

Міністерство освіти і науки України  
Український державний університет науки і технологій

Міністерство освіти і науки України  
Український державний університет науки і технологій

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

ТУТОВА ОЛЕНА ВАЛЕРІЇВНА

УДК 662.764


**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ГАЗИФІКАЦІЇ ВИСОКОЗОЛЬНОГО**  
**ВУГІЛЛЯ НА ОСНОВІ ВСТАНОВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ**  
**ФОРМУВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО ОПТИМУМУ ПРОЦЕСУ**

144 - Теплоенергетика

14 – Електрична інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

 О.В. Тутова

Науковий керівник:

Пінчук Валерія Олександрівна,  
доктор технічних наук, професор  
Губинський Михайло Володимирович,  
доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2026

## АНОТАЦІЯ

Тутова О.В. Підвищення ефективності газифікації високозольного вугілля на основі встановлення закономірностей формування енергетичного оптимуму процесу. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 144 – «Теплоенергетика». – Український державний університет науки і технологій, Дніпро, 2026.

У дисертаційній роботі отримані нові науково обґрунтовані результати, що у сукупності є суттєвими для вирішення актуальної науково-технічної задачі, яка полягає у підвищенні ефективності газифікації високозольного вугілля на основі встановлення закономірностей формування енергетичного оптимуму процесу за результатами узгодженого дослідження температури, складу, теплоти згоряння та питомого виходу генераторного газу при зміні параметрів окисника, з урахуванням впливу мінеральної складової палива, екологічних характеристик генераторного газу та ексергетичної ефективності схем термохімічної переробки.

У роботі встановлено, що процес газифікації високозольного вугілля має чітко виражену область енергетично раціональних режимів, яка формується при коефіцієнті витрати окисника близько 0,3–0,32. Показано, що зміна коефіцієнта витрати окисника приводить до формування трьох характерних режимних областей, а саме області недостатньої окислювальної забезпеченості з наявністю непрореагованого вуглецю, області раціональних режимів та області надлишкового окислення. У першій області обмежувальним фактором є недостатнє перетворення палива, у третій зростання вмісту  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  та зниження частки горючих компонентів генераторного газу. Встановлено, що використання логарифмічного показника  $\lg((\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CO}_2)$  дозволяє отримати стійкий критерій оцінки режиму газифікації.

Вперше встановлено, що коефіцієнт витрати окисника є визначальним неперервним керувальним параметром процесу газифікації високозольного вугілля, зміна якого зумовлює узгоджену трансформацію температури процесу, складу окисника, теплоти згоряння, складу та питомого виходу генераторного газу, причому енергетично оптимальний режим для всіх досліджених умов формується при коефіцієнті витрати окисника 0,3-0,32. При цьому положення максимуму не зміщується зі збільшенням вмісту кисню в окиснику, що підтверджує квазіуніверсальний характер оптимальної області за коефіцієнтом витрати окисника.

Важливим результатом роботи є запропонований інтегральний енергетичний показник, що одночасно враховує питомий вихід генераторного газу та його нижчу теплоту згоряння. Показано, що цей показник має чітко виражений максимум при коефіцієнті витрати окисника 0,3 для всіх досліджених умов, незважаючи на протилежний характер зміни його складових, а саме зростання виходу газу та зниження його теплотворної здатності при збільшенні подачі окисника. Максимальні значення інтегрального енергетичного показника становлять 17,2–18,1 МДж/кг вугілля залежно від вмісту кисню в окиснику. Встановлено, що повітряна газифікація при оцінці за інтегральним енергетичним показником не є принципово енергетично слабкою. Незважаючи на нижчу теплоту згоряння повітряного генераторного газу, його більший вихід забезпечує сумарний енергетичний результат того самого порядку, що і при кисневій газифікації.

Сумісний аналіз температури процесу та інтегрального енергетичного показника показав, що зі збільшенням коефіцієнта витрати окисника температура зростає монотонно і не має максимуму в області енергетичного оптимуму. Отже, раціональний режим газифікації відповідає не максимальній температурі, а області її достатності, за якої досягається найбільше значення сумарного енергетичного виходу генераторного газу.

У дисертації досліджено показано, що підігрів окисника виконує переважно функцію, що інтенсифікує, посилюючи вже сформовані

закономірності, тоді як вміст кисню в окиснику є більш визначальним та формує відновлювально-окислювальний склад генераторного газу. Підвищення температури в дослідженому діапазоні від 273 К до 1273 К сприяє збільшенню відношення  $\text{CO}/\text{CO}_2$  на 20 %, але не призводить до аналогічного зростання  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ , тобто температурний фактор є більш сприятливим для формування вуглецевої відновлювальної складової газу, ніж водневої.

Встановлено, що зі збільшенням температури підігріву окисника показник  $\lg((\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CO}_2)$  зростає для всіх досліджених складів окисника та показано, що ступінь збагачення окисника киснем є більш визначальним фактором формування температурного рівня та складу генераторного газу, ніж температура його підігріву.

Окремий блок досліджень присвячено впливу мінерально-хімічних компонентів палива на перебіг газифікації високозольного вугілля. Встановлено, що підвищення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі зумовлює монотонне зниження температури газифікації як за повітряного, так і за кисневого дуття. Для повітряної газифікації сумарне зниження температури становить близько 100 К, а для кисневої - 200–250 К. Для повітряної газифікації збільшення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  від 2 до 16 % супроводжується зростанням сумарного вмісту  $\text{CO}+\text{H}_2$  майже на 40 %, тоді як вміст  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$  зменшується приблизно на 16 %, що свідчить про підвищення відновлювального потенціалу та енергетичної цінності генераторного газу. Для кисневої газифікації аналогічна тенденція також встановлена, але її вираженість менша. Одержані результати дають підстави розглядати  $\text{Na}_2\text{O}$  як важливий фактор інтенсифікації газифікаційних перетворень, особливо за повітряної газифікації, де його вплив на співвідношення між відновлювальними та більш окисненими компонентами проявляється найвиразніше. У цьому випадку натрійвмісна мінеральна складова сприяє формуванню генераторного газу з вищим відновлювальним потенціалом і кращими енергетичними характеристиками, що є суттєвим для досягнення енергетичного оптимуму процесу.

Встановлено також, що зі збільшенням вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі монотонно зростають концентрації  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$  і  $\text{KCl}$  у продуктах газифікації, а в генераторний газ переходить 54–71 % натрію і 61–69 % хлору від їх вмісту у вихідному паливі. Для умов газифікації хлор доцільно розглядати як компонент сольового комплексу мінеральної частини солоного вугілля, що визначає форми перебування  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  і самого  $\text{Cl}$  у газовій фазі та впливає на розподіл хімічних форм елементів у системі. Його технологічне значення проявляється через утворення  $\text{HCl}$  і летких хлоридів лужних металів, підвищення корозійної активності газового середовища, зростання схильності до утворення відкладень та ускладнення умов очищення генераторного газу.

Дослідження впливу добавки  $\text{Fe}$  показало, що введення заліза в кількостях 0,02 і 0,04 кг/кг не спричиняє істотної зміни температури газифікації та не зміщує положення температурного оптимуму, але забезпечує помірне підвищення значення інтегрального енергетичного показника та згладжування максимуму відповідної залежності від коефіцієнта витрати окисника.

У дисертації встановлено узгоджені закономірності формування сірко- та азотовмісних компонентів генераторного газу при газифікації високосольного вугілля в умовах одночасного варіювання температури 1273–2473 К, вмісту кисню в окиснику 21–100 % та коефіцієнта витрати окисника 0,2–0,5. Показано, що утворення екологічно небезпечних домішок визначається не дією окремого параметра, а зміною окислювально-відновного стану системи. Вперше показано, що коефіцієнт витрати окисника є основним параметром керування формами зв'язування сірки та азоту в генераторному газі. При його значеннях менше 0,3 переважають відновні умови, за яких сірка і азот переходять у форми  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{CN}_2$  та  $\text{HCN}$ . У діапазоні 0,3–0,35 формується перехідна область, що характеризується інтенсивною перебудовою складу газу, зникненням частини проміжних сірко- та азотовмісних сполук і максимальним утворенням окремих сірковмісних компонентів. При подальшому збільшенні коефіцієнта витрати окисника

посилюється утворення  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}$  та  $\text{NO}$ , що відповідає переходу до більш окислювального режиму. Обґрунтовано можливість використання інтегрального показника  $\lg[(\text{H}_2\text{S}+\text{COS}+\text{SH})/(\text{SO}_2+\text{SO})]$  як критерію розподілу між відновними та окислювальними формами сірки. Це дозволяє формалізувати вибір режимів газифікації з урахуванням екологічних вимог до складу генераторного газу.

