараційний патент України № 37584 А МПК⁷Е21В 43/29/ Опубл. 15.05.2001. Бюл. № 4.
350. Сейдис Б. Х. Термодинамика многокомпонентных систем: пер. с англ./ под ред. А.С.Великовского. Москва: Недра, 1969. 302 с.
351. Семенов В.Г. Цивілізація без нафти: біодизельне паливо у топливно-енергетичному комплексі України. *Нетрадиційні і поновлювальні джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні*: зб. наук. ст. IV Міжнар. наук.-практ. конф. (Львів, 04–05квітня 2007 р.). Львів: ЛВЦНТЕІ, 2007. С. 157–162.
352. Сжигание и газификация соленого угля Донбасса в псевдоожиженном слое / Б. Н. Кузнецов и др. Создание высокоэффективных процессов переработки и использования твердых горючих ископаемых, получение альтернативных моторных топлив и нефтехимических продуктов из угля: тез. докл. Всесоюз. науч.-практ. конф. Донецк, 1989. С. 193–194.
353. Сидорович Я.Й. Горючі сланці України Львів: ВТФ «Друксервіс», 1999. 99с.
354. Система накопичення та відбору теплової енергії шахтних вод / Гвоздевич О. В., Кульчицька-Жигайло Л. З.,Брик Д. В., Подольський М. Р., Побережський А. В.: заявка № а2020 05134 від 07.08.2020.

355. Скафа П. В. Подземная газификация углей. Москва: Недра, 1982. 150 с.
356. Сквацинне гидроструйне апарати для интенсификации процесса нефтеизвлечения / Степанчиков А. Е., Гвоздевич О. В., Баширов В. В. Темнов Г. М. Москва: ВНИИЭНГ, 1990. С. 44.
357. Сквацинне гидроструйне апарати для интенсификации процесса нефтеизвлечения/ А. Е. Степанчиков, О. В. Гвоздевич, В. В. Баширов, Г. М. Темнов. Москва: ВНИИОЭНГ, 1990. С.44.
358. Сквацинный жидкостной нагреватель / И.Р. Крицкий, И.В. Пастухов, Илюков В.А., Ю.П.Филиппов, Р.Ф.Юмагузин, Ю.В.Стефаник, Д.В.Брык. : А. с. 1744243 СССР. опубл. 18.02.1992. Бюл. № 24.
359. Скіра В., Тімофеев І., Стефаник Ю., Степанчіков О., Брик Д. Апаратура для глибокого дренавання. *Поступ в нафтогазопереробній і нафтохімічній промисловості*: тези доп. II наук.-техн. конф. (Львів, квітень 1999 р). Львів, 1999. С. 60.
360. Слупський В.Б. Екологічна безпека як складова енергетичної безпеки: дії міжнародної спільноти в Україні. *Стратегічні пріоритети*. 2009. № 2(11) С. 33–39.
361. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. Москва: Высшая школа, 1973. 480 с.
362. Современные процессы производства серы. *Нефтехимия за рубежом* (обзор зарубежной литературы). 1969. Вып. 4. С. 39–48.
363. Соленые угли Новомосковского месторождения как сырье для комплексной термической переработки / Фоменко О. С., Артемьева Л. Н., Овсянникова Г.И., Дубеневич А. М. *Вопр. химии и хим. технологии*. 1989. Вып. 13. С. 97–100.
364. Соціально-економічний потенціал сталого розвитку України та її регіонів: вектори реального поступу: національна доповідь / за ред. Е.М. Лібанової, М.А. Хвесика. Київ, 2017. 864 с.

365. Спосіб виділення ділянок земної кори, перспективних для пошуку газових та газоконденсатних родовищ / Хоха Ю. В.; Любчак О. В.; Гвоздевич О. В.; Брик Д. В., Яковенко М. Б., Подольський М. Р.: патент на корисну модель UA № 139515, МПК (2006): G01V 9/00; заявл. 07.06.2019; Опубл. 10.01.2020. Бюл. № 1.
366. Спосіб газифікації вуглистих породних відвалів: патент України № 4479, SU1270166 A1, МПК⁴ C10J 5/00, E21C 43/00 /О. В.Гвоздевич, Ю. В. Стефаник. Опубл. 27.12.94. Бюл. № 6–1.
367. Спосіб комплексної двостадійної наземної термохімічної переробки вугілля / Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Хоха Ю. В., Любчак О. В.: патент на корисну модель UA №131556, МПК C10J 3/00, C10B 49/02 (2006.01); заявл. 11.06.2018; опубл. 25.01.2019, Бюл. № 2.
368. Спосіб одержання рідких синтетичних речовин з вугільного пласта / Стефаник Ю.В., Павлюк М.І., Гвоздевич О.В., Подольський М.Р., Храмов В.М.: патент на винахід № 79893; заявл. 07.12.2005; опубл. 11.06.2007, Бюл. № 11.
369. Спосіб одночасної енергокомплексної розробки некондиційних вугільних масивів: деклараційний патент України № 58070 А., МПК⁷ E21C 41/00. / Гвоздевич О. В. опубл. 15.07.2003 р., бюл. № 7.
370. Спосіб підземної газифікації вугілля / Брик Д. В.: патент на корисну модель UA № 102978 МПК (2015.01) E21B 43/00, C10J 3/00; заявл. 05.06.2015; опубл. 25.11.2015, Бюл. № 22.
371. Спосіб підземної газифікації вугілля / Е.Б. Чекалюк та ін. Патент №4481, Україна. 1994, Бюл. № 6-2.
372. Спосіб підземної газифікації вугілля для почергового отримання метану та синтез-газу / Брик Д. В., Гвоздевич О. В., Подольський М. Р.: патент корисну модель UA 101723; заявл. 10.04.2015. опубл. 25.09.2015, Бюл. № 18
373. Спосіб підземної газифікації вугілля з одночасною утилізацією полівінілхлориду / Павлюк М. І., Брик Д. В., Гвоздевич О. В., Хоха Ю. В., Подольський М. Р., Любчак О. В; Кальмук С. Д.: патент на корисну модель UA № 104948 МПК (2016.01) E21B 43/295(2006.01), B09B 3/00, C10J 3/004

(2006.01); заявл. 14.09.2015; опубл. 25.02. 2016, Бюл. № 4.

374. Спосіб розробки вугільного пласта у процесі підземної газифікації вугілля / Гвоздевич О .В., Павлюк М. І., Брик Д. В., Подольський М. Р., Бучинська А. В.: патент на корисну модель UA № 112138 МПК E21B 43/46(2006.01), E21B 43/295(2006.01), E21B 43/30(2006.01); заявл. 22/04/2016; опубл. 12.12. 2016, Бюл. № 23.

375. Спосіб свердловинної гідроперфорації та пристрій для його здійснення / Степанчиков А. Е., Стефаник Ю. В., Гвоздевич О. В.: деклараційний патент України № 37471 А МПК 7 E21B43/114. Заявлено 26.01.1999 р. Опубл. 05.05.2001 р., Бюл. 2001, № 4. 8с.

376. Спосіб термічного перероблення відходів вуглевидобутку /Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Подольський М. Р., Бучинська А. В, Кульчицька-Жигайло Л. З.: патент на корисну модель UA №124857, МПК(2018.01) C10J3/00; заявл. 10.11.2017; опубл. 25.04.2018, Бюл. № 8.

377. Спосіб термічного перероблення вуглецевмісної сировини / Подольський М. Р., Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Хоха Ю. В.: патент на корисну модель України UA № 141323, МПК (2006) C10J 3/00; заявл. 30.05.2019; опубл. 10.04.2020, Бюл. № 7.

378. Спосіб формування полігону твердих побутових відходів / Гвоздевич О.В. : деклараційний патент України №45524 А опубл.15.08.2001р. Бюл.. №7.

379. Спосіб циклічного одержання смоли напівкоксування сапропелітового вугілля в батарейній коксувальній пічці / Хоха Ю. В., Любчак О. В., Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Яковенко М. Б., Подольський М. Р.: патент на корисну модель UA № 140241, МПК (2006) C10J 3/00; заявл. 11.07.2019; опубл. 10.02.2020, Бюл. № 9.

380. Способ безостаточной газификации углеводных материалов: Пат. № 2457319 Франция М. Кл.⁴ C10J 3/00. Изобретения в СССР и за рубежом. 1981. № 6. С. 58.

381. Способ газификации углерод содержащего пласта / Жук В. Е., Стефаник Ю. В., Гвоздевич О. В., Брик Д. В.: А.с. №1428764, СССР. Бюл. № 37. 1988.

382. Способ переработки высокозольного топлива / Чекалюк Э. Б., Стефаник Ю. В., Брык Д. В.: А.с. СССР № 1460072, МКИ С 10В 49/02, С10J3/14. Способ переработки высокозольного топлива / Чекалюк Э. Б., Стефаник Ю. В., Брык Д. В. Открытия. Изобретения. 1989. №7.
383. Способ переработки породных отвалов / Гвоздевич О. В., Стефаник Ю. В.: А. с. 1314067 СССР, МКИ⁴ E21C 43/00, С10J 5/00. опубл. 30.05.87, бюл. № 20.
384. Способ получения синтез-газа из влажных твердых отходов и низкосортных топлив: Пат. № 4251227 США, М. Кл.4 С10J 3/00. *Изобретения в СССР и за рубежом*. 1981. № 10.
385. Способ получения суспензии угля в воде, используемой в качестве исходного материала для поршневых двигателей внутреннего сгорания, способ выработки энергии при сжигании такого шлама и устройство для его осуществления: Пат. № 2896440 ФРГ, М. Кл.4 С10J 3/66. *Изобретения в СССР и за рубежом*. 1981. № 4. С. 58.
386. Способ розжига подземного угольного блока / В.В. Ржевский и др. : а. с. 1572103 СССР. Опубл.15.02. 90. Бюл. №2.
387. Способ термической переработки высокозольного топлива / Чекалюк Э.Б., Стефаник Ю.В., Брык Д.В.: А.с. № 1460072, СССР. Бюл. № 7, 1989.
388. Справочник физических констант горных пород / под ред. С. П. Кларка. Москва: Мир, 1969. 544 с.
389. Стан і перспективи видобутку та використання метану вугільних родовищ України. Проект “Нетрадиційний газ в Україні”. URL: <http://shalegas.in.ua/cbm-in-ukraine-perspectives>.
390. Стенд для моделирования процесса подземной газификации угля / Д.В.Брык, О.В.Гвоздевич, З.Я.Кухар, А.З.Бутин. : А.с. 1506113 СССР. 1989. Бюл. № 33.
391. Стефаник Ю. В. Геотехнология некондиционных твердых топлив. Киев: Наук. думка, 1990. 268 с.

392. Стефаник Ю. В. Определение оптимальных термодинамических условий нефтеобразования по молекулярному весу. *Геология и геохимия горючих ископаемых*. 1979. Вып. 53. С. 6–10.
393. Стефаник Ю. В., Брик Д. В., Тенюк Т. О. Технологія підземної газифікації некондиційних вугільних пластів водною парою та оксидом кальцію. *Углекислотный журнал*. 2011. № 1–2. С. 55–59.
394. Стефаник Ю. В., Храмов В. М., Явний П. М. Спосіб отримання енергетичного газу з некондиційних вугільних пластів шляхом ініціації ланцюгової реакції утворення вільних радикалів. *Геотехническася механика*. Вип. 87. 2010. С. 94–99.
395. Стефаник Ю. В., Брик Д. В. Визначення мінімальної потужності вугільного пласта, придатного для підземної газифікації. *Сб. науч. тр. Нац. горн. акад. Украины. Геология полезных ископаемых*. 1999. Т.2. № 6. С. 167–169.
396. Стефаник Ю. В., Брик Д. В., Гвоздевич О. В. Геотехнологія техногенних масивів. *Проблеми економії енергії*: зб. матер. IV Міжнар. наук.-практ. конфер. (Львів, 8–12 жовтня 2003 р.). Львів: В-во Націон. ун-ту “Львівська політехніка”, 2003. С. 256.
397. Стефаник Ю. В., Копилець В. І., Брик Д. В., Білецька Г. А. Комп’ютерне моделювання взаємодії модифікованих кластерів вугілля і метану з киснем. I. Вплив кисню на корозійну тривкість металевих стінок печі. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2001. № 3. С. 96–99.
398. Стефаник Ю. В., Копилець В. І., Білецька Г. А. Комп’ютерне моделювання процесу горіння вугілля і метану у повітрі. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2001. № 1.– С. 86–91.
399. Стефаник Ю. В., Любчак О. В., Хоха Ю. В. Рівняння стану вуглеводневих систем для тисків і температур, що відповідають термодинамічним умовам земної кори та верхньої мантії. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2004. № 2. С. 60–73.
400. Стефаник Ю. В., Храмов В. М. Оцінка ресурсів вугілля Львівсько-Волинського басейну, придатних для отримання водню методом підземної

газифікації. *Фундаментальні проблеми водневої енергетики*: матер. конференції (м.Київ, 24-25 листопада 2010р.). Київ, 2010. С. 34-36.