Окремий розділ роботи присвячено ексергетичному аналізу комбінованих схем термохімічної переробки вугілля. Виконано системне порівняльне ексергетичне дослідження комбінованих схем у єдиному методологічному полі, що дозволило зіставити пряме згоряння вугілля та багатостадійні схеми за загальним ексергетичним ККД, ККД за одержанням фізичної ексергії, ККД за одержанням хімічної ексергії та рівнем ексергетичних втрат. Для двостадійної схеми «повітряна газифікація – згоряння генераторного газу» встановлено наявність оптимуму загального ексергетичного ККД. За відсутності охолодження генераторного газу максимальне значення ККД досягається при температурі генераторного газу 1273–1373 К і становить близько 63 %, тоді як попереднє охолодження генераторного газу до 393 К зміщує оптимум у область 1373–1573 К з підвищенням ККД до 65 %. За сукупністю ексергетичних, технологічних та екологічних критеріїв найбільш доцільною є схема повітряної газифікації з подальшим згорянням генераторного газу та його попереднім охолодженням.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробленні підходу до комплексного оцінювання енергетичної ефективності процесу газифікації на основі спільного використання критерію  $\lg((\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CO}_2)$  та інтегрального енергетичного показника. Отримані результати створюють основу для побудови режимних карт газифікації високозольного вугілля за коефіцієнтом витрати окисника, температурою процесу, вмістом кисню в окиснику та складом генераторного газу. Вони можуть бути використані при налагодженні, оптимізації та експлуатаційному супроводі газифікаційних процесів, а також при обґрунтуванні вимог до очищення генераторного газу та

виборі технологічно й ексергетично доцільних схем його подальшого використання.

**Ключові слова:** вугілля, газифікація, окисник, генераторний газ, коефіцієнт витрати окисника, термохімічна конверсія, енергетичний оптимум, енергоефективність, термодинамічне моделювання, мінерально-хімічні компоненти, сірко- та азотовмісні сполуки, екологічна ефективність, енергетичні технології, ексергетичний аналіз

### Список публікацій здобувача

Публікації, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

- включених до наукометричної бази Scopus або Web of Science із квантилем Q1 і Q2:

1. Pinchuk, V., Tutova, O., Kuzmin, A., Pinchuk, S., Sharabura, T. A., & Chemerinskiy, M. (2026). Energy-optimal excess oxidizer ratio and activation effects in coal gasification. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 27(3), 1-18.

<https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2025061343>

2. Tröndle, T., Melnyk, O., Tutova, O., Porieva, V., Neumann, F., Staffell, I., & Patt, A. (2024). Rebuilding Ukraine's energy supply in a secure, economic, and decarbonised way. *Environmental Research Infrastructure and Sustainability*, 4(3), 031002. <https://doi.org/10.1088/2634-4505/ad6738>

- включених до наукових фахових видань України категорії «Б»:

1. Тутова, О. В., & Пінчук, В. О. (2026). Термодинамічний аналіз формування енергетичного оптимуму газифікації вугілля. *Modern Problems of Metallurgy*, (29), 304-316. <https://doi.org/10.34185/1991-7848.2026.01.20>

2. Тутова, О. В., & Пінчук, В. О. (2026). Керування утворенням сірко- та азотовмісних компонентів як основа екологічної оптимізації газифікації вугілля. *Системні технології*, 3(164), 246-258. <https://doi.org/10.34185/1562-9945-3-164-2026-20>

3. Тутова, О. В., & Пінчук, В. О. (2026). Дослідження ексергетичної

досконалості двостадійної схеми термохімічної переробки вугілля. *Системні технології*, 2(163), 227-237. <https://doi.org/10.34185/1562-9945-2-163-2026-21>

- які засвідчують апробацію матеріалів дисертації на наукових конференціях та семінарах:

a. Pinchuk V., Tutova O., Pinchuk S. (2023). Research of mode and design parameters of roller cooler for dry cooling of liquid slag. *Materials and Metallurgy : 16th International Symposium of Croatian Metallurgical Society. Metalurgija. Vol. 62, № 3-4. p. 492.* <https://hrcak.srce.hr/file/434355>

b. Пінчук В. О., Чемеринський М. С., Тутова О. В. (2024). Дослідження процесу газифікації солоного вугілля України. Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції, 17-18 квітня 2024 р. / уклад. Д. В. Мірошніченко. Харків : НТУ «ХП», С. 37-40. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/79046>

c. Пінчук В. О., Тутова О. В. (2025). Дослідження попередньої термічної активації вугілля. Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2025 р. / уклад. Д. В. Мірошніченко. Харків : НТУ «ХП», С. 77-80. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/e5437926-b3cd-4b76-a747-eba2c303bbc2/content>

d. Тутова О. В., Пінчук В. О. (2023). Дослідження механічної активації вугілля України різних стадій метаморфізму. Молода академія- 2023 : збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів і молодих учених. Дніпро : УДУНТ, Т. 1. С. 131. URL: [https://nmetau.edu.ua/file/tom\\_1\\_23.pdf](https://nmetau.edu.ua/file/tom_1_23.pdf)

e. Пінчук В. О., Кузьмін А. В., Тутова О. В. (2023). Formation of trace elements during high-temperature coal gasification. Теорія та практика раціонального використання традиційних та альтернативних паливо-мастильних матеріалів : матеріали міжнародної науково-технічної конференції. Київ : Центр учбової літератури, С. 29-30. <https://aemk.kpi.ua/wp-content/uploads/2023/11/%D0%97%D0%B1%D1%96%D1%80%D0%BD%D0%>

[B8%D0%BA-%D1%82%D0%B5%D0%B7\\_%D0%BE%D1%81%D1%82.pdf](#)

f. Пінчук В. О., Тутова О. В., Пінчук С. А. (2023). Технологія комплексної переробки низькосортного вугілля і відходів вуглезбагачення. Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції, 11-12 квітня 2023 р. / оргком.: Д. В. Мірошніченко та ін. Харків : НТУ «ХПІ», С. 45-48. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/65109>

## ABSTRACT

Tutova O.V. Improvement of high-ash coal gasification efficiency based on establishing regularities in the formation of the process energy optimum. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The thesis for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 144 – «Heat and Power Engineering». – Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, 2026

The thesis presents new scientifically substantiated results which, taken together, are significant for solving an urgent scientific and technical problem. This problem consists in increasing the efficiency of high-ash coal gasification based on establishing the regularities of formation of the energy optimum of the process according to the results of a coordinated study. This includes the study of the temperature, composition, heating value, and specific yield of syngas under variation of oxidizer parameters. This considers the influence of the mineral component of the fuel, the environmental characteristics of the syngas, and the exergy efficiency of thermochemical treatment schemes.

The work establishes that the gasification process of high-ash coal has a clearly defined region of energetically rational modes, which is formed at an oxidizer consumption coefficient of about 0.3–0.32. It is shown that a change in the oxidizer consumption coefficient leads to the formation of three characteristic operating

regions. Namely they include the region of insufficient oxidizer supply with the presence of unreacted carbon, the region of rational modes, and the region of excessive oxidation. In the first region, the limiting factor is insufficient fuel conversion. In the third region, it is the increase in the  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  content and the decrease in the fraction of combustible components of the syngas. It is established that the use of the logarithmic indicator  $\lg((\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CO}_2)$  makes it possible to obtain a stable criterion for assessing the gasification mode.

For the first time, it has been established that the oxidizer consumption coefficient is determining continuous control parameter of the high-ash coal gasification process. Its variation causes a coordinated transformation of the process temperature, oxidizer composition, heating value, composition, and specific yield of syngas. At the same time, the energetically optimal mode for all studied conditions is formed at an oxidizer consumption coefficient of 0.3–0.32. The position of the maximum does not shift with an increase in the oxygen content in the oxidizer, which confirms the quasi-universal character of the optimal region with respect to the oxidizer consumption coefficient.

An important result of the work is the proposed integral energy indicator, which simultaneously considers the specific yield of syngas and its lower heating value. It is shown that this indicator has a clearly defined maximum at an oxidizer consumption coefficient of 0.3 for all studied conditions, despite the opposite character of changes in its components. Namely it is the increase in gas yield and the decrease in its heating value with increasing oxidizer supply. The maximum values of the integral energy indicator are 17.2–18.1 MJ/kg of coal, depending on the oxygen content in the oxidizer. It is established that air gasification, when assessed by the integral energy indicator, is not fundamentally weak in terms of energy. Despite the lower heating value of air syngas, its higher yield provides a total energy result of the same order as in oxygen gasification.

The combined analysis of the process temperature and the integral energy indicator showed that, with an increase in the oxidizer consumption coefficient, the temperature increases monotonically and has no maximum in the region of the

energy optimum. Therefore, the rational gasification mode corresponds not to the maximum temperature, but to the region of its sufficiency, at which the highest value of the total energy yield of syngas is achieved.

The thesis shows that oxidizer heating mainly performs an intensifying function, strengthening the already formed regularities, whereas the oxygen content in the oxidizer is more determining and forms the reduction–oxidation composition of the syngas. An increase in temperature in the studied range from 273 K to 1273 K promotes an increase in the CO/CO<sub>2</sub> ratio by 20% but does not lead to a similar increase in H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. This means that the temperature factor is more favorable for the formation of the carbon-based reducing component of the gas than for the hydrogen-based one.

It has been established that, with an increase in the oxidizer heating temperature, the indicator  $\lg((\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CO}_2)$  increases for all studied oxidizer compositions. It is also shown that the degree of oxygen enrichment of the oxidizer is a more determining factor in the formation of the temperature level and composition of syngas than its heating temperature.

A separate block of research is devoted to the influence of the mineral and chemical components of the fuel on the gasification of high-ash coal. It has been established that an increase in the Na<sub>2</sub>O content in coal causes a monotonic decrease in the gasification temperature under both air and oxygen gasification. For air gasification, the total temperature decrease is about 100 K, while for oxygen gasification it is 200–250 K.

For air gasification, an increase in the Na<sub>2</sub>O content from 2 to 16% is accompanied by an increase in the total CO+H<sub>2</sub> content by almost 40%, whereas the CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O content decreases by approximately 16%. This indicates an increase in the reducing potential and energy value of the syngas. For oxygen gasification, a similar tendency is also established, but it is less pronounced.

The obtained results provide grounds to consider Na<sub>2</sub>O as an important factor in the intensification of gasification transformations, especially under air gasification. There its influence on the ratio between reducing and more oxidized

components is most clearly expressed. In this case, the sodium-containing mineral component promotes the formation of syngas with a higher reducing potential and better energy characteristics, which is significant for achieving the energy optimum of the process.

It has also been established that, with an increase in the  $\text{Na}_2\text{O}$  content in coal, the concentrations of  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ , and  $\text{KCl}$  in the gasification products increase monotonically, and 54–71% of sodium and 61–69% of chlorine, relative to their content in the initial fuel, pass into the syngas. Under gasification conditions, chlorine should be considered as a component of the salt complex of the mineral part of saline coals. This determines the forms of occurrence of  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ , and  $\text{Cl}$  itself in the gas phase and affects the distribution of chemical forms of elements in the system. Its technological significance is manifested through the formation of  $\text{HCl}$  and volatile alkali metal chlorides, an increase in the corrosive activity of the gas environment, a higher tendency to deposit formation, and the complication of syngas cleaning conditions.

The study of the influence of  $\text{Fe}$  addition showed that the introduction of iron in amounts of 0.02 and 0.04 kg/kg does not cause a significant change in the gasification temperature and does not shift the position of the temperature optimum. However, it provides a moderate increase in the value of the integral energy indicator and smoothing of the maximum of the corresponding dependence on the oxidizer consumption coefficient.

The thesis establishes coordinated regularities in the formation of sulfur- and nitrogen-containing components of syngas during high-ash coal gasification under simultaneous variation of temperature in the range of 1273–2473 K, oxygen content in the oxidizer from 21 to 100%, and oxidizer consumption coefficient from 0.2 to 0.5. It is shown that the formation of environmentally hazardous impurities is determined not by the action of a separate parameter, but by the change in the oxidation–reduction state of the system.

For the first time, it is shown that the oxidizer consumption coefficient is the main parameter for controlling the forms of sulfur and nitrogen binding in syngas.

At its values below 0.3, reducing conditions prevail, under which sulfur and nitrogen pass into the forms  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{CN}_2$ , and  $\text{HCN}$ . In the range of 0.3–0.35, a transition region is formed. It is characterized by intensive restructuring of the gas composition, disappearance of part of the intermediate sulfur- and nitrogen-containing compounds, and maximum formation of individual sulfur-containing components. With a further increase in the oxidizer consumption coefficient, the formation of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}$ , and  $\text{NO}$  is intensified, which corresponds to the transition to a more oxidizing mode.

The possibility of using the integral indicator  $\lg[(\text{H}_2\text{S}+\text{COS}+\text{SH})/(\text{SO}_2+\text{SO})]$  as a criterion for the distribution between reducing and oxidizing forms of sulfur is substantiated. This makes it possible to formalize the selection of gasification modes with consideration of environmental requirements for the syngas composition.

A separate section of the work is devoted to the exergy analysis of combined schemes of coal thermochemical treatment. A systematic comparative exergy study of combined schemes was performed within a unified methodological framework. This made it possible to compare direct coal combustion and multistage schemes by total exergy efficiency, efficiency of physical exergy production, efficiency of chemical exergy production, and the level of exergy losses.

For the two-stage scheme “air gasification – syn gas combustion”, the presence of an optimum of total exergy efficiency was established. Without syngas cooling, the maximum efficiency is achieved at a syngas temperature of 1273–1373 K and is about 63%, whereas pre-cooling of syngas to 393 K shifts the optimum to the range of 1373–1573 K with an increase in efficiency to 65%. According to the set of exergy, technological, and environmental criteria, the most reasonable scheme is air gasification followed by syngas combustion with its pre-cooling.

The practical significance of the obtained results consists in the development of an approach to the comprehensive assessment of the energy efficiency of the gasification process based on the joint use of the criterion  $\lg((\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CO}_2)$  and the integral energy indicator. The obtained results create a basis for constructing operating maps of high-ash coal gasification according to the oxidizer consumption

coefficient, process temperature, oxygen content in the oxidizer, and syngas composition. They can be used in the adjustment, optimization, and operational support of gasification processes, as well as in substantiating requirements for syngas cleaning and selecting technologically and exergy-reasonable schemes for its further use.

**Keywords:** coal, gasification, oxidizer, syngas, oxidizer consumption coefficient, thermochemical conversion, energy optimum, energy efficiency, thermodynamic modeling, mineral and chemical components, sulfur- and nitrogen-containing compounds, environmental efficiency, energy technologies, exergy analysis

### **List of publications of the applicant**

Publications, in which are published the main scientific results of thesis:

- indexed by the database Scopus or Web of Science with Q1 or Q2 quartile ranking:

1. Pinchuk, V., Tutova, O., Kuzmin, A., Pinchuk, S., Sharabura, T. A., & Chemerinskiy, M. (2026). Energy-optimal excess oxidizer ratio and activation effects in coal gasification. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 27(3), 1-18.

<https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2025061343>

2. Tröndle, T., Melnyk, O., Tutova, O., Porieva, V., Neumann, F., Staffell, I., & Patt, A. (2024). Rebuilding Ukraine's energy supply in a secure, economic, and decarbonised way. *Environmental Research Infrastructure and Sustainability*, 4(3), 031002. <https://doi.org/10.1088/2634-4505/ad6738>

- published in scientific professional journals of Ukraine, category B:

1. Тутова, О. В., & Пінчук, В. О. (2026). Термодинамічний аналіз формування енергетичного оптимуму газифікації вугілля. *Modern Problems of Metallurgy*, (29), 304-316. <https://doi.org/10.34185/1991-7848.2026.01.20>

2. Тутова, О. В., & Пінчук, В. О. (2026). Керування утворенням сірко- та азотовмісних компонентів як основа екологічної оптимізації газифікації

вугілля. Системні технології, 3(164), 246-258. <https://doi.org/10.34185/1562-9945-3-164-2026-20>

3. Тутова, О. В., & Пінчук, В. О. (2026). Дослідження ексергетичної досконалості двостадійної схеми термохімічної переробки вугілля. *Системні технології*, 2(163), 227-237. <https://doi.org/10.34185/1562-9945-2-163-2026-21>

- publications that confirm the approbation materials of thesis:

1. Pinchuk V., Tutova O., Pinchuk S. (2023). Research of mode and design parameters of roller cooler for dry cooling of liquid slag. *Materials and Metallurgy : 16th International Symposium of Croatian Metallurgical Society. Metalurgija. Vol. 62, № 3-4. p. 492.* <https://hrcak.srce.hr/file/434355>

2. Пінчук В. О., Чемеринський М. С., Тутова О. В. (2024). Дослідження процесу газифікації солоного вугілля України. Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції, 17-18 квітня 2024 р. / уклад. Д. В. Мірошніченко. Харків : НТУ «ХП», С. 37-40. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/79046>

3. Пінчук В. О., Тутова О. В. (2025). Дослідження попередньої термічної активації вугілля. Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2025 р. / уклад. Д. В. Мірошніченко. Харків : НТУ «ХП», С. 77-80. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/e5437926-b3cd-4b76-a747-eba2c303bbc2/content>

4. Тутова О. В., Пінчук В. О. (2023). Дослідження механічної активації вугілля України різних стадій метаморфізму. Молода академія- 2023 : збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів і молодих учених. Дніпро : УДУНТ, Т. 1. С. 131. URL: [https://nmetau.edu.ua/file/tom\\_1\\_23.pdf](https://nmetau.edu.ua/file/tom_1_23.pdf)

5. Пінчук В. О., Кузьмін А. В., Тутова О. В. (2023). Formation of trace elements during high-temperature coal gasification. Теорія та практика раціонального використання традиційних та альтернативних паливо-мастильних матеріалів : матеріали міжнародної науково-технічної

конференції. Київ : Центр учбової літератури, С. 29-30. [https://aemk.kpi.ua/wp-content/uploads/2023/11/%D0%97%D0%B1%D1%96%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA-%D1%82%D0%B5%D0%B7\\_%D0%BE%D1%81%D1%82.pdf](https://aemk.kpi.ua/wp-content/uploads/2023/11/%D0%97%D0%B1%D1%96%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA-%D1%82%D0%B5%D0%B7_%D0%BE%D1%81%D1%82.pdf)

6. Пінчук В. О., Тутова О. В., Пінчук С. А. (2023). Технологія комплексної переробки низькосортного вугілля і відходів вуглезбагачення. Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції, 11-12 квітня 2023 р. / оргком.: Д. В. Мірошніченко та ін. Харків : НТУ «ХПІ», С. 45-48. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/65109>

## ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1 СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ВУГІЛЛЯ В СУЧАСНИХ УМОВАХ.....	28
1.1 Роль вугілля у світовому паливно-енергетичному балансі в умовах енергетичного переходу .....	28
1.2 Газифікація вугілля як напрям підвищення ефективності використання твердого палива .....	35
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.....	48
РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО ОПТИМУМУ ТА ІНТЕГРАЛЬНОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО ПОКАЗНИКА ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ .....	52
2.1 Методичне забезпечення дослідження процесу газифікації.....	52
2.2 Дослідження впливу складу та коефіцієнта витрати окисника на температурні та енергетичні характеристики процесу газифікації вугілля .....	60
2.3 Дослідження впливу температури окисника на температурні та енергетичні характеристики процесу газифікації вугілля.....	74
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	85
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НЕОРГАНІЧНИХ МІНЕРАЛЬНО-ХІМІЧНИХ КОМПОНЕНТІВ ВУГІЛЛЯ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ .....	89
3.1 Дослідження впливу $\text{Na}_2\text{O}$ і $\text{Cl}$ у вугіллі на температурні та енергетичні параметри процесу газифікації.....	89
3.2 Дослідження впливу добавки $\text{Fe}$ на температурні та енергетичні параметри процесу газифікації .....	101

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	106
РОЗДІЛ 4 ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ФОРМУВАННЯ ГЕНЕРАТОРНОГО ГАЗУ ПРИ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ.....	109
4.1 Дослідження впливу коефіцієнта витрати окисника на формування сірковмісних та азотовмісних компонентів генераторного газу.....	109
4.2 Дослідження впливу температури на формування сірковмісних та азотовмісних компонентів генераторного газу.....	114
4.3 Дослідження впливу вмісту кисню в окиснику на формування сірковмісних та азотовмісних компонентів генераторного газу.....	120
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	125
РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ СХЕМ ПЕРЕРОБКИ ВУГІЛЛЯ ШЛЯХОМ ЕКСЕРГЕТИЧНОГО АНАЛІЗУ.....	127
5.1 Ексергетичний аналіз двостадійного процесу термохімічної переробки вугілля «газифікації - згорання генераторного газу».....	132
5.2 Ексергетичний аналіз двостадійного процесу термохімічної переробки вугілля «піроліз - згорання продуктів піролізу».....	142
5.3 Ексергетичний аналіз тристадійного процесу термохімічної переробки вугілля «піроліз - повітряна газифікація - згорання».....	145
5.4 Ексергетичний аналіз тристадійного процесу термохімічної переробки «піроліз - киснева газифікація - згорання».....	148
5.5. Порівняльний аналіз досліджуваних схем процесу термохімічної переробки вугілля.....	152
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	156
ВИСНОВКИ.....	159
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	162
ДОДАТКИ.....	180

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Незважаючи на прискорений розвиток відновлюваної енергетики та посилення декарбонізаційної політики, вугілля зберігає важливе значення у світовому паливно-енергетичному балансі. Для України це питання має особливу вагу, оскільки поряд із стратегічною орієнтацією на енергетичний перехід зберігається потреба у використанні наявної вугільної сировинної бази, зокрема високосольного вугілля, для якого традиційне спалювання супроводжується підвищеними втратами, значним утворенням мінерального залишку, ускладненням газоочищення та нижчою енергетичною ефективністю. За таких умов особливої актуальності набувають технології, здатні забезпечити більш повне, кероване та енергетично доцільне перетворення такого палива.

Однією з таких технологій є газифікація вугілля, яка дає змогу перейти від безпосереднього спалювання до керованого термохімічного перетворення з одержанням генераторного газу як проміжного енергетичного продукту з урахуванням екологічних вимог. Разом з тим аналіз показує, що ефективність процесу газифікації здебільшого оцінюється за окремими показниками, такими як температура, склад генераторного газу, його теплотворна здатність або ступінь перетворення палива. При цьому недостатньо дослідженим залишається саме узгоджений взаємозв'язок між температурним режимом, параметрами окисника, складом, теплотою згоряння та виходом газу, який і визначає формування раціонального режиму процесу. Унаслідок цього відсутній обґрунтований підхід до визначення енергетичного оптимуму газифікації високосольного вугілля на основі комплексного аналізу сукупності взаємопов'язаних параметрів, а не їх ізольованого розгляду.

Додаткову складність і, водночас, актуальність проблемі надає мінеральна складова високосольного вугілля, яка може суттєво впливати на температурний рівень, склад генераторного газу, фазові переходи мінеральної частини та межі досягнення енергетично доцільних режимів. Особливо це

стосується вугілля з підвищеним вмістом  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{Cl}$ , запаси якого є суттєвими для України, але енергетичне використання якого обмежується не тільки якістю, а й технологічними та екологічними ризиками. Тому встановлення закономірностей впливу мінеральної складової на закономірності процесу газифікації є необхідною умовою підвищення ефективності процесу.

Не менш важливими є екологічні аспекти газифікації вугілля, але існуючі дослідження переважно мають фрагментарний характер і стосуються або окремих сірковмісних, або окремих азотовмісних компонентів, або дії лише одного режимного фактору. Водночас для практики принципове значення має встановлення закономірностей утворення широкого спектра сірко- та азотовмісних компонентів генераторного газу при одночасній зміні температури, вмісту кисню в окиснику та кількості поданого окисника. Саме такий підхід дає можливість перейти від ізольованого аналізу окремих параметрів до обґрунтованого вибору режимів, у яких енергетична доцільність процесу поєднується зі зменшенням екологічно небезпечних викидів і полегшенням подальшого очищення газу.

Сучасний розвиток технологій термохімічної переробки вугілля характеризується переходом від традиційної енергетичної оцінки до більш глибокого термодинамічного аналізу, у якому центральне місце займає ексергетичний підхід. Це зумовлює необхідність ексергетичного аналізу схем з газифікацією для обґрунтування термодинамічно доцільних рішень щодо подальшого використання генераторного газу та підвищення загальної ефективності процесу.

Таким чином, підвищення ефективності газифікації високозольного вугілля потребує комплексного дослідження закономірностей формування енергетичного оптимуму процесу та наукового обґрунтування раціональних умов його реалізації з урахуванням екологічних і ексергетичних аспектів.

**Зв'язок з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана відповідно до наукових напрямів кафедри енергетичних систем та енергоменеджменту Українського державного університету науки і

технологій. Робота є частиною досліджень, що проводились у рамках держбюджетної теми: «Наукове обґрунтування процесів активації вуглецевмісних матеріалів з метою прискорення «зеленого» переходу» № 0124U000385, проекту German Corporation for International Cooperation (GIZ)/SECO «Promotion of energy efficiency and implementation of the European Energy Efficiency Directive in Ukraine» (2024-2025pp.), проекту ETH Zürich «Research and quantitative scenario modelling and data-driven assessments of post-war infrastructure decarbonization pathway» (2022-2024), у виконанні яких здобувач брав участь як співвиконавець.

### **Мета і завдання дослідження.**

Метою роботи є підвищення ефективності газифікації високозольного вугілля шляхом встановлення закономірностей формування енергетичного оптимуму процесу на основі узгодженого дослідження температури, складу окисника, теплоти згоряння, складу та питомого виходу генераторного газу, з урахуванням впливу мінерально-хімічних компонентів палива, екологічних характеристик та ексергетичної досконалості процесу переробки.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі задачі:

- встановити закономірності формування енергетичного оптимуму та інтегрального енергетичного показника процесу газифікації високозольного вугілля на основі узгодженого дослідження і аналізу температури, складу та виходу генераторного газу у широкому діапазоні значень коефіцієнта витрати окисника;

- дослідити вплив неорганічних мінерально-хімічних компонентів вугілля ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$  і  $\text{Fe}$ ) на закономірності процесу газифікації із з'ясуванням можливого позитивного впливу цих компонентів на формування генераторного газу та енергетичний оптимум процесу;

- дослідити екологічні показники процесу газифікації високозольного вугілля при одночасному варіюванні кількох керуючих факторів (температури, вмісту кисню в окиснику, коефіцієнта витрати окисника) зі встановленням їх впливу на закономірності утворення широкого набору сірко-

та азотовмісних компонентів у генераторному газі з метою зниження екологічно небезпечних викидів;

– дослідити енергетичну ефективність комбінованих схем термохімічної переробки високозольного вугілля в єдиному методологічному полі шляхом ексергетичного аналізу та встановити ККД ексергетичної досконалості (загального, з одержання хімічної та фізичної ексергії) таких схем.

**Об’єкт дослідження** – процес газифікації високозольного вугілля.

**Предмет дослідження** – закономірності та взаємозв’язки між параметрами процесу газифікації високозольного вугілля, температурою, складом окисника і характеристиками генераторного газу, що визначають формування енергетичного оптимуму та підвищення ефективності процесу.

**Методи дослідження.** Для вирішення поставлених у дисертаційній роботі завдань використано комплексний підхід, що поєднував експериментальні та розрахункові дослідження.

Розрахункові дослідження процесу газифікації вугілля виконано за допомогою програмного комплексу відкритого доступу NASA CEA (Chemical Equilibrium with Applications), призначеного для визначення рівноважного складу складних багатокomпонентних систем і їхніх термодинамічних властивостей. Експериментальні дослідження процесу газифікації проведено на спеціально розробленій установці, а отримані дані піддано статистичній обробці.