401. Стефаник Ю. В., Храмов В. М., Тенюк Т. О. Економічна оцінка отримання водню методом підземної газифікації вугілля. *Фундаментальні проблеми водневої енергетики*: матер. конференції (м.Київ, 24-25 листопада 2010р.). Київ, 2010. С.27-29

402. Стефаник Ю.В. Математическое моделирование термодинамических условий нефтеобразования. *Геология и геохимия горючих ископаемых*. 1976. Вып. 46. С. 90–92.

403. Стефаник Ю. В., Брик Д. В. Конвективна теплопровідна зона горіння у середовищі твердих горючих копалин. *Углекислотный журнал*. 2008. № 3–4. С. 7–13.

404. Стефаник Ю. В., Брик Д. В., Маковский Ю. С., Федорович Е. С. Аспекты применения водокислородного реагента в процессе подземной газификации угля. *Геология и геотехнология энергетических ресурсов Украины*: сб. науч. тр. 1988. С. 113–120.

405. Стефаник Ю., Брик Д., Гвоздевич О., Наливайко Я. Свердловинна геотехнологія підземної газифікації некондиційних вугільних пластів. *Проблеми економії енергії*: 2-а міжн. наук.-практ. конф. Львів, 1999. № 2. С. 330–332.

406. Стефаник Ю., Брик Д., Храмов В. Склад мінеральної частини вуглевмісних порід як показник умов підземної газифікації вугілля. *Мінерал. збірник*. 2001. № 51. вип. 1. С. 109–112.

407. Стефаник Ю.В., Подольский М. Р., Гвоздевич О.В., Храмов В.М. Підземна переробка малопотужних вугільних пластів Львівсько-Волинського басейну у синтетичне паливо. *Прогрес в технології горючих копалин та хімотології паливно-мастильних матеріалів*: тез. доп. міжн. наук.-техн. конф. (Дніпропетровськ, 15-16 вересня 2005р.). Дніпропетровськ, 2005р. С. 115–116.

408. Стефаник Ю., Брик Д. Геотехнологія підземної газифікації вугілля, що унеможлиблює просідання земної поверхні. *Проблеми геології і геохімії*

горючих копалин: тези доп. міжн. наук. конф. (Львів, 28–30 вересня 2011 р.). Львів. С. 167–168.

409. Стефаник Ю., Брик Д. Теоретичне визначення термодинамічних параметрів геотехнологічних процесів у вугіллі за складом отримуваних на поверхні газів. *Углекимический журнал*. 2008. № 3–4. С. 18–22.

410. Структура ископаемых углей и их способность к окислению/ Р. В. Кучер и др. Киев: Наукова думка, 1980. 168с.

411. Тамко В.А. Влияние химической обработки бурого угля на процесс его химической деструкции. РЖ 1986.21П87

412. Тамко В.А., Шевкоплес В.Н. Пиролиз углей различной степени метаморфизма в присутствии гидроксидов и кислоты. *Химия тверд. топлива*. 1996. № 6. С. 43–50.

413. Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах плазмы / под ред. В. А. Рабиновича. Москва: Гос. служба стандартных и справочных данных, 1969. 407 с.

414. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона / под ред. В. А. Рабиновича. Москва: Изд-во стандартов, 1976. 636 с.

415. Терентьев Г. А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Производство альтернативных моторных топлив и их применение на автомобильном транспорте. Москва: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1985. 88 с.

416. Термодинамические и геохимические условия образования органических соединений в минеральной среде: / Э. Б. Чекалюк и др. Рефераты НИР Института геологии и геохимии горючих ископаемых АН УССР. Киев: Наук. думка, 1975. С. 59–61.

417. Термодинамические свойства азота / под ред. В. В. Сычева. Москва: Изд-во стандартов, 1977. 352 с.

418. Термодинамические свойства аммиака / под ред. И. Ф. Голубева. Москва: Изд-во стандартов, 1978. 264 с.

419. Термодинамические свойства гексана / под ред. Б. А. Григорьева. Москва: Изд-во стандартов, 1990. 135 с.

420. Термодинамические свойства гелия / под ред. В. В. Сычева. Москва: Изд-во стандартов. 1984. 320 с.
421. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 2-х т. / В. П. Глушко (отв. ред.) и др. Т. 2. Таблицы термодинамических свойств. Москва: Изд-во АН СССР, 1962. 916 с.
422. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. Т. 4. Книга 2. Таблицы термодинамических свойств./ Л. В. Гурвич (отв. ред.) и др. Москва: Наука, 1982. 557 с.
423. Термодинамические свойства кислорода / под ред. В. В. Сычева. Москва: Изд-во стандартов, 1981. 304 с.
424. Термодинамические свойства легких углеводородов метанового ряда / под ред. К. В. Оноприенко. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 96 с.
425. Термодинамические свойства пропана / под ред. В. В. Сычева. Москва: Изд-во стандартов, 1989. 266 с.
426. Термодинамические свойства этана / под ред. В. В. Сычева. Москва: Изд-во стандартов, 1982. 304 с.
427. Термодинамические свойства этилена / под ред. В.В. Сычева Москва: Изд-во стандартов, 1981. 280 с.
428. Технично-економическая оценка получения водорода метордом подземной газификации угля / Ю. В. Стефаник и др. *Альтернативная энергетика и экология*. 2011. №4(82). С.55–89.
429. Технологія підземної газифікації вугілля. *Шахтар Галичини*. URL: www.lvug.com.ua/2010/12/03/2011-01-19-08-29-23.
430. Тиссен Д. Формы серы в углях. *Химия твердого топлива: сб.* Ч. 1. Москва: ИЛ, 1951. С. 70–101.
431. Толстой А. П. Жидкое топливо из угля. *Углекимический журнал*. 2007. № 1–2. С. 54–56.
432. Трайбус М. Термостатика и термодинаміка Москва: “Энергия”, 1970. 504с.

433. Трубочатий реактор газифікації некондиційних твердих горючих копалин / Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Бучинська А. В., Подольський М. Р., Кульчицька-Жигайло Л. З.: патент на корисну модель UA №129618, МПК F23B 90/06(2011.01), F02C 3/28 (2006.01); заявл. 06.04.2018; опубл. 12.11.2018, Бюл. № 21.
434. Трубочатий реактор для газифікації вугільної пульпи / Гвоздевич О. В., Брик Д. В., Подольський М. Р., Бучинська А. В., Кульчицька-Жигайло Л. З.: патент на корисну модель UA №122929, МПК F23B 90/06(2011.01), F02C 3/28 (2006.01); заявл. 09.10.2017; опубл. 25.01.2018, Бюл. № 2.
435. Трубочатий реактор / Чекалюк Э. Б., Брык Д. В., Виноградов И. Д.: А. с. № 1621496А1 СССР. 1988. 6 с. ДСП.
436. Трушина Г.С., Щипачев М.С. Значение угольной промышленности в развитии мировой энергетики. *Уголь*. 2011. № 10. С. 40–42.
437. Угли Северного Донбасса как сырье для современной энергетики. Сообщение 2. Угли Миллеровской западной площади как сырье для термической переработки / О. С. Фоменко и др. *Вопр. химии и хим. технологии*. 1985. Т. 77. Вып. 18. С. 116–118.
438. Угли Северного Донбасса как сырье для современной энергетики. Сообщение 3. Особенности углей участка Богдановского южного 2 Петровского месторождения / О. С. Фоменко и др. *Вопр. химии и хим. технологии*. 1988. Вып. 10. С. 118–120.
439. Узіюк В. І., Бик С. І., Ільчишин А. В. Газогенераційний потенціал кам'яновугільних басейнів України. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2001. № 2. С. 110–121.
440. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. Москва: Metallurgiya, 1965. 240 с.
441. Уилсон К. Л. Уголь – "мост в будущее". Москва: Недра, 1985. 496 с.
442. Устройство для обработки призабойной зоны / Тагиров К.М., Кононцев В.В., Луценко Ю.Н. Опубл.15.05.1976.: А.с. 514088 СССР. Бюл. №18.
443. Устройство для подземной газификации угольного пласта / Ю.Ф.

- Васючков и др. : А. с. 1508648 СССР. Оpubл.15.05. 87. Бюл. №5.
444. Устройство для создания горизонтальных выработок в растворимых формациях / В. А. Басий и др.: А.с. 796395 СССР. Оpubл.15.01.1981. Бюл. №2.
445. Устройство для создания радиальных каналов в пласте / Рыбчак А.В., Мельник В.И., Белоусов В.И. :А.с. 832070 СССР. Оpubл. 23.05.1976. Бюл. №19.
446. Утилизация пластмасс и резиносодержащих отходов с получением жидкого топлива / А. А. Кричко и др. *Химия и природосберегающие технологии использования угля*: сб. трудов Межд. конф. (Звенигород, РФ,15–17 февр. 1999 г). Звенигород, 1999. С. 44–45.
447. Файнгольд С.И. Производство моющих веществ на основе продуктов переработки сланцев. Москва: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1969. 48 с.
448. Фальштинський В. С., Дичковський Р. О. , Табаченко М. М. Новітня технологія розробки вугільних пластів на базі свердловинної газифікації. *Уголь України*. 2010. № 1. С. 10–13.
449. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов: справочник / под ред. В. М.Татевского. Москва: Гостоптехиздат, 1960. 412 с.
450. Физическая химия: учеб. пособие для хим.-тех. спец. вузов / И. Н. Годиёв и др.; под ред. К. С. Краснова. Москва: Высшая школа, 1982. 687 с.
451. Фомина А. С., Шелоумов В. В., Суурмаа Р. А. Нэрозин-сланцевый препарат для борьбы с эрозией почв и закрепления подвижных песков. Москва: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1972. 38 с.
452. Характеристика смолы газификации сапропелитового угля Львовско-Волынского бассейна / Д. В. Брык и др. *Химия твердого топлива*. 1986. № 5. С. 63–68.
453. Хилько М. І. Екологічна безпека України: навчальний посібник. Київ, 2017. 267 с.
454. Химические вещества из угля / под. ред. Ю. М.Фальбе. Москва: Химия, 1980. 616 с.
455. Химия и переработка углей / под ред. В. Г. Липович. Москва: Химия, 1988. 336 с.

456. Химия и технология горючих сланцев. Ленинград: Химия, 1968. 316 с.
457. Химия твердых горючих ископаемых / С. Г. Аронов и др. Харьков: Изд. Харьковского гос. ун-та, 1960. 371с.
458. Хлопов С. В., Евстафьев С. Н., Тутурина В. В. Изучение механизма терморастворения углей. *Горючие сланцы*. 1989. Т. 6. № 3. С. 263.
459. Хоха Ю. В., Брик Д. В. Визначення деяких якісних характеристик продуктів спікання шихт з сапропелітовим вугіллям. *Вуглехімічний журнал*, 2020, № 5, С. 4–8.
460. Хоха Ю. В., Брик Д. В. Напівкоксування сапропелітового вугілля окремих шахт Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. *Вуглехімічний журнал*. 2019 №5 С. 37-44.
461. Хоха Ю. В., Брик Д. В., Любчак О. В., Яковенко М. Б. Хіміко-технологічні властивості сапропелітового вугілля пласта n8 Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. *Новітні проблеми геології: мат. наук.-практ. конф., присвяченої В.П. Макридіну (Харків, 02-04 квітня 2020 р.)*. Харків: В-во Іванченка І.С., 2020. С. 115-117.
462. Хоха Ю. В., Брик Д. В., Павлюк Л. Ф., Яковенко М. Б., Любчак О. В. Використання сапропелітового вугілля Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну як компоненту шихти для коксохімічного виробництва. Мінерально-сировинні багатства України: шляхи оптимального використання: IX наук.-практ. конференція (Хорошів, 2 жовтня, 2020). 2020. С. 98-103. URL: http://www.igs-nas.org.ua/images/conf/proceedings_horoshiv/proceedings_horoshiv_2020.pdf.
463. Хоха Ю. В., Любчак О. В., Брик Д. В. Рівняння стану індивідуальних речовин для термобаричних умовин земної кори та верхньої мантії. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2006. № 2. С. 85–96.
464. Хоха Ю. В., Любчак О. В. Активність води в термодинамічних умовах земної кори та верхньої мантії. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2005. № 3–4. С. 104–109.
465. Хоха Ю., Яковенко М., Любчак О., Брик Д. Рівноважні температури

формування вуглеводневих газів в осадових товщах Західного нафтогазоносного регіону України (за даними термодинамічного моделювання). *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2019. № 4 (181). С. 66-77.