Достовірність отриманих результатів підтверджується коректною постановкою задачі, використанням фундаментальних положень теорії горіння і газифікації твердих палив, закономірностей термодинаміки та тепломасообміну, застосуванням сучасних методів дослідження, високою точністю вимірювального обладнання, використанням сучасних методів статистичної обробки результатів, обґрунтованістю прийнятих допущень і використанням адекватного методичного апарату, що відповідає характеру розглянутих процесів. Отримані результати узгоджуються з даними інших

авторів, опублікованими в науковій літературі.

### **Наукова новизна отриманих результатів:**

1. Вперше встановлено, що коефіцієнт витрати окисника є визначальним неперервним керувальним параметром процесу газифікації високозольного вугілля, а реакція основних характеристик процесу на його зміну має стійку тристадійну структуру. Вперше для досліджених умов показано, що енергетичний оптимум процесу газифікації відповідає значенням коефіцієнта витрати окисника близько 0,3–0,32, при цьому положення максимуму не зміщується зі збільшенням вмісту кисню в окиснику, що підтверджує квазіуніверсальний характер оптимальної області за коефіцієнтом витрати окисника.

2. Вперше запропоновано інтегральний енергетичний показник процесу газифікації високозольного вугілля та встановлено, що цей показник має чітко виражений максимум при коефіцієнті витрати окисника близько 0,3 для всіх досліджених умов, а його значення становить 17,2–18,1 МДж/кг вугілля залежно від вмісту кисню в окиснику, що підтверджує, що повітряна газифікація не є принципово енергетично слабкою.

3. Отримало подальший розвиток уявлення про вплив мінерально-хімічних компонентів вугілля на формування генераторного газу та встановлено, що підвищення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  є двоїстим фактором процесу, а саме одночасно сприяє зниженню температурного рівня газифікації на 100-250 К та підвищенню вмісту горючої складової газу на 10-40%, але разом з тим посилює перехід хлору та лужних елементів у газову фазу у вигляді  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$  і  $\text{KCl}$ , що звужує технологічно допустиму область реалізації енергетичного оптимуму.

4. Набули подальшого розвитку закономірності формування сірко- та азотовмісних компонентів генераторного газу при газифікації високозольного вугілля в умовах одночасного варіювання основних параметрів процесу та вперше встановлено, що коефіцієнт витрати окисника визначає узгоджену зміну форм зв'язування як сірки, так і азоту, причому перехід від відновних до

окислювальних форм реалізується при значенні коефіцієнта витрати окисника 0,3-0,32. Вперше обґрунтовано можливість використання інтегрального показника  $\lg[(\text{H}_2\text{S}+\text{COS}+\text{SH})/(\text{SO}_2+\text{SO})]$  як критерію розподілу між відновними та окислювальними формами сірки в процесі газифікації.

5. Отримали подальший розвиток уявлення про ексергетичну ефективність комбінованих схем термохімічної переробки вугілля та вперше встановлено наявність оптимуму загального ексергетичного ККД двостадійного процесу газифікації вугілля з подальшим спалюванням генераторного газу. Показано, що попереднє охолодження генераторного газу до 393 К зміщує оптимум температури в область 1373–1573 К і підвищує ККД до 65 % порівняно з 63 % без охолодження.

#### **Практична цінність отриманих результатів:**

1. Розроблено підхід до комплексного оцінювання енергетичної ефективності процесу газифікації, який базується на спільному використанні критерію  $\lg((\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CO}_2)$  та інтегрального енергетичного показника, який може бути використаний у розрахунковій практиці для вибору та порівняння режимів газифікації за сукупністю енергетичних показників.

2. Отримані результати створюють наукову основу для побудови режимних карт газифікації високозольного вугілля за коефіцієнтом витрати окисника, температурою процесу, вмістом кисню в окиснику та складом генераторного газу, які можуть бути використані при налагодженні, оптимізації та експлуатаційному супроводі газифікаційних процесів.

3. Встановлені закономірності дають змогу використовувати підігрів окисника в діапазоні 273–1273 К як допоміжний інструмент інтенсифікації газифікації вугілля без зміни положення енергетичного оптимуму процесу при можливості підвищення відношення  $\text{CO}/\text{CO}_2$  приблизно на 20 % при збереженні раціональної області коефіцієнта витрати окисника.

4. Удосконалено уявлення про роль Cl у процесі газифікації вугілля, а отримані результати дозволяють використовувати вміст Cl як діагностичний показник ступеня хлоридизації натрієво-калієвого мінерального комплексу

для прогнозування складу генераторного газу, оцінки умов переходу Na, K і Cl у газову фазу та обґрунтування вимог до очищення газу і зниження корозійно небезпечних та відкладоутворювальних явищ.

5. Сформовано практичні рекомендації щодо вибору екологічно доцільних режимів газифікації з урахуванням закономірностей утворення сірко- та азотовмісних компонентів генераторного газу. Запропонований показник  $\lg[(H_2S+CO_2+SH)/(SO_2+SO)]$  може бути використаний як розрахунковий критерій для вибору режимів, що забезпечують зменшення утворення небажаних газоподібних сполук і полегшують подальше очищення газу.

6. Отримані результати ексергетичного аналізу можуть бути використані при техніко-технологічному обґрунтуванні схем термохімічної переробки вугілля.

7. Розроблені підходи до побудови режимних карт газифікації вугілля та практичні рекомендації щодо вибору екологічно доцільних режимів газифікації високосольного вугілля передані для подальшого використання до Департаменту житлово-комунального господарства та будівництва Дніпропетровської обласної військової адміністрації (лист №2205/0/112-26 від 05.05.2026р.). Матеріали дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі кафедри енергетичних систем та енергоменеджменту Українського державного університету науки і технологій при викладанні дисциплін для студентів спеціальності G4 Енерговиробництво.

#### **Особистий внесок здобувача.**

У дисертаційній роботі не використано наукові результати та положення співавторів, які не належать здобувачу особисто. Усі наукові положення, результати, висновки та рекомендації, що виносяться на захист і становлять зміст дисертаційної роботи, отримані автором особисто або за його безпосередньої участі. Теоретичні положення, розрахункові дослідження, аналіз, узагальнення та інтерпретація результатів, що становлять основний зміст дисертаційної роботи, виконані автором особисто.

У наукових працях, які виконані в співавторстві, особистий внесок автора полягає в наступному:

[119, 120, 124] – участь у проведенні експериментальних досліджень газифікації вугілля, виконання теоретичних досліджень закономірностей процесу газифікації вугілля, аналіз та узагальнення отриманих даних; [110] – теоретичні дослідження закономірностей утворення сірко- та азотовмісних сполук при газифікації вугілля, аналіз та узагальнення отриманих даних; [135] – системне порівняльне ексергетичне дослідження комбінованих схем термохімічної переробки вугілля, аналіз та узагальнення отриманих даних; [6] – аналіз наукової літератури, що висвітлює сучасну роль вугілля у світовому паливно-енергетичному балансі, прогнозування сценаріїв відбудови енергопостачання України; [116] – участь у дослідженнях параметрів роликів охолоджувачів для утилізації фізичного тепла золотого розплаву після спалювання вугілля; [117, 118] – участь у дослідженнях термічної та механічної активації вугільної сировини; [128] – теоретичні дослідження закономірностей розподілу мікроелементів при газифікації вугілля; [134] – участь у розробці схеми комплексного використання вугілля, розрахункове дослідження ефективності запропонованої схеми.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на 6 наукових конференціях: IX Міжнародній науково-технічній конференції «Теорія та практика раціонального використання традиційних та альтернативних паливо-мастильних матеріалів», НТУ України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», (Київ, Україна), 03-07.07.2023р.; VI Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин», НТУ «Харківський політехнічний інститут» (Харків, Україна), 11-12.04.2023 р.; 16 th International Symposium of Croatian Metallurgical Society «Materials and metallurgy», Croatian metallurgical society (Zagreb, Croatia), 20-21.04.2023 р.; VII Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин», НТУ «Харківський політехнічний інститут» (Харків, Україна), 17-18.04.2024 р.;

Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів і молодих учених «Молода академія 2023», (Дніпро, Україна), 16-25.05.2023р.; VIII Міжнародній науково-технічної конференції «Сучасні технології переробки паливних копалин», НТУ «Харківський політехнічний інститут» (Харків, Україна), 16-17.04.2025 р.

**Публікації.** Матеріали дисертації опубліковані у 11 друкованих роботах, у тому числі 2 - у виданнях, що індексуються у міжнародних науково-метричних базах Scopus або Web of Science із квантилем Q1 і Q2, 3 - у наукових фахових виданнях України категорії «Б», 6 – у матеріалах праць і тез науково-технічних конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів з висновками до кожного розділу, загальних висновків, списку використаних джерел із 135 найменувань та 2 додатків. Основна частина дисертації викладена на 161 сторінках і містить 68 рисунків та 5 таблиць. Загальний обсяг роботи – 182 сторінки.

## РОЗДІЛ 1

### СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ВУГІЛЛЯ В СУЧАСНИХ УМОВАХ

1.1. Роль вугілля у світовому паливно-енергетичному балансі в умовах енергетичного переходу

За даними International Energy Agency [1, 2] у 2025 році загальне світове енергопостачання досягло 655 ЕДж проти 646 ЕДж у 2024 році. Темп приросту зменшився до 1,3 %, тоді як у 2024 році становив 2,0 %. Однак сам факт уповільнення не означає скорочення енергоспоживання, абсолютний попит зростає, і всі основні групи енергоресурсів у 2025 році зробили внесок у його покриття.

У загальному енергетичному балансі 2025 року викопне паливо залишалося домінуючим. Нафта становила 194 ЕДж, вугілля - 179 ЕДж, природний газ - 149 ЕДж. Сукупно ці три групи забезпечили близько 522 ЕДж із 655 ЕДж, тобто приблизно 80 % світового енергопостачання. Частка вугілля в загальному енергопостачанні становила близько 27 %, що підтверджує його збережену роль у світовій енергетиці навіть на тлі рекордного розгортання відновлюваних джерел.

У 2025 році попит на природний газ збільшився приблизно на 40 млрд м<sup>3</sup>, або на 1,4 ЕДж, попит на нафту зріс на 0,65 млн барелів на добу або на 1,2 ЕДж, попит на вугілля зріс на 0,4 %, що відповідає приблизно 30 млн т або 0,7 ЕДж. Отже, енергетичний перехід проявляється насамперед у зміні структури приросту та у сповільненні темпів збільшення споживання викопних ресурсів. Сформована матеріальна база світової енергетики, промисловості та транспорту продовжує спиратися на паливо з високою питомою енергетичною щільністю, розвиненою інфраструктурою постачання та значною технологічною інерцією.

Регіональний розподіл зростання енергоспоживання у 2025 році був

нерівномірним. Китай залишився найбільшим окремим джерелом приросту світового попиту, хоча його темп знизився до 1,7 %.

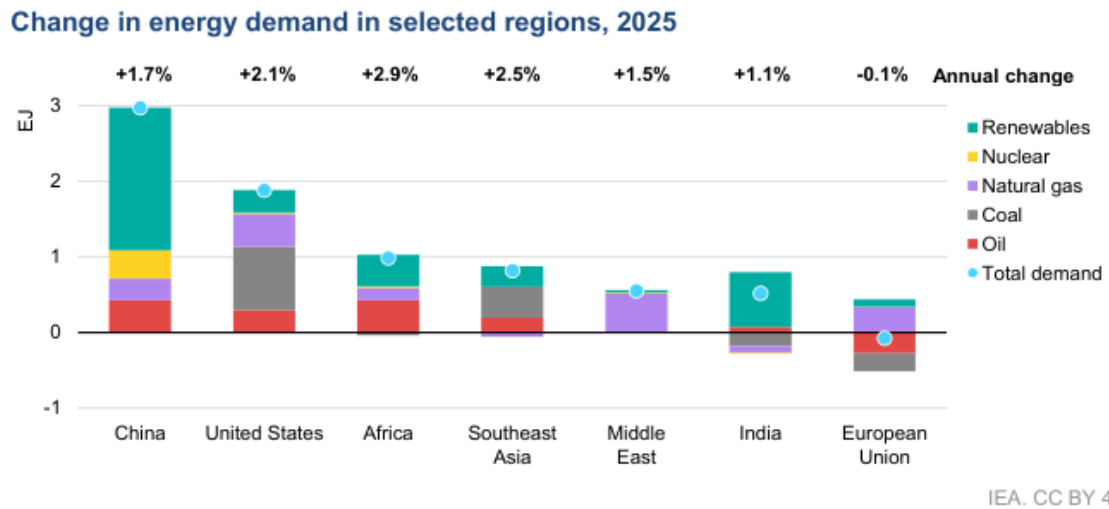


Рисунок 1.1- Зміна попиту на енергію за окремими регіонами у 2025 р. [1]

Сполучені Штати, навпаки, продемонстрували прискорення приросту до 2,1 %, що стало другим найвищим показником з 2000 року, якщо не враховувати роки відновлення після рецесій. В Африці приріст становив 2,9 %, у Південно-Східній Азії - 2,5 %, на Близькому Сході - 1,5 %, в Індії - 1,1 %. Європейський Союз показав невелике зменшення загального попиту на 0,1 %. Такі відмінності свідчать, що світова енергетика розвивається не за єдиною траєкторією, а через поєднання індустріалізації, електрифікації, кліматичних факторів, цін на паливо та політики декарбонізації.

Окремою тенденцією 2025 року є швидше зростання попиту на електроенергію порівняно із загальним енергоспоживанням. Світовий попит на електроенергію збільшився приблизно на 3 %, або на 800 ТВт·год, тобто зростав більш ніж удвічі швидше, ніж загальний енергетичний попит [1-3]. Основними чинниками є електрифікація будівель, промислових процесів, транспорту, зростання кількості побутових електроприладів, поширення теплових насосів, електромобілів і швидкий розвиток дата-центрів. У США дата-центри забезпечили близько половини приросту попиту на

електроенергію. Дані глобального виробництва електроенергії за джерелами наведено на рисунку 1.2.

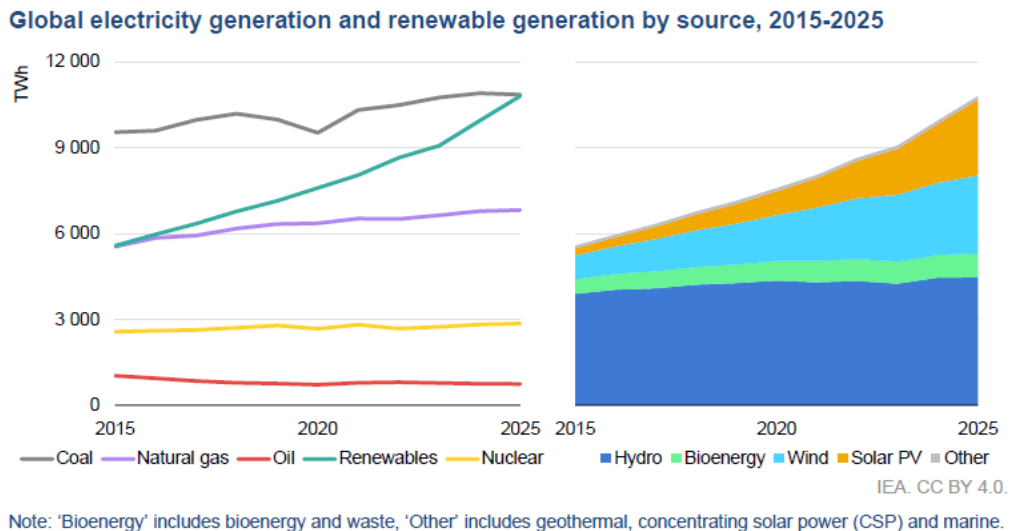


Рисунок 1.2 – Глобальне виробництво електроенергії за джерелами [1]

Виробництво електроенергії у 2025 році досягло 32132 ТВт·год. Відновлювані джерела дали 10808 ТВт·год, ядерна енергетика - 2858 ТВт·год, природний газ - 6822 ТВт·год, вугілля - 10858 ТВт·год, нафта - 742 ТВт·год. У сумі викопні джерела забезпечили близько 18422 ТВт·год, або приблизно 57 % світового виробництва електроенергії. Це нижче, ніж їх частка у загальному первинному енергопостачанні, але все ще більше половини електрогенерації. Вугілля залишилося найбільшим окремим джерелом електроенергії з часткою близько 34 %, тоді як природний газ забезпечив близько 21 %. З даних видно, що у 2025 р. світове виробництво електроенергії з вугілля становить 10858 ТВт·год, що майже дорівнює сукупному виробництву відновлюваних джерел, яке становило 10808 ТВт·год [1-3]. Отже, навіть рекордне зростання відновлюваної генерації поки що приводить до зближення з вугіллям, а не до його повного витіснення із глобальної електроенергетики.

Регіональні відмінності у структурі електрогенерації є принциповими (рисунок 1.3). В Індії частка вугілля у виробництві електроенергії становила близько 71 %, у Китаї - 55 %, у Південно-Східній Азії - 48 %. У США структура

більше спирається на природний газ, який забезпечив близько 40 % генерації, тоді як частка вугілля зросла до 17 %. У Європейському Союзі частка сонячної та вітрової генерації досягла 30 %, перевищивши частку викопних палив. Така різниця показує, що техніко-економічні умови енергетичного переходу суттєво залежать від регіональної структури ресурсів, промислового профілю, наявної інфраструктури та гнучкості енергосистеми.