466. Храмов В., Бучинська І. Оцінка некондиційної вугленості Південно-західного вугленосного району Львівсько-Волинського басейну. *Геологія і геохімія горючих копалин*. № 1 2007 С.45-50.

467. Храмов В.М. Геологічні критерії придатності некондиційних вугільних пластів для підземної газифікації (на прикладі Львівсько-Волинського басейну): автореф. дис. на здобуття наук ступеня канд. геол. наук. Дніпропетровськ, 2008. 20 с.

468. Храпкин С. Г. Пожидаев С. Д. О направлениях исследований соленых углей. *Ресурсы твердых горючих ископаемых, их увеличение и комплексное использование в народном хозяйстве*: тез. докл. VII Всесоюз. угольн. совещ. Ростов-на-Дону, 1981. Ч. 1. С. 383–384.

469. Цілі сталого розвитку в Україні URL: <http://sdg.org.ua/ua/sdgs-and-governments> (дата звернення 26.09.2020).

470. Чекалюк Э. Б. Определение температуры подземного очага горения по содержанию СО и СО₂ в продуктах окисления. *Нефтяная и газовая промышленность*. 1973. № 1. С. 23–25.

471. Чекалюк Э. Б. Термодинамика нефтяного пласта. Москва: Недра, 1965. 236 с.

472. Чекалюк Э. Б. Термодинамические основы теории минерального происхождения нефти. Киев: Наук. думка, 1971. 256 с.

473. Чекалюк Э. Б. Утилизация топливных ресурсов в отложениях карпатских менилитовых сланцев. *Вест. АН УССР*. 1982. № 1. С. 41–47.

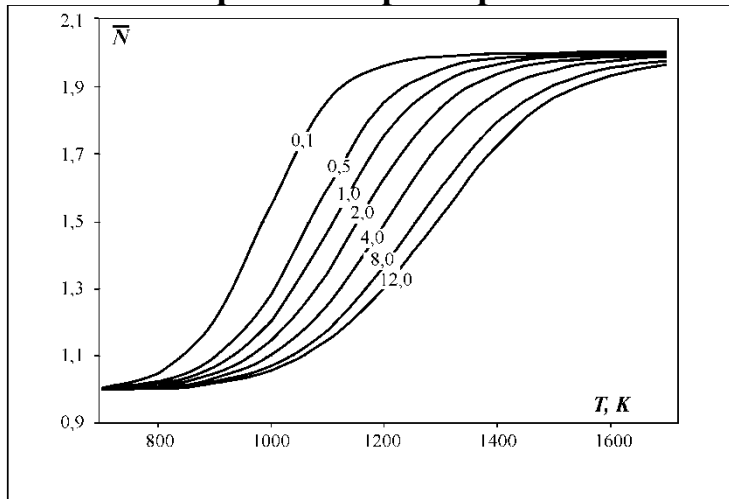
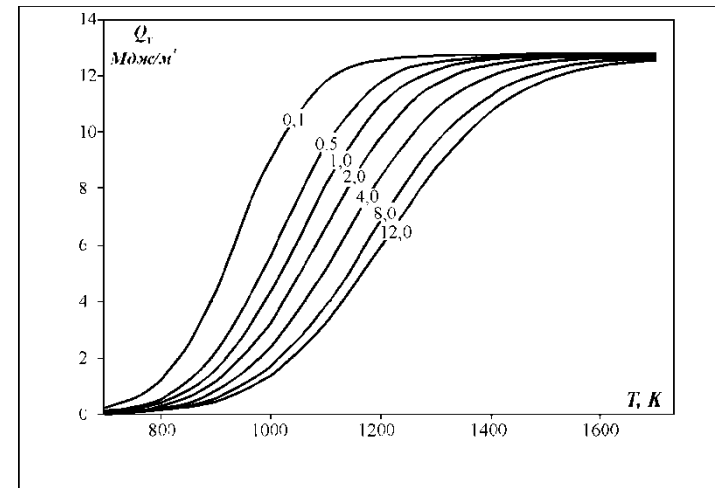
474. Чуханов З. Ф. Научно-технические проблемы развития топливно-энергетического комплекса СССР. *Вест. АН СССР*. 1976. № 9. С. 104–119.

475. Шендрик Т. Г., Симонова В. В., Потоцкая Л. Л. Распределение натрия в “соленых” углях Западного Донбасса. *Структура и свойства ископаемых углей*. Киев, 1986. 148 с.

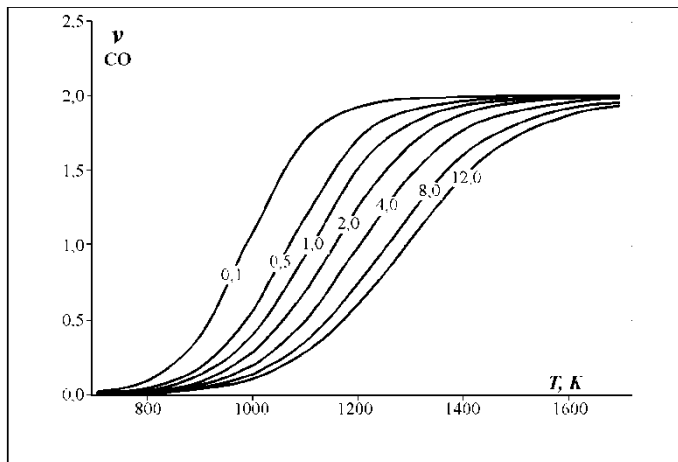
476. Шиллинг Г.-Д., Бонн Б., Краус У. Газификация угля: горное дело – сырьё – энергия: пер. с нем. Москва: Недра, 1976. 175 с.
477. Шпирт М. Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых / под. ред. Б. Н. Ласкорина. Москва: Недра, 1986. 255 с.
478. Шульга В. Ф. Кривега Т. А., Шараева Л. Н. Связь вещественного состава угольных пластов Западного Донбасса с условиями формирования подпочвы и кровли. *Технол. добычи угля подземн. способом*. 1972. № 7. С. 35–36.
479. Шульжик Ю. О., Яворський М. С. Перспективи використання нетрадиційних видів палива і джерел енергії в Україні. *Нетрадиційні і поновлювальні джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні*: зб. наук. ст. II Міжн. наук.-практ. конф. (Львів, 19–20 червня 2003 р.). Львів: ЛВЦНТЕІ, 2003. С. 26–30.
480. Шульжик Ю. О., Яворський М. С. Використання нетрадиційних видів палива і джерел енергії запорука енергетичної безпеки України. *Нетрадиційні і поновлювальні джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні*: зб. наук. ст. III міжн. наук.-практ. конф. (Львів, 14–15 квітня 2005 р.). Львів: ЛВЦНТЕІ, 2005. С. 60–64.
481. Экстракция углей активными растворителями в связи со склонностью их к восстановлению / Екатеринина Л. Н., Мотовилова Л. В., Долматова А. Г., Жарова М. Н. *Химия твердого топлива*. 1978. № 5. С. 42–43.
482. Эпик И. Важнейшие опытные промышленные и демонстрационные установки для переработки горючих сланцев. *Изв. АН ЭССР. Химия*, 1983. Т. 32. № 2. С. 81–97.
483. Юдович Я.Э. Геохимия ископаемых углей: Неорганические компоненты. Ленинград: Наука, 1978. С. 180-183.
484. Янко С.В., Трошенькин Б.А., Янко С.В. Перспективы освоения глубоко залегающих угольных месторождений. *Уголь Украины*. 2010. № 10. С. 3–10.

ДОДАТКИ

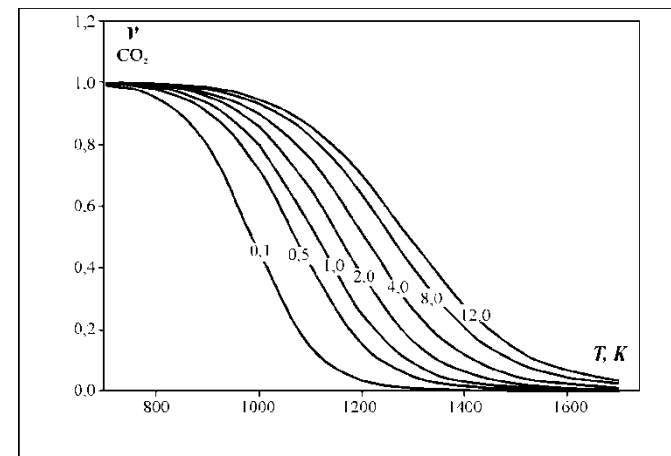
Рівноважні теплофізичні характеристики синтезованого газу у реакціях

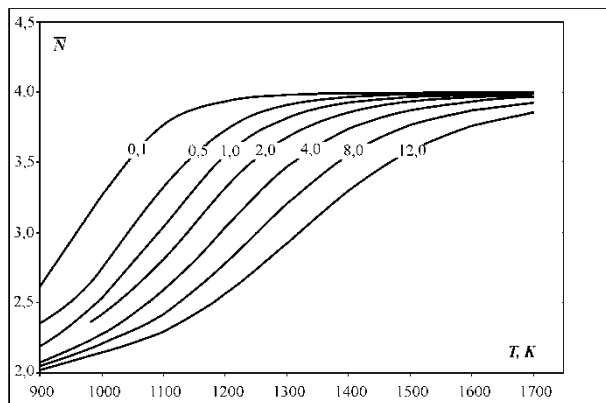
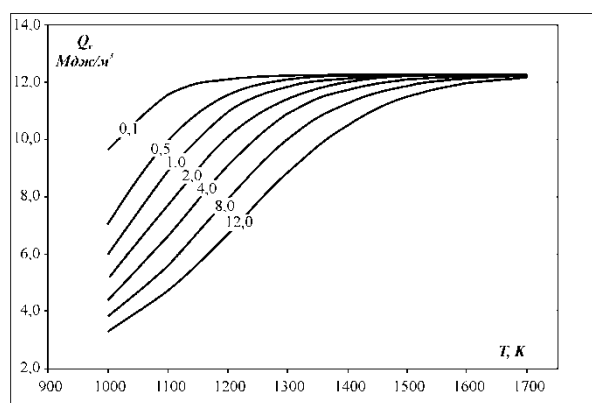
а) вихід газу в молях /мольО₂

б) загальна теплота згоряння газу



в) Вміст CO у газі у мольних частках

г) вміст CO₂ у газі у мольних часткахРисунок А.1 – Рівноважні теплофізичні характеристики газу у реакції C+O₂, тиск в МПа