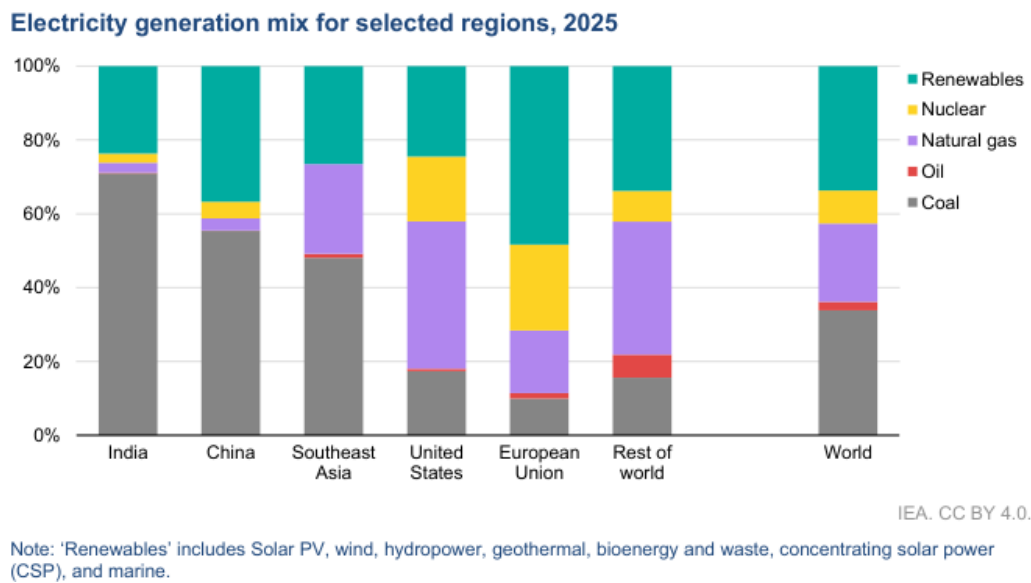


Рисунок 1.3 - Структура виробництва електроенергії за окремими регіонами у 2025 р. [1]

Швидке зростання сонячної фотоелектрики є найпомітнішим технологічним зрушенням. У 2025 році її виробництво зросло приблизно на 600 ТВт·год, що стало найбільшим річним приростом виробництва електроенергії для будь-якого джерела, якщо не враховувати роки післякризового відновлення. Водночас сонячна та вітрова генерація створюють підвищені вимоги до резервування, маневрових потужностей, мережевої інфраструктури та накопичувачів. Тому в системах із високою часткою змінної генерації природний газ, вугілля, гідроенергія, атомна енергетика та батареїні накопичувачі виконують різні функції забезпечення балансу, надійності та покриття пікових навантажень.

Головним сектором використання вугілля залишається виробництво електроенергії, на яке припадає близько двох третин світового споживання вугілля [1, 3, 4]. Тому навіть невеликі зміни у попиті на електроенергію, гідрологічних умовах, цінах на природний газ або темпах введення відновлюваних потужностей безпосередньо впливають на вугільний баланс. Динаміка світового споживання вугілля за останні 25 років наведена на рисунку 1.4.

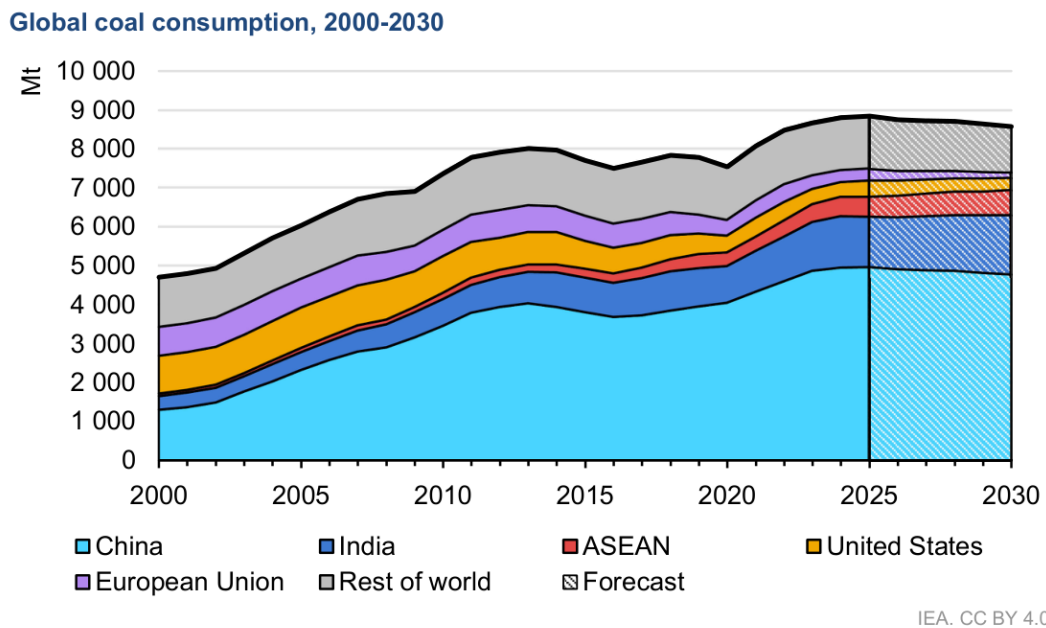


Рисунок 1.4 - Динаміка світового споживання вугілля у 2000-2030 рр. за регіонами [4]

У 2025 р. світовий попит на вугілля досягає 8,845 млрд т, тобто нового історичного максимуму. Порівняно з 2024 р. приріст є невеликим і становить близько 40 млн т, однак сам факт стабілізації попиту на рекордному рівні є принциповим. Він показує, що сучасний енергетичний перехід супроводжується поступовою зміною регіональної та функціональної ролі вугілля. Найважливішою рисою сучасного вугільного ринку є його східна регіональна концентрація. У 2024 р. Китай та Індія разом забезпечували 71 %

світового споживання вугілля, тобто динаміка світового ринку визначається переважно структурними рішеннями декількох великих азійських економік.

Дані показують [1-4], що майбутня роль вугілля залежатиме від кліматичної політики, надійності енергосистем, цін на природний газ і темпів інтеграції відновлюваної генерації. У США у 2025 р. попит на вугілля зріс на тлі підвищення цін на природний газ, збільшення електроспоживання та уповільнення виведення з експлуатації вугільних електростанцій. У Європейському Союзі структурне скорочення вугільного споживання триває, але у 2025 р. темп зниження був меншим через низьку генерацію гідро- та вітроелектростанцій. Ці приклади свідчать, що навіть у регіонах з активною політикою декарбонізації вугілля може зберігати роль резервного або стабілізуючого ресурсу за умов цінових, погодних чи системних обмежень.

До 2030 р. ІЕА [1, 4] прогнозує лише помірне зниження глобального споживання приблизно до 8,579 млрд т, основне скорочення пов'язується з Китаєм, ЄС та США. Подібні оцінки наведено у BP Energy Outlook [5], де показано, що вугілля залишатиметься помітною складовою глобального паливного балансу в межах більшості довгострокових сценаріїв.

Прогноз видобутку вугілля до 2030 р. також підтверджує інерційність глобальної вугільної системи [4]. У 2024 р. світовий видобуток вугілля досяг рекордного рівня 9,1 млрд т, а у 2025 р. очікується його збереження близько цього рівня. До 2030 р. ІЕА прогнозує поступове зниження до 8,641 млрд т. Отже, навіть у прогнозі помірною зниження виробництва йдеться про дуже великі абсолютні обсяги, які потребують технологій ефективного, екологічно контрольованого та енергетично доцільного використання. Цінові тенденції посилюють аргументацію щодо збереження практичної ролі вугілля. Після пікових значень 2021-2022 рр. ціни на енергетичне вугілля у 2025 р. знизилися; у Європі вони були приблизно на 10 % нижчими, а в Азії приблизно на 20 % нижчими, ніж у 2024 р. В енергетичному еквіваленті вугілля залишається дешевшим і менш волатильним ресурсом порівняно з нафтою та природним

газом. Це пояснює, чому вугілля продовжує використовуватися у країнах з високою чутливістю до вартості енергії та вимогами до енергетичної безпеки.

У контексті аналізу світового споживання паливно-енергетичних ресурсів важливо враховувати, що перспективи декарбонізації енергетики України не усувають науково-технічної актуальності досліджень вугільних технологій. У роботі [6] показано, що післявоєнне відновлення енергопостачання України може бути орієнтоване на глибоку електрифікацію секторів теплопостачання, транспорту та промисловості, розвиток відновлюваної генерації й поступове зменшення залежності від викопного палива. Автори оцінюють можливість формування повністю декарбонізованої енергетичної системи України з істотним внеском сонячної та вітрової енергетики і показують, що така система потенційно може забезпечити майбутній попит на енергію за системної вартості нижче 90 EUR/МВт·год. Водночас у дослідженні підкреслено, що реалізація такого сценарію потребує масштабного розгортання нових генерувальних потужностей, систем зберігання енергії, модернізації електричних мереж, координації розвитку генерації та передачі, а також тривалої фінансової й регуляторної підтримки. Зокрема, залежно від сценарію необхідне введення понад 120–550 ГВт нової відновлюваної генерувальної інфраструктури, що істотно перевищує довоєнний рівень енергетичних потужностей України. Це свідчить, що енергетичний перехід є складним, довготривалим і поетапним процесом, який не може бути зведений лише до формального заміщення викопного палива відновлюваними джерелами. Вугілля та технології його термохімічної переробки не можуть розглядатися лише як елемент минулої енергетичної системи України. Навіть за наявності стратегічної перспективи переходу до відновлюваної енергетики в Україні зберігається потреба у науковому супроводі тих технологій, які пов'язані з існуючою паливною базою, енергетичною інфраструктурою та питаннями стійкості енергопостачання.

Отже, навіть за умов активного розвитку відновлюваної енергетики та очікуваного посилення конкуренції з боку природного газу вугілля

зберігатиме масштабну присутність у світовому енергетичному балансі. Але вугілля розглядається водночас як найбільше джерело енергетично зумовлених викидів CO<sub>2</sub>. Такий подвійний статус визначає складність науково-технічної проблеми, а саме скорочення викидів має відбуватися за умов збереження потреби у надійному енергопостачанні, особливо у країнах з високою часткою промислового виробництва та швидким зростанням попиту на електроенергію. Тому особлива увага зараз у світі приділяється технологіям переробки вугілля, спрямованим на підвищення сумарної ефективності його перетворення та розширення спектра корисних продуктів.