а) Вихід газу в молях /моль O_2 

б) Загальна теплота згоряння газу

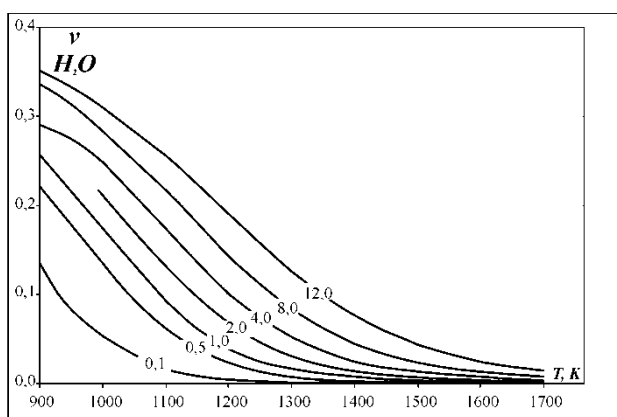
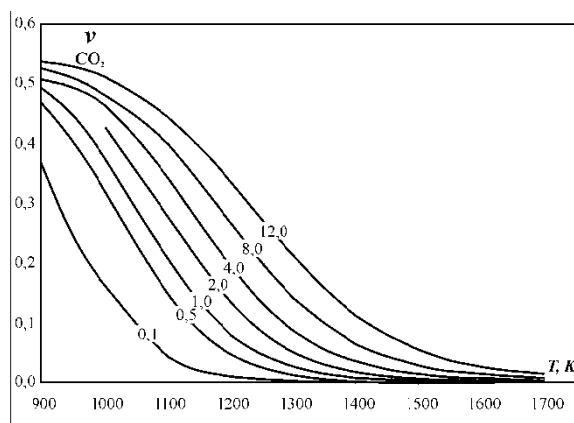
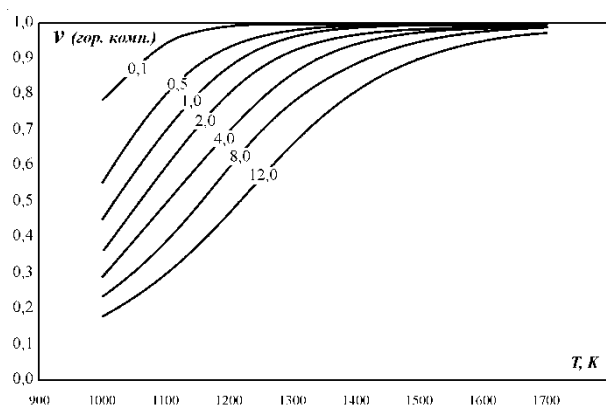
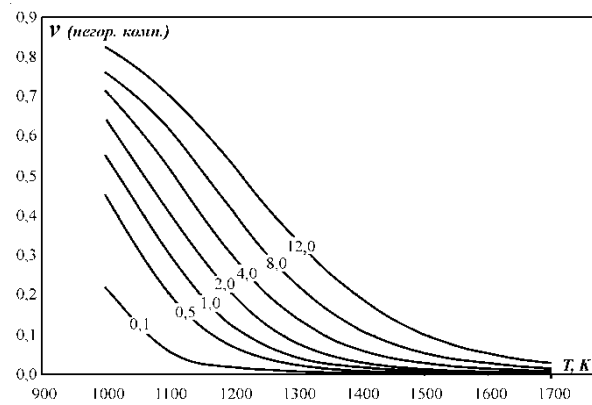
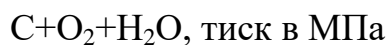
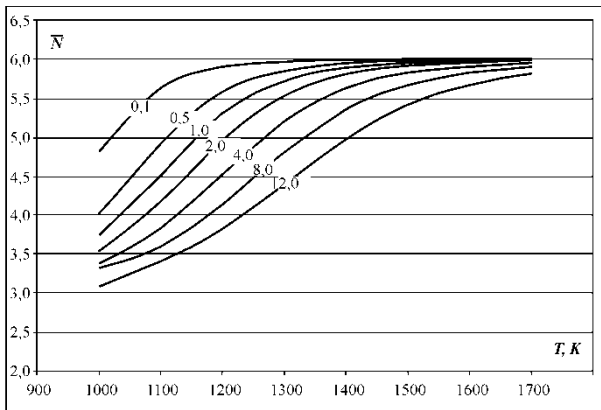
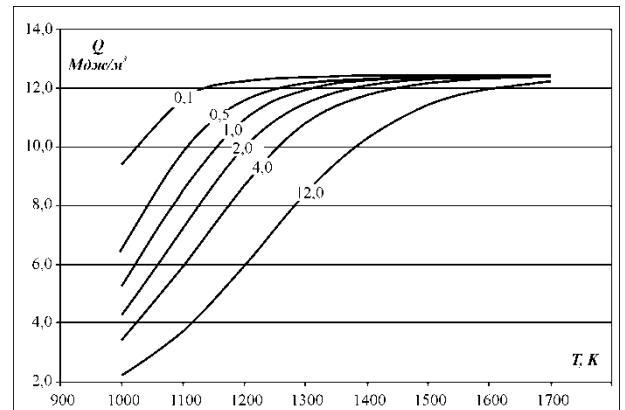
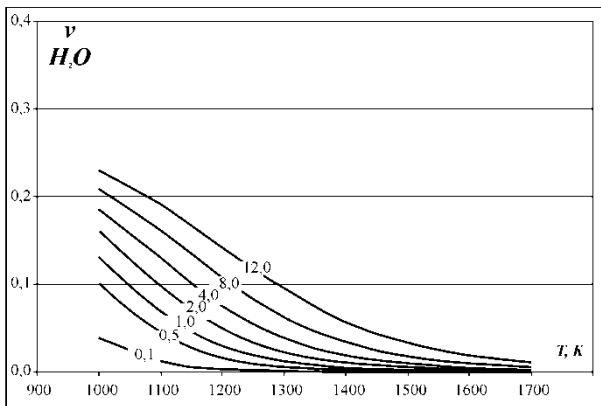
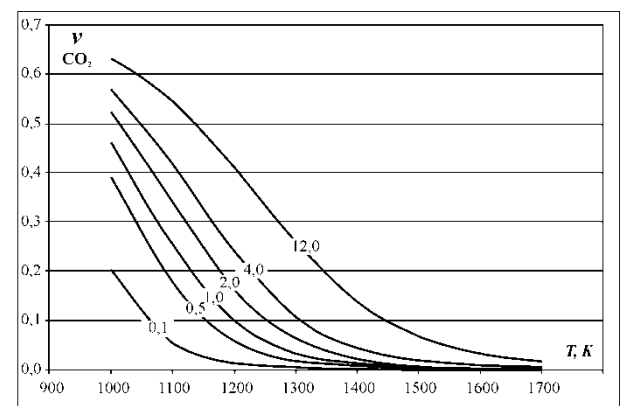
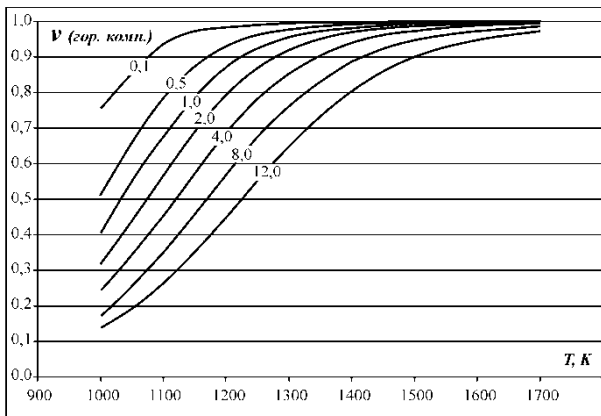
в) вміст H_2O у газі у мольних часткахг) вміст CO_2 у газі у мольних часткахд) вміст горючих компонентів
у мольних часткахе) вміст негорючих компонентів
у мольних частках

Рисунок А.2 – Рівноважні теплофізичні характеристики газу у реакції

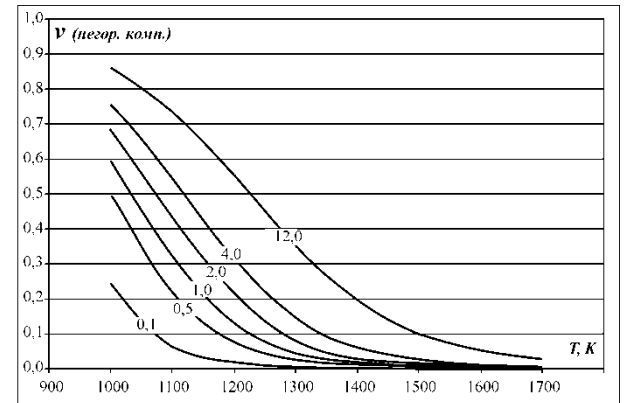


а) вихід газу в молях /моль O_2 

б) загальна теплота згоряння газу

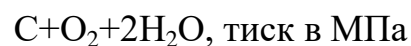
в) вміст H_2O у газі у мольних часткахг) вміст CO_2 у газі у мольних частках

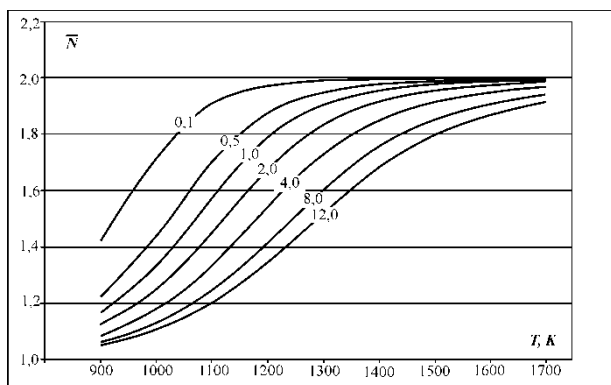
д) вміст горючих компонентів у мольних частках



е) вміст негорючих компонентів у мольних частках

Рисунок А.3 – Рівноважні теплофізичні характеристики газу у реакції





а) загальна кількість молів системи

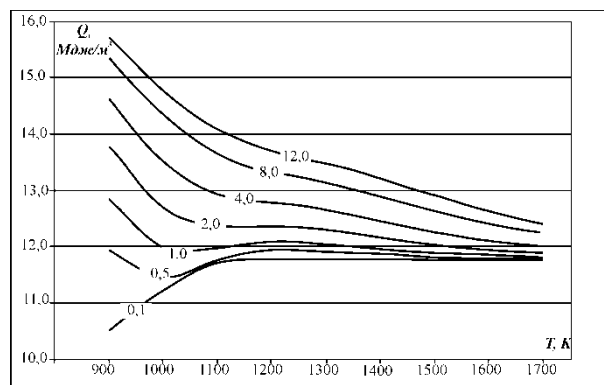
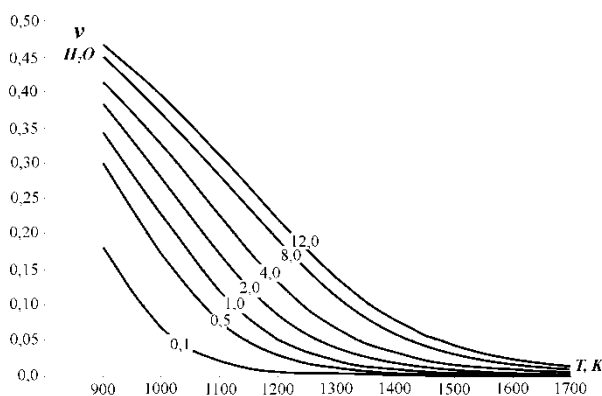
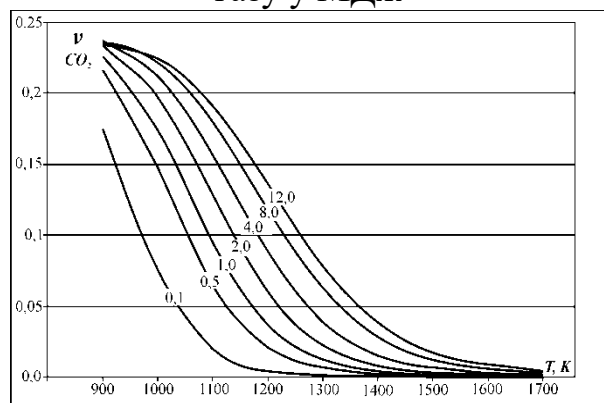
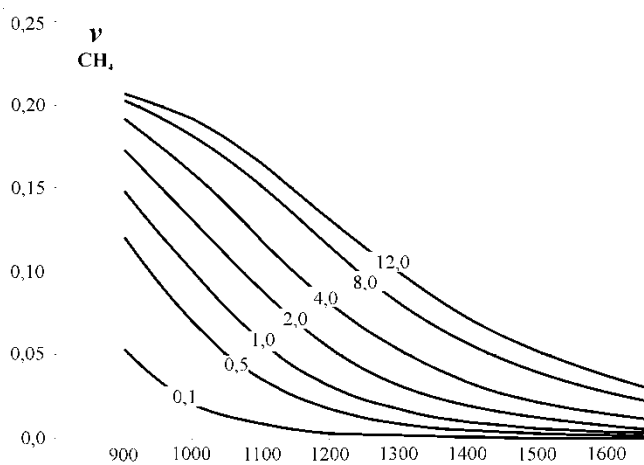
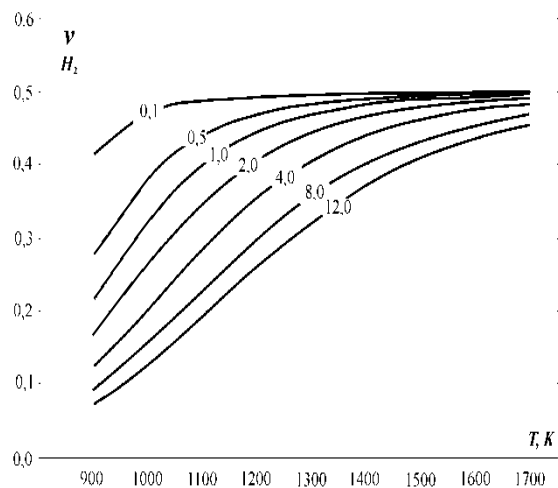
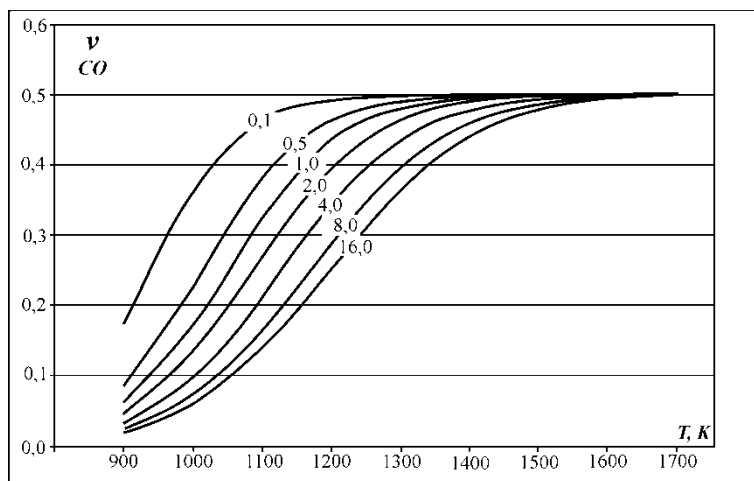
б) теплотворна здатність 1 м³ сухого газу у МДжв) вміст H₂O у газі у мольних часткахг) вміст CO₂ у газі у мольних часткахд) вміст CH₄ у мольних часткахе) вміст H₂ у мольних частках

Рисунок А.4 – Рівноважні теплофізичні характеристики газу у реакції

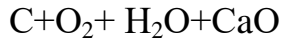
C+H₂O, тиск в МПа



є) Вміст CO у мольних частках

Продовження Рисунок А.4 – Рівноважні теплофізичні характеристики газу у реакції $C+H_2O$, тиск в МПа

Таблиця А.1 – Рівноважні теплофізичні характеристики газу у реакції



Т, К	Мольні частки компонентів					Загальна кількість молів газу, \bar{N}	N_{CaO}	Теплота згоряння газу Q_{T} , МДж/м ³
	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄			
1	2	3	4	5	6	7	8	
0,1 МПа								
973,15	0,093	0,463	0,315	0,102	0,028	1,637	0,122	8,415
1073,15	0,029	0,484	0,448	0,029	0,011	1,872	0,153	10,150
1173,15	0,009	0,492	0,488	0,007	0,005	1,96	0,164	10,676
1273,15	0,003	0,496	0,497	0,002	0,002	1,986	0,167	10,803
1373,15	0,001	0,498	0,499	0,001	0,001	1,994	0,168	10,835
1473,15	0,001	0,499	0,5	0	0,001	1,997	0,168	10,846
1573,15	0	0,499	0,5	0	0	1,998	0,168	10,855
1673,15	0	0,499	0,5	0	0	1,998	0,168	
0,2 МПа								
973,15	0,138	0,427	0,255	0,133	0,047	1,517	0,111	7,538
1073,15	0,051	0,468	0,412	0,049	0,02	1,786	0,144	9,654
1173,15	0,017	0,484	0,477	0,013	0,009	1,925	0,161	10,520
1273,15	0,006	0,492	0,494	0,004	0,005	1,972	0,166	10,757
1373,15	0,002	0,496	0,498	0,001	0,003	1,988	0,168	10,832
1473,15	0,001	0,497	0,5	0	0,001	1,994	0,168	10,850
1573,15	0,001	0,498	0,5	0	0,001	1,997	0,168	10,848
1673,15	0	0,499	0,5	0	0,001	1,998	0,168	
0,5 МПа								
973,15	0,207	0,357	0,183	0,17	0,083	1,37	0,1	6,402
1073,15	0,098	0,429	0,345	0,085	0,043	1,632	0,129	8,708
1173,15	0,038	0,464	0,449	0,029	0,021	1,839	0,154	10,114
1273,15	0,014	0,481	0,486	0,009	0,011	1,935	0,164	10,631
1373,15	0,006	0,489	0,496	0,003	0,006	1,971	0,167	10,781
1473,15	0,003	0,494	0,499	0,001	0,004	1,985	0,168	10,829
1573,15	0,001	0,496	0,5	0	0,002	1,992	0,168	10,856
1673,15	0,001	0,497	0,5	0	0,002	1,995	0,168	
1,0 МПа								
973,15	0,261	0,296	0,138	0,192	0,113	1,277	0,092	5,646
1073,15	0,146	0,383	0,286	0,117	0,068	1,503	0,119	7,829
1173,15	0,065	0,435	0,414	0,048	0,037	1,737	0,146	9,616
1273,15	0,027	0,464	0,472	0,016	0,021	1,88	0,161	10,435
1373,15	0,011	0,479	0,492	0,006	0,012	1,944	0,166	10,719
1473,15	0,005	0,488	0,498	0,002	0,007	1,971	0,168	10,814
1573,15	0,003	0,492	0,5	0,001	0,005	1,984	0,168	10,838
1673,15	0,001	0,495	0,5	0	0,003	1,99	0,168	

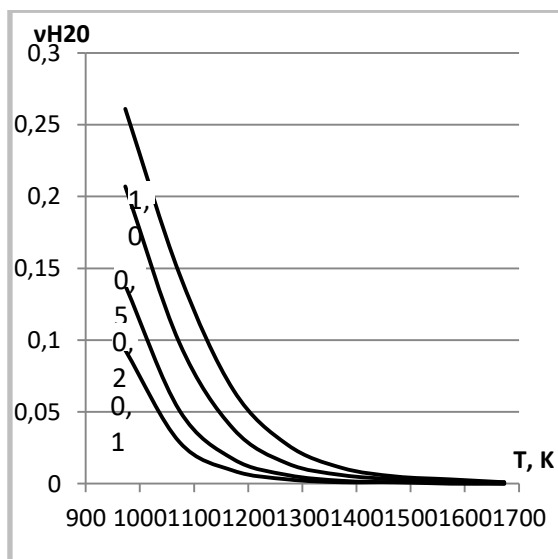
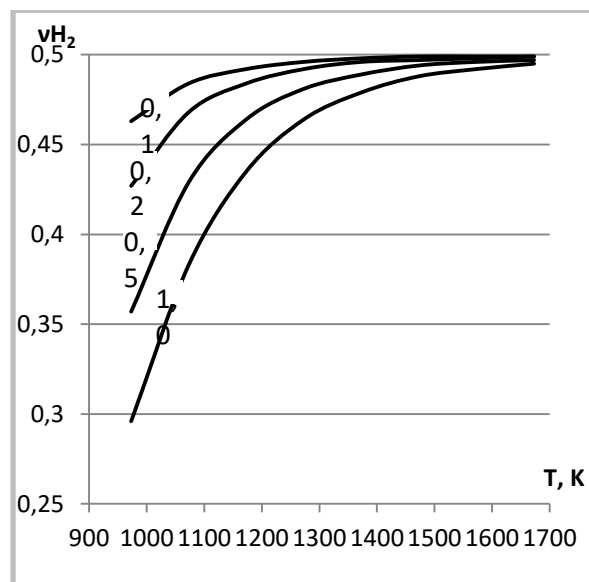
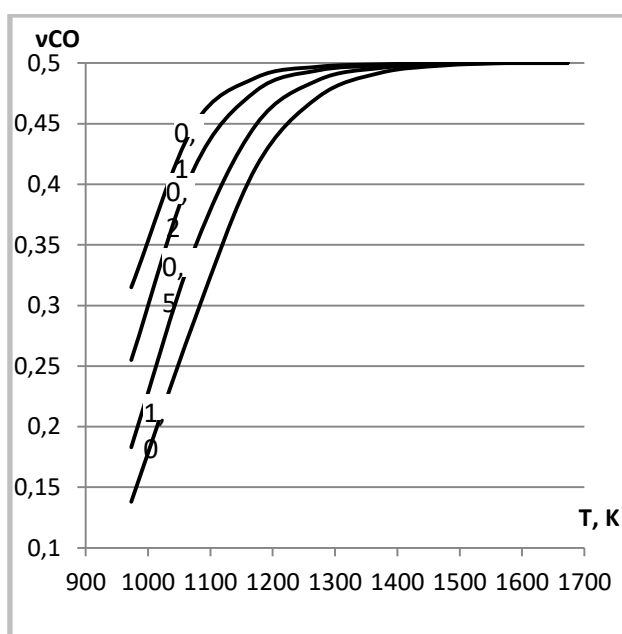
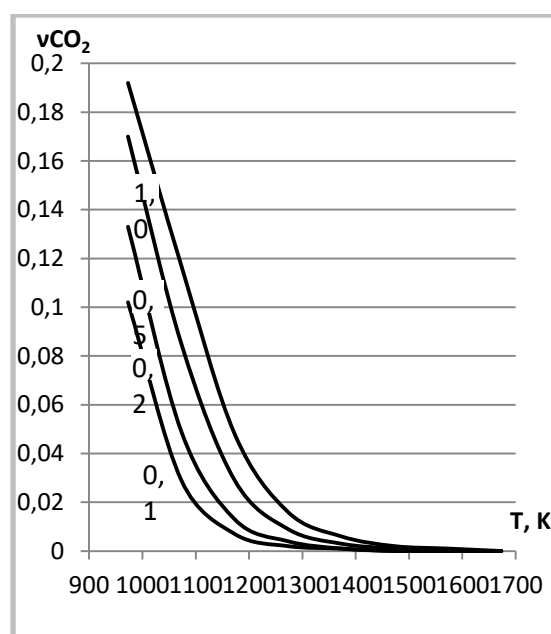
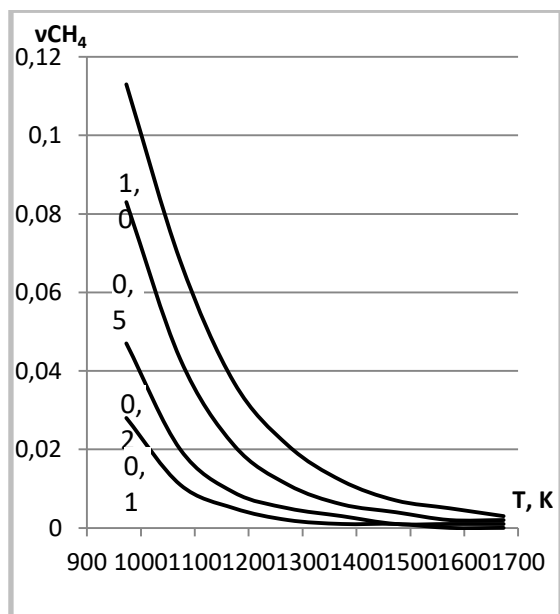
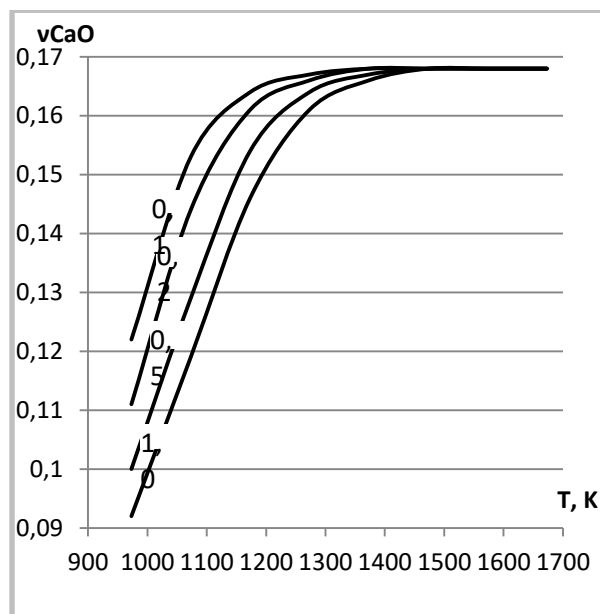
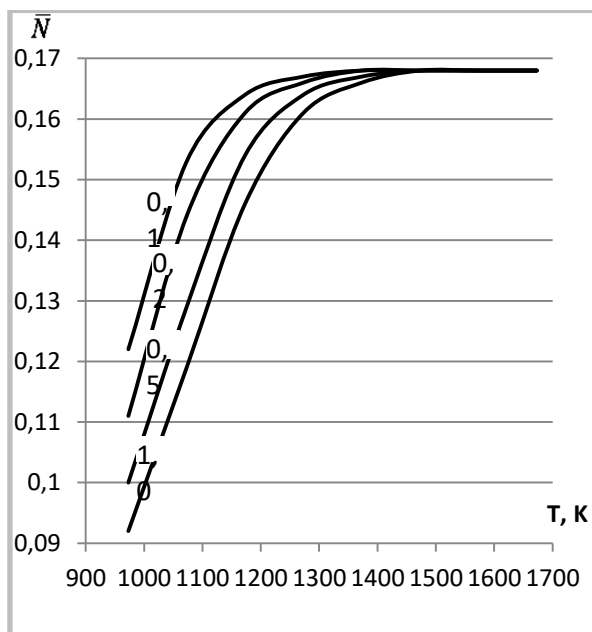
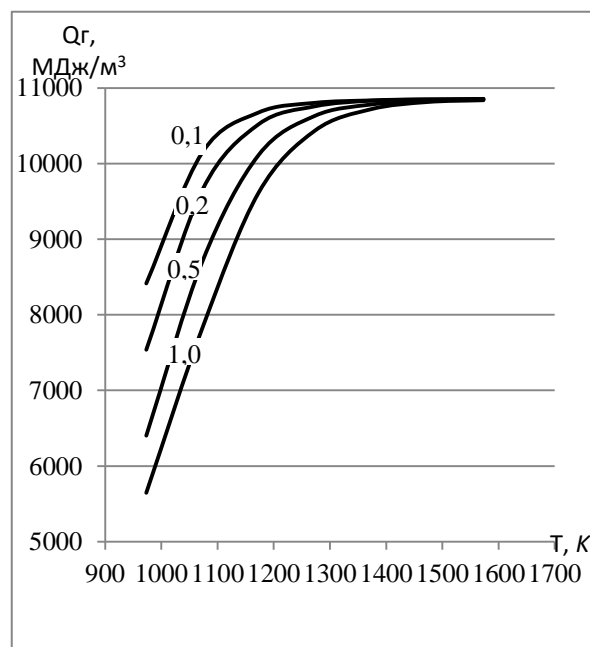
а) вміст H_2O у газі у мольних часткахб) вміст H_2 у газі у мольних часткахв) вміст CO у мольних часткахг) вміст CO_2 у мольних частках

Рисунок А.5 – Рівноважні теплофізичні характеристики газу
у реакції $\text{C} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaO}$, тиск в МПа

д) Вміст CH_4 у мольних часткахе) Вміст CaO у мольних часткахє) Загальна кількість молів \bar{N} системиж) Теплота згоряння газу Q_g , МДж/м^3

Продовження Рисунок А.5 – Рівноважні теплофізичні характеристики газу
у реакції $\text{C} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaO}$, тиск в МПа

Результати експериментів з газифікації сапропелітового вугілля ЛВБ на стендовій установці

Таблиця Б.1 – Експеримент №3

Дуття – повітря; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 172 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 980⁰С, тиск – 0,24 МПа.

Вихід: зольний залишок – 102 кг, смола – 15,1 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
1	71,02	1,00	7,86	13,10	6,96	0,05	сл.	20,11	2,44
2	71,69	1,04	6,57	15,33	5,31	0,05	сл.	20,69	2,55
3	68,31	0,81	5,32	17,96	7,51	0,09	сл.	25,56	3,13
Середнє значення								22,12	2,71

Таблиця Б.2 – Експеримент №4

Дуття – повітря; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 168 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 920⁰С, тиск – 0,21 МПа.

Вихід: зольний залишок – 77 кг, смола – 16,1 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
1	69,66	1,61	4,17	8,73	14,28	1,48	0,08	24,57	3,31
2	66,74	1,77	3,58	23,44	3,51	0,89	0,06	27,9	3,56
3	68,58	3,94	2,80	20,56	2,97	1,06	0,09	24,68	3,23
4	67,33	2,02	1,66	21,30	6,41	1,23	0,05	28,99	3,77
5	61,79	1,45	2,85	24,70	7,64	1,46	0,12	33,92	4,44
Середнє значення								28,01	3,66

Таблиця Б.3 – Експеримент №8

Дуття: в пробах 1–4, 6 – повітря, в пробі 5 – вода; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 169 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 950⁰С, тиск – 0,28 МПа.

Вихід: зольний залишок – 85,5 кг, смола – 11,7 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
1	61,19	2,13	5,02	20,81	9,51	0,92	0,31	31,36	4,17
2	49,39	1,08	6,79	24,89	16,82	0,73	0,32	42,69	5,44
3	49,64	1,01	5,61	21,59	21,06	0,83	0,25	43,74	5,53
4	48,92	1,58	10,65	18,25	19,41	0,82	0,33	38,81	5,01
5*	7,31	0,98	10,39	44,59	35,31	1,09	0,13	81,18	9,95
6	65,98	1,94	3,82	18,21	9,51	0,41	0,07	28,22	3,51
Середнє значення (* - без проби №5)								37,02	4,71

Таблиця Б.4 – Експеримент №9

Дуття: в пробах 1–5, в пробі 6 – вода; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 148 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 990⁰С, тиск – 0,30 МПа.

Вихід: зольний залишок – 81 кг, смола – 16,1 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
	58,89	1,28	7,98	20,29	10,4	0,87	0,26	31,82	4,16
	57,18	1,59	6,52	14,99	18,71	0,73	0,28	34,71	4,47
	52,09	1,18	11,45	19,69	14,74	0,48	0,36	35,27	4,51
	53,1	1,03	3,98	25,5	15,59	0,55	0,22	41,86	5,21
	51,1	0,98	4,79	21,81	20,35	0,71	0,25	43,12	5,47
*	3,38	0,22	4,19	63,97	26,94	1,19	0,04	92,14	10,97
Середнє значення (* - без проби №6)								37,36	4,76

Таблиця Б.5 – Експеримент №10

Дуття – повітря; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 170 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 980⁰С, тиск – 0,25 МПа.

Вихід: зольний залишок – 104 кг, смола – 11,7 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
1	71,02	1,01	7,86	13,1	6,96	0,05	-	20,11	2,41
2	71,69	1,04	6,57	15,33	5,31	0,05	-	20,7	2,48
3	68,3	0,81	5,32	17,96	7,51	0,09	-	25,56	3,07
4	67,51	1,14	6,45	19,65	4,1	1,15	-	24,9	3,06
Середнє значення								22,82	2,76

Таблиця Б.6 – Експеримент №11

Дуття – повітря; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 166 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 880⁰С, тиск – 0,26 МПа.

Вихід: зольний залишок – 79 кг, смола – 10,3 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
1	69,63	1,63	4,15	8,71	14,3	1,47	0,09	24,57	3,3
2	66,73	1,78	3,56	23,42	3,53	0,9	0,06	27,91	3,57
3	68,55	3,96	2,79	20,55	2,99	1,07	0,09	24,7	3,24
4	67,31	2,04	1,65	21,29	6,4	1,21	0,06	28,96	3,78
5	61,83	1,43	2,83	24,68	7,66	1,47	0,11	33,92	4,45
Середнє значення								28,01	3,67

Таблиця Б.7 – Зведені результати газифікації сапропелітового вугілля на повітряному дутті

№ експерименту	Завантажено вугілля	Вихід основних продуктів газифікації				Середня теплота згоряння газу за складом, МДж/м ³
		Зола		Смола		
		кг	% мас. на вугілля	кг	% мас. на вугілля	
3	172	102	59,3	15,1	8,8	2,71
4	168	77	45,8	14,9	8,9	3,66
8	169	85,5	50,6	11,7	6,9	4,71
9	148	81,0	54,7	10,1	6,8	4,76
10	170	104,0	61,2	11,7	6,9	2,76
11	166	79,0	47,6	10,3	6,2	3,67
Всього	993	528,5	53,2	73,8	7,4	3,73

Таблиця Б.8 – Експеримент №1

Дуття: у пробах 1-5, 7 – водно-повітряна суміш, в пробі 6 – вода; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 170,5 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 970⁰С, тиск – 0,23 МПа.

Вихід: зольний залишок – 86,0 кг, смола – 20,4 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
1	59,38	2,3	6,7	24,35	6,21	0,84	0,23	31,63	4,09
2	61,11	2,12	5,12	20,93	9,49	0,9	0,33	31,65	4,16
3	49,33	1,12	6,81	24,91	16,8	0,7	0,33	42,74	5,43
4	49,58	1,02	5,66	21,66	21,01	0,84	0,24	43,75	5,54
5	48,96	1,56	10,68	18,28	19,38	0,83	0,32	38,81	4,99
6*	7,36	0,95	10,41	44,63	35,27	1,11	0,18	81,07	9,99
7	66,17	1,76	3,86	18,25	9,49	0,39	0,08	28,21	3,48
Середнє значення (* - без проби № 6)								36,13	3,96

Таблиця Б.9 – Експеримент №2

Дуття: у пробах 1-5, 7 – водно-повітряна суміш, в пробі 6 – вода; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 152 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 960⁰С, тиск – 0,20 МПа.

Вихід: зольний залишок – 83,0 кг, смола – 18,5 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
1	58,95	1,22	8,02	20,34	10,33	0,85	0,29	31,81	4,14
2	57,25	1,53	6,56	15	18,68	0,72	0,28	34,68	4,45
3	52,16	1,11	11,5	19,74	14,69	0,45	0,36	35,24	4,49
4	53,09	1,04	4,01	25,49	15,61	0,56	0,21	41,87	5,22
5	51,12	0,96	4,81	21,83	20,33	0,7	0,26	43,12	5,48
6.*	3,44	0,2	4,22	64,03	26,91	1,18	0,03	92,15	11,22
Середнє значення (* - без проби № 6)								37,34	4,75

Таблиця Б.10 – Експеримент №5

Дуття – водно-повітряна суміш; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 168,5 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 1040⁰С, тиск – 0,23 МПа.

Вихід: зольний залишок – 72,5 кг, смола – 20,7 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
1	57,19	1,05	2,78	21,15	16,50	1,24	0,1	38,99	4,99
2	55,99	1,04	5,76	21,90	14,57	0,73	0,1	37,3	4,53
Середнє значення								38,15	4,76

Таблиця Б.11 – Експеримент №6

Дуття – водно-повітряна суміш; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 214 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 840⁰С, тиск – 0,20 МПа.

Вихід: зольний залишок – 80,0 кг, смола – 25,4 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
1	61,81	1,07	3,54	24,34	7,42	1,73	0,09	33,58	4,44
2	60,99	1,14	3,6	22,24	10,42	1,51	0,1	34,27	4,48
3	57,26	1,08	3,62	22,47	13,81	1,65	0,11	38,04	4,99
4	56,17	0,99	3,78	24,63	13,01	1,3	0,12	39,06	4,97
5	66,32	1,16	4,34	16	11,14	1,02	0,02	28,18	3,6
Середнє значення								34,63	4,50

Таблиця Б.12 – Експеримент №7

Дуття – водно-повітряна суміш; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 113,4 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 960⁰С, тиск – 0,22 МПа.

Вихід: зольний залишок – 49,7 кг, смола – 14,3 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
1	70,15	0,79	7,87	10,85	9,3	1,03	-	21,18	2,77
2	68,31	0,8	3,07	20,96	5,22	1,53	0,1	27,81	3,73
3	68,2	2,2	4,51	18,3	5,4	1,25	0,1	25,05	3,35
Середнє значення								24,68	3,28

Таблиця Б.13 – Експеримент №12

Дуття – водно-повітряна суміш; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 203 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 830⁰С, тиск – 0,24 МПа.

Вихід: зольний залишок – 120 кг, смола – 23,8 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
1	61,74	1,11	3,49	23,29	8,45	1,82	0,1	33,66	4,44
2	61,01	1,13	3,58	22,21	10,45	1,5	0,11	34,27	4,48
3	57,17	1,12	3,6	22,52	13,83	1,64	0,12	38,11	4,89
4	56,15	1,01	3,75	24,53	13,14	1,31	0,11	39,09	4,96
5	66,31	1,17	4,33	15,95	11,2	1,01	0,03	28,19	3,61
Середнє значення									4,48

Таблиця Б.14 – Експеримент №13

Дуття – водно-повітряна суміш; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 109 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 840⁰С, тиск – 0,27 МПа.

Вихід: зольний залишок – 59 кг, смола – 11,8 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
1	67,67	3,24	3,59	12,79	7,7	2,36	2,65	25,5	3,59
2	55,83	1,65	4,07	23,33	6,66	7,83	0,63	38,45	6,87
3	67,82	3,84	4,26	13,78	7,6	2,36	0,34	24,08	3,49
4	69,45	1,45	4,06	17,53	5,5	2,01	-	25,04	3,55
5	62,03	1,91	0,98	28,25	6,83	-	-	35,08	4,15
6	62,65	1,21	0,35	27,75	7,16	0,76	0,12	35,79	4,45
Середнє значення									4,35

Таблиця Б.15 – Експеримент №14

Дуття: для проб 1–4 – водно-повітряна суміш, для проб 5, 6 – вода; матеріал – сапропелітове вугілля; завантажено – 119 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 830⁰С, тиск – 0,22 МПа.

Вихід: зольний залишок – 68 кг, смола – 13,6 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
1	72,4	4,26	6,35	8,42	7,21	1,21	0,15	16,99	2,33
2	68,43	1,29	3,86	14,89	9,62	1,58	0,33	26,42	3,62
3	65,86	2,39	5,34	13,88	9,41	2,58	0,54	26,41	4,01
4	74,33	0,83	3,41	14,78	6,65	-	-	21,43	2,55
5*	6,79	0,56	8,49	43,14	39,92	1,01	0,09	84,16	10,21
6*	8,83	0,55	9,4	47,67	42,36	1,08	0,11	81,22	10,02
Середнє значення								42,77	6,01

Таблиця Б. 16 – Основні результати газифікації сапропелітового вугілля на водно-повітряному дутті

Середні значення: витрати повітря – 75 м³/год (експ. № 12-14), 100 м³/год (експ. № 1-7; води– 8,2 кг/год (або 0,2 кг/кг вугілля); тиску – 0,25 МПа; температури – 850⁰С.

№ експери-менту	Заван-тажено вугілля	Вихід основних продуктів газифікації				Середня теплота згоряння газу за складом, МДж/м ³
		Зола		Смола		
		кг	% мас. на вугілля	кг	% мас. на вугілля	
1	170,5	86	50,4	20,4	12,0	4,62
2	152	83	54,6	18,5	12,2	5,83
5	168,5	72,5	44,2	20,7	12,3	4,76
6	214,0	80	37,4	25,4	11,9	4,50
7	113,4	49,7	43,8	14,3	12,6	3,28
12	203	120	59,1	23,8	11,7	4,48
13	109	59	54,1	11,8	10,8	4,35
14	119	68	51,2	13,6	11,2	6,01
Всього	1249,4	626,2	50,1	148,5	11,9	4,94

Таблиця Б.17 Основні результати газифікації сапропелітового вугілля водою

№ експ.	№ про-би	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння за складом, МДж/м ³
		Негорючі компоненти			Горючі компоненти					
		N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	
8	5	7,31	0,98	10,39	40,59	35,31	1,09	0,13	81,18	9,95
9	6	3,38	0,22	4,19	63,97	26,94	1,19	0,04	92,14	10,97
1	7	7,36	0,95	10,41	44,63	35,27	1,11	0,18	81,07	9,99
2	6	3,44	0,20	4,22	64,03	26,91	1,18	0,03	92,15	11,22
14	5	6,79	0,56	8,49	43,14	39,92	1,01	0,09	84,16	10,21
14	6	8,83	0,55	9,40	47,67	32,36	1,08	0,11	81,22	10,02
Середнє значення									83,65	10,39

Результати експериментальних робіт з газифікації карпатських менілітових сланців на стендовій установці

Таблиця В.1 – Експеримент №1

Дуття – повітря; матеріал – менілітовий сланець; завантажено 52,5 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 850⁰С, тиск – 0,2 МПа

Вихід: зольний залишок – 41,3 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння, МДж/м ³	
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					за складом	без врахування азоту
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума		
1	80,25	0,99	2,52	3,59	11,78	0,70	сліди	16,06	2,05	10,40
2	68,16	1,26	4,06	4,85	20,22	1,18	сліди	26,25	3,37	10,57
3	79,24	1,27	3,88	4,19	11,19	0,12	сліди	15,50	2,21	10,67
4	72,90	1,56	6,01	4,45	14,54	0,43	сліди	19,42	2,40	8,85
5	76,60	1,61	5,37	5,72	10,70	0,51	0,01	16,34	2,05	8,77
6	80,45	1,57	6,39	3,35	7,72	0,46	0,03	11,55	1,48	7,58
7	69,68	3,49	7,61	2,37	16,67	0,16	0,02	19,22	2,33	7,68
Середнє значення								17,76	2,27	9,22

Таблиця В.2 – Експеримент №2

Дуття – повітря; матеріал – менілітовий сланець; завантажено 45 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 1000⁰С, тиск – 0,2 МПа.

Вихід: зольний залишок – 32,5 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння, МДж/м ³	
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					за складом	без врахування азоту
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума		
8	80,99	2,13	6,22	4,00	5,54	0,08	0,03	9,65	1,18	6,18
9	76,84	3,61	3,97	4,86	9,11	0,12	0,03	14,12	1,72	7,41
10	81,48	1,61	4,71	4,22	7,16	0,07	0,04	11,50	1,40	7,56
11	74,93	3,06	6,51	4,49	10,19	0,77	0,04	15,49	2,02	8,05
12	81,59	2,94	6,08	3,67	5,69	сліди	0,01	9,38	1,12	6,07
Середнє значення								12,03	1,49	7,05

Таблиця В.3 – Експеримент №3

Дуття – повітря; матеріал – менітовий сланець; завантажено 48,3 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 1000⁰С, тиск – 0,2 МПа.

Вихід: зольний залишок – 39,3 кг.

№ про-би	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння, МДж/м ³	
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					за складом	без врахування азоту
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума		
13	86,39	1,81	3,21	6,30	2,27	сліди	0,03	8,60	1,03	7,57
14	85,47	2,03	3,21	4,73	4,53	сліди	0,02	9,28	1,11	7,64
15	90,11	1,11	4,36	2,67	1,71	сліди	0,04	4,42	0,54	5,49
16	89,63	1,24	4,71	2,73	1,63	сліди	0,05	4,41	0,54	5,25
Середнє значення								6,68	0,81	6,49

Таблиця В.4–Експеримент №4

Дуття – повітря; матеріал – менітовий сланець; завантажено 76,4 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 1020⁰С, тиск – 0,2 МПа.

Вихід: зольний залишок – 63,8 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння, МДж/м ³	
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					за складом	без врахування азоту
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума		
17	85,18	6,96	3,47	1,81	1,24	1,30	0,03	4,37	0,80	5,41
18	79,00	1,52	5,87	4,86	7,26	1,30	0,14	13,60	1,97	9,38
19	78,48	6,37	4,43	4,31	5,32	1,03	0,04	10,72	1,51	7,02
20	78,89	5,84	5,27	4,76	4,10	1,04	0,10	9,99	1,44	6,83
21	88,08	2,55	5,33	2,62	0,82	0,56	0,04	4,04	6,11	5,14
Середнє значення								8,55	1,27	6,76

Таблиця В.5–Експеримент №5

Дуття – повітря; матеріал – менітовий сланець; завантажено 63,5 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 870⁰С, тиск – 0,2 МПа.

Вихід: зольний залишок – 51,0 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння, МДж/м ³	
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					за складом	без врахування азоту
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума		
22	84,99	2,23	6,19	3,44	2,18	0,88	0,09	6,59	1,00	6,67
23	85,41	2,24	6,71	3,46	1,30	0,80	0,09	5,65	0,87	5,99
24	86,80	1,79	7,63	1,30	1,87	0,48	0,14	3,79	0,61	4,63
25	83,24	1,85	8,57	3,32	1,74	1,13	0,15	6,34	1,05	6,25
Середнє значення								5,59	0,88	5,89

Таблиця В.6–Експеримент №6

Дуття – повітря; матеріал – менітовий сланець; завантажено 71 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 880⁰С, тиск – 0,2 МПа.

Вихід: зольний залишок – 62,0 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння, МДж/м ³	
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					за складом	без врахування азоту
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума		
26	89,0	2,07	5,43	2,32	1,03	0,11	0,04	3,51	0,46	4,16
27	90,44	1,58	4,86	1,51	1,14	0,43	0,04	3,12	0,48	4,97
28	89,82	2,01	4,77	1,80	1,03	0,51	0,05	3,40	0,53	5,20
29	87,62	1,49	4,07	1,28	1,81	0,66	0,06	6,81	0,97	7,85
30	85,04	1,38	5,52	4,08	2,31	1,57	0,09	8,06	1,33	8,89
31	65,89	0,92	8,41	9,44	10,44	4,41	0,42	24,71	4,03	11,81
Середнє значення								6,66	1,04	6,09

Таблиця В.7 – Експеримент № 7

Дуття – повітря; матеріал – менілітовий сланець; завантажено 198 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 850⁰С, тиск – 0,2 МПа.

Вихід: зольний залишок – 172,5 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння, МДж/м ³	
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					за складом	без врахування азоту
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума		
32	82,54	2,97	8,47	2,54	2,84	0,55	0,07	6,00	0,89	5,11
33	84,75	0,68	7,31	2,91	3,10	1,05	0,09	7,15	1,17	7,70
34	86,13	2,74	6,12	2,55	2,39	сліди	0,05	4,99	0,62	4,48
35	87,29	2,21	5,72	2,44	2,28	сліди	0,05	4,77	0,59	4,69
36	83,75	3,66	7,45	2,89	1,90	0,19	0,11	5,09	0,72	4,44
37	88,58	0,71	7,74	1,43	1,21	0,20	0,09	2,93	0,45	3,95
38	85,14	2,09	8,87	1,48	1,95	0,21	0,17	3,82	0,61	4,09
Середнє значення								4,96	0,72	4,92

Таблиця В.8 – Експеримент №8

Дуття – повітря; матеріал – менілітовий сланець; завантажено 210,5 кг

Параметри процесу (середні значення): температура – 950⁰С, тиск – 0,2 МПа.

Вихід: зольний залишок – 174 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння, МДж/м ³	
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					за складом	без врахування азоту
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума		
39	83,66	1,27	1,82	5,16	7,76	0,27	0,02	13,21	1,65	10,13
40	83,75	1,01	2,61	3,69	8,67	0,25	–	12,61	1,56	9,62
41	86,16	1,01	3,02	3,50	6,03	0,25	–	9,78	1,64	8,87
42	88,71	1,98	4,46	2,90	1,75	0,15	0,02	4,82	0,62	5,52
43	85,57	2,42	4,95	3,76	2,99	0,29	сліди	7,04	0,91	6,30
44	85,34	1,41	4,95	3,95	3,83	0,87	0,01	9,65	1,26	8,59
45	87,31	1,86	4,16	2,83	3,01	0,76	0,05	6,65	1,07	7,95
46	88,30	1,42	4,37	2,38	2,55	0,89	0,06	5,86	0,96	8,22
47	89,50	1,76	4,11	2,27	1,81	0,49	0,03	4,60	0,69	6,56
Середнє значення								8,24	1,10	7,97

Таблиця В.9-Експеримент №9

Дуття – повітря; матеріал – менілітовий сланець; завантажено 207,5 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 750⁰С, тиск – 0,2 МПа.

Вихід: зольний залишок – 165,5 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння МДж/м ³	
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					за складом	без врахування азоту
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума		
48	88,27	3,33	4,62	2,16	1,62	–	сліди	3,78	0,45	3,82
49	86,08	3,51	7,40	1,65	1,63	сліди	0,02	3,01	0,37	2,64
50	87,58	4,84	5,51	1,29	0,72	0,02	0,04	2,07	0,27	2,16
51	86,04	3,58	7,99	1,49	0,84	–	0,03	2,36	0,29	2,11
52	85,57	3,74	8,13	1,33	1,19	–	0,03	2,56	0,32	2,23
53	82,01	3,77	10,24	2,62	1,32	–	0,05	3,98	0,50	2,76
54	86,04	3,71	6,04	2,69	1,48	0,01	0,03	4,20	0,51	3,68
Середнє значення								3,13	0,39	2,77

Таблиця В.10-Експеримент №10

Дуття – кисень; матеріал – менілітовий сланець; завантажено 58,5 кг.

Параметри процесу (середні значення): температура – 1050⁰С, тиск – 0,2 МПа.

Вихід: зольний залишок – 48 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння, МДж/м ³	
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти					за складом	без врахування азоту
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума		
55	4,07	8,53	62,25	16,47	5,54	2,87	0,28	25,15	3,69	3,85
56	4,92	25,13	44,72	15,47	6,67	2,88	0,21	25,23	3,67	3,86
57	5,26	11,63	56,69	17,28	5,13	3,71	0,29	26,42	4,02	4,24
58	3,94	3,75	68,31	15,42	5,23	3,08	0,29	24,01	3,60	3,75
59	4,17	3,10	77,67	10,71	2,85	1,44	0,66	15,06	2,11	2,20
Середнє значення								23,17	3,42	3,66

Таблиця В.11-Експеримент №11

Дуття – пероксид водню; матеріал – менілітовий сланець; завантажено 207 кг

Параметри процесу (середні значення): температура – 853⁰С, тиск – 0,2 МПа.

Вихід: зольний залишок – 189 кг.

№ проби	Склад генераторного газу, % об.								Теплота згоряння, МДж/м ³	
	Негорючі компоненти			Горючі компоненти						
	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	Сума	за складом	без врахування азоту
60	–	3,76	30,5	38,8	24,6	2,11	0,24	65,74	4,84	–
61	–	1,11	32,7	26,9	31,40	7,01	0,73	66,13	10,08	–
62	–	1,82	27,8	12,1	52,48	5,34	0,36	70,60	10,05	–
Середнє значення								67,49	9,52	–

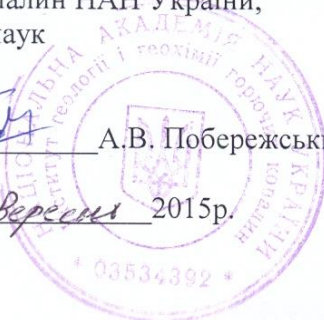
Акти впровадження результатів дисертаційної роботи

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. директора Інституту геології і геохімії
горючих копалин НАН України,
канд. геол. наук


А.В. Побережський

« 30 » Вересня 2015р.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Головний геолог Львівської
геологорозвідувальної експедиції ДП
"Західукргеологія" НАК "Надра України"


В.І. Стахів

« 01 » жовтня 2015р.




Акт


про завершення впровадження

Ми, що нижче підписалися, в.о. завідувача відділу проблем геотехнології горючих копалин к.т.н., с.н.с. Брик Дмитро Васильович – представник Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, що здав для впровадження рекомендацію (№ держреєстрації 0113U001850) "Рекомендація по раціональному проведенню пошукових робіт на ділянках Тяглівського та Любельського родовищ Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну з метою виділення вугільних пластів придатних для підземної газифікації з можливістю утилізації стійких органічних забруднювачів "Розроблення геотехнології одержання синтетичного газу із одночасною утилізацією галогеновмісних токсичних відходів у процесі газифікації вугілля (на прикладі Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну)" (автори: Брик Д. В., Хоха Ю. В., Храмов В. М., Любчак О. В., Подольський М. Р., Гвоздевич О.В.) і головний геолог Львівської геологорозвідувальної експедиції ДП "Західукргеологія" НАК "Надра України" Стахів Віктор Іванович – представник організації, що впроваджує, уклали даний акт в тому, що матеріали даної рекомендації прийняті для використання і впровадження при виконанні прогнозно-пошуково-оціночних робіт регіонального рівня, які сприяють виявленню нових перспективних ділянок підземної газифікації вугілля (із перспективою утилізації токсичних галогеновмісних сполук) в межах Тяглівського та Любельського родовищ Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну та спрямуванню подальших геолого-розвідувальних робіт.

Представник
організації - розробника:


Д.В. Брик

Представник
організації, що проваджує:


В.І. Стахів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Інституту геології і геохімії
горючих копалин НАН України,
академік НАН України



М.І. Павлюк

2018 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Генеральний директор
ДП "Львіввуглля"



О.А. Акімов

2018 р.

Акт

про завершення впровадження

Ми, що нижче підписалися, в.о. завідувача відділу проблем геотехнології горючих копалин, к.т.н., с.н.с. Брик Дмитро Васильович – представник Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, що здав для впровадження рекомендацію "Рекомендації з впровадження технологій утилізації відходів вуглевидобутку та некондиційного вугілля на вуглевидобувних підприємствах" (автори: Брик Д. В., Хоха В. М., Любчак О. В., Подольський М. Р., Гвоздевич О.В., Кульчицька-Жигайло Л.З.) і головний геолог ДП "Львіввугілля" Лазар Володимир Олексійович – представник організації, що впроваджує, уклали даний акт в тому, що матеріали даної рекомендації прийняті для використання при впровадженні технологій, спрямованих на перероблення та утилізацію відходів вуглевидобутку на підприємствах ДП "Львіввугілля".

Представник
організації-розробника:

Брик Д. В. Брик

Представник
організації, що проваджує:

Лазар В. О. Лазар

АКТ №1/Л

м. Львів

«03» грудня 2019 р.

про впровадження
 «Рекомендацій стосовно підвищення енергоефективності
 господарського комплексу Прикарпаття
 (Львівська та Івано-Франківська області)»

Ми, що підписалися нижче, заступник директора з наукової роботи Інституту геології і геохімії горючих копалин Національної академії наук України Побережський Андрій Володимирович, з одної сторони, і заступник директора Департаменту паливно-енергетичного комплексу та енергозбереження Львівської обласної державної адміністрації Грет Михайло Михайлович, з другої сторони (надалі Сторони), склали даний Акт про те, що у відповідності з договором про науково-технічну співпрацю від 16 березня 2018 р. №03-18 Інститут передав, а Департамент прийняв «Рекомендації стосовно підвищення енергоефективності господарського комплексу Прикарпаття (Львівська та Івано-Франківська області)», які підготовлено Інститутом в рамках науково-дослідної роботи «Розроблення наукових підходів та сучасних технологій з підвищення регіональної енергоефективності на основі використання ресурсного потенціалу некондиційних горючих копалин Прикарпаття» (за Цільовою комплексною міждисциплінарною програмою наукових досліджень НАН України з розроблення наукових засад раціонального використання природно-ресурсного потенціалу та сталого розвитку).

Вказані рекомендації будуть використані для розвитку паливно-енергетичного комплексу Львівщини, а також при реалізації проекту регіонального розвитку «Інформаційно-аналітична підтримка підвищення енергоефективності та інвестиційно-інноваційного розвитку господарського комплексу Львівської області».

Даний Акт складено у двох оригінальних примірниках, по одному примірнику для кожної Сторони.


За Інститут геології і геохімії
 горючих копалин Національної
 академії наук України
 Заступник директора з наукової роботи


 А.В. Побережський

М.П.



За Департамент паливно-
 енергетичного комплексу та
 енергозбереження Львівської ОДА
 Заступник директора Департаменту


 М.М. Грет

М.П.



АКТ №1/І

м. Івано-Франківськ

«03» грудня 2019 р.

про впровадження
«Рекомендацій стосовно підвищення енергоефективності
господарського комплексу Прикарпаття
(Львівська та Івано-Франківська області)»

Ми, що підписалися нижче, заступник директора з наукової роботи Інституту геології і геохімії горючих копалин Національної академії наук України Побережський Андрій Володимирович, з одної сторони, і заступник директора департаменту економічного розвитку, промисловості та інфраструктури Івано-Франківської обласної державної адміністрації Подошва Сергій Валерійович, з другої сторони (надалі Сторони), склали даний Акт про те, що Інститут передав, а представник департаменту прийняв «Рекомендації стосовно підвищення енергоефективності господарського комплексу Прикарпаття (Львівська та Івано-Франківська області)», які підготовлено Інститутом в рамках науково-дослідної роботи «Розроблення наукових підходів та сучасних технологій з підвищення регіональної енергоефективності на основі використання ресурсного потенціалу некондиційних горючих копалин Прикарпаття» (за Цільовою комплексною міждисциплінарною програмою наукових досліджень НАН України з розроблення наукових засад раціонального використання природно-ресурсного потенціалу та сталого розвитку).

Вказані рекомендації будуть використані для розвитку паливно-енергетичного комплексу Івано-Франківської області.

Даний Акт складено у двох оригінальних примірниках, по одному примірнику для кожної Сторони.

За Інститут геології і геохімії
горючих копалин Національної
академії наук України

Заступник директора з наукової роботи

А.В. Побережський



За департамент економічного
розвитку, промисловості та
інфраструктури Івано-Франківської
ОДА

Заступник директора департаменту

С.В. Подошва



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Інституту геології і геохімії
горючих копалин НАН України,
академік НАН України


М.І. Павлюк
« » 2019 р.


ЗАТВЕРДЖУЮ

Генеральний директор
ДП "Львіввугілля"


О.А. Акімов
«2325» 2019 р.


Акт

про завершення впровадження

Ми, що нижче підписалися, завідувач відділу проблем геотехнології горючих копалин, к.т.н., с.н.с. Брик Дмитро Васильович – представник Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, що здав для впровадження рекомендацію "Рекомендація щодо переробки сапропелітового вугілля окремих шахт ДП "Львіввугілля" із вилученням первинних смол та горючого газу" (автори: Павлюк М.І., Брик Д.В., Хоха Ю.В., Любчак О.В., Яковенко М.Б., Подольський М.Р., Гвоздевич О.В., Кульчицька-Жигайло Л.З.) і головний геолог ДП "Львіввугілля" Лазар Володимир Олексійович – представник організації, що впроваджує, уклали даний акт в тому, що матеріали даної рекомендації прийняті для використання при впровадженні технологій, спрямованих на перероблення та утилізацію сапропелітового вугілля на підприємствах ДП "Львіввугілля".

Представник
організації-розробника:


Д. В. Брик

Представник
організації, що впроваджує:


В. О. Лазар

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор Інституту геології і геохімії
горючих копалин НАН України,
академік НАН України


М.І. Павлюк
« _____ » _____ 2020 р.


ЗАТВЕРДЖУЮ

Генеральний директор
ДП "Львіввугілля"


О.А. Акімов
« _____ » _____ 2020 р.


Акт
про завершення впровадження

Ми, що нижче підписалися, завідувач відділу проблем геотехнології горючих копалин, к.т.н., с.н.с. Брик Дмитро Васильович – представник Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, що здав для впровадження рекомендацію "Рекомендація щодо використання сапропелітового вугілля окремих шахт ДП "Львіввугілля" у якості компонента шихти для одержання коксу" (автори: Павлюк М.І., Брик Д.В., Хоха Ю.В., Любчак О.В., Яковенко М.Б., Подольський М.Р., Гвоздевич О.В., Кульчицька-Жигайло Л.З.) і головний геолог ДП "Львіввугілля" Лазар Володимир Олексійович – представник організації, що впроваджує, уклали даний акт в тому, що матеріали даної рекомендації прийняті для використання при впровадженні технологій, спрямованих на перероблення та утилізацію сапропелітового вугілля на підприємствах ДП "Львіввугілля".

Представник
організації-розробника:


Д. В. Брик

Представник
організації, що впроваджує:


В. О. Лазар