## 1.2 Газифікація вугілля як напрям підвищення ефективності використання твердого палива

За наведених вище умов підвищення ефективності та екологічних характеристик процесів переробки вугілля є необхідним кроком для скорочення викидів і підвищення загальної стійкості вугільної енергетики. Газифікація вугілля є однією з базових технологій, що дозволяє реалізувати кероване перетворення палива з отриманням генераторного газу, теплової енергії та проміжних продуктів і вже розглядається окремими країнами як стратегічний напрям промислової політики [7, 8].

У багатьох оглядових робах газифікація часто подається як універсальний інструмент «чистішого» використання вугілля, тоді як реальна екологічна та термодинамічна ефективність процесу істотно залежить від обраної схеми, типу газифікатора, газифікуючого агента, умов очищення газу та способу подальшого використання отриманого продукту [7-9]. Тому газифікація є ефективною як елемент цілісної технологічної системи, де узгоджено стадії термохімічного перетворення, охолодження, очищення та енергетичного або хімічного використання газу. Без такого узгодження частина втрат і екологічних обмежень переноситься з реакційної стадії на стадії підготовки, очищення або кінцевого використання газу.

Значна кількість досліджень присвячена виробництву синтез-газу та водню на основі газифікації вугілля або його співгазифікації з іншими видами сировини [10-13]. У цих працях вугілля розглядається як джерело хімічного потенціалу для одержання сумішей з підвищеним вмістом  $H_2$  і  $CO$ , а газифікація трактується як проміжна стадія переходу до водневих, паливно-хімічних або низьковуглецевих схем. Водночас подальше енергетичне використання генераторного газу часто залишається другорядним, оскільки основну увагу приділено очищенню, збагаченню воднем, уловлюванню  $CO_2$  або інтеграції з хімічними виробництвами. У межах низьковуглецевої парадигми особливе місце займають сорбційно-посилені процеси газифікації, у яких вилучення  $CO_2$  безпосередньо під час перетворення сировини використовується для зміцнення рівноваги та підвищення частки водню у газовому продукті [11].

Іншим напрямом є співгазифікація вугілля з біомасою, осадами стічних вод, пластиками або іншими відходами [10, 14, 15]. Вона відповідає вимогам декарбонізації та циркулярної економіки, оскільки дає змогу частково замінювати викопне паливо відновлюваними або вторинними компонентами. Проте співгазифікація ускладнює інтерпретацію результатів, оскільки склад газу змінюється під впливом відмінностей у леткості, зольності, вмісті кисню, реакційній здатності органічної маси, поведінці мінеральних домішок і формуванні смолистих компонентів.

Частина робіт присвячена поглибленню уявлень про механізми газифікації та впливу реакційного середовища на перебіг процесу [16-18]. Зокрема, в [16] показано, що зміна середовища не лише впливає на склад газу, а й змінює співвідношення реакційних шляхів, пов'язаних із активними центрами та поровою структурою палива. В [17] показано, що результат процесу визначається не одним домінуючим фактором, а сукупністю взаємопов'язаних параметрів, таких як властивості вугілля, температура, тиск, час перебування та конфігурація реактора. Між тим важливим кроком переходу від лабораторних закономірностей до інженерної реалізації є

розвиток багатостадійних газифікаційних систем [19], при цьому газифікація вугілля є багатокритеріальною задачею, де неможливо одночасно максимізувати всі бажані показники без компромісів [20].

Деякі роботи [14, 21] присвячені газифікації низькосортного вугілля, осадів та використанню зольних залишків та розширюють уявлення про газифікацію як спосіб підвищення технологічної придатності місцевої сировинної бази. Такий підхід є важливим, оскільки в реальних системах саме неорганічна складова вугілля часто визначає експлуатаційні обмеження (шлакування, агломерацію, забруднення теплообмінних поверхонь, токсичність залишків і можливість їх подальшого використання), тому газифікація повинна оцінюватися не лише за складом газу, а й за поведінкою мінеральної частини.

У дослідженнях українських вчених проблема використання низькосортного вугілля, бурого вугілля та твердих залишків вуглехімічного виробництва займає особливе місце. Тривала експлуатація існуючих вугільних родовищ України призвела до збільшення частки низькосортного вугілля в паливно-енергетичному балансі. Це стосуються не лише України, близько 45 % вугілля в світі – це низькосортне вугілля, з високим вмістом золи, вологи або сірки. [1, 4, 22, 23]. Слід враховувати, що Україні доведеться залучати в паливно-енергетичний баланс країни наявне низькосортне вугілля. Значна частина такої сировини має обмежену придатність для традиційного енергетичного спалювання через підвищену вологість, зольність, неоднорідність складу або нижчу теплоту згоряння. У цьому контексті газифікація розглядається як спосіб підвищення технологічної цінності місцевої сировини, зокрема бурого вугілля, вуглецевмісної сировини та вуглецевмісних залишків [24-29].

Окремий напрям сформований дослідженнями підземної газифікації вугілля, які в Україні мають виразну гірничо-геотехнологічну спрямованість. Роботи, присвячені свердловинній підземній газифікації, змінам гірського масиву та керуванню гірським тиском, демонструють, що для українських

умов газифікація може розглядатися не тільки як енерготехнологічний процес, а й як спосіб залучення до використання складних або малоприсадатних для традиційного видобування вугільних пластів [30-33]. Цей підхід має очевидну практичну значущість, оскільки дозволяє поєднати питання видобування, перетворення палива та зменшення обсягу поверхневих гірничих робіт. Проте в таких роботах центр аналізу закономірно зміщений у бік геомеханічних, гірничотехнічних та економіко-математичних аспектів.

У працях, присвячених чистим вугільним технологіям, газифікація розглядається поряд із технологіями чистого спалювання, підвищенням ефективності пиловугільних котлів і перспективами інтеграції вугілля в більш гнучкі енергетичні схеми [24, 34, 35]. Водночас такі дослідження переважно мають стратегічний або оглядовий характер, але меншою мірою деталізують термодинамічні умови. Практично орієнтованим напрямом є розроблення способів спалювання вугілля з елементами газифікації в пиловугільних котлах [36]. Такі технічні рішення засвідчують, що межа між прямим спалюванням і попередньою газифікацією в реальних енергетичних установках може бути функціонально розмитою, часткова газифікація або формування відновного середовища можуть використовуватися як інструмент керування процесом горіння, зниження викидів або поліпшення використання низькосортного палива.

Ефективність процесу газифікації визначається складною взаємодією температурного режиму, складу газової фази та ступеня перетворення палива. Одним із ключових параметрів, що визначає перебіг газифікації, є коефіцієнт витрати окисника, який контролює співвідношення між відновлювальними та окислювальними процесами. Разом з тим аналіз отриманих у роботі результатів показує, що ефективність газифікації не може бути адекватно описана через окремі показники, такі як склад газу, температура або теплотворна здатність. Таким чином, виникає проблема відсутності узгодженого підходу до визначення оптимального режиму газифікації, який

враховував би спільну поведінку термодинамічних та енергетичних параметрів процесу, а не їх ізольований аналіз.

Значна кількість сучасних досліджень присвячена аналізу впливу коефіцієнта витрати окисника на окремі параметри процесу газифікації вугілля або біомаси, що дозволило встановити типові закономірності та сформувані базове уявлення про роль кількості окисника у процесах газифікації.

У роботі [37] досліджено газифікацію у псевдозрідженому шарі та показано, що зміна коефіцієнта витрати окисника призводить до монотонних змін якості генераторного газу. Зокрема, використання повітря супроводжується зниженням теплотворної здатності, тоді як застосування киснево-парових середовищ сприяє підвищенню вмісту водню. Отримані оптимальні значення коефіцієнта витрати окисника відображають специфіку реакторної конфігурації та прийнятого визначення параметра, однак аналіз обмежується показниками без детального розгляду структури залежностей у різних областях.

У дослідженні [38] за допомогою чисельного моделювання підземної газифікації встановлено істотний вплив коефіцієнта витрати окисника на температурні поля, стабільність процесу та утворення СО. Показано, що оптимальне значення коефіцієнта витрати окисника забезпечує найбільш стабільний режим, проте основна увага приділяється гідродинамічним аспектам, тоді як термодинамічні закономірності зміни складу газу залишаються поза детальним аналізом.

Аналогічні залежності наведені в роботах [39, 40], присвячених газифікації біомаси. Зокрема, показано, що підвищення коефіцієнта витрати окисника призводить до зниження об'ємної теплотворної здатності генераторного газу та зміни співвідношення СО/Н<sub>2</sub>. У роботі [41] продемонстровано чітке розмежування режимів горіння, піролізу та газифікації в широкому діапазоні значень коефіцієнта витрати окисника. Водночас ці дослідження базуються переважно на макроскопічних тенденціях

і не передбачають аналізу можливих структурних особливостей поведінки системи у проміжних областях зміни параметра.

У роботі [42] застосовано багатокритеріальну оптимізацію процесу газифікації біомаси, що підтвердило типовий характер впливу коефіцієнта витрати окисника, а саме зростання ступеня конверсії та зниження теплотворної здатності генераторного газу зі збільшенням кількості окисника. Подібні результати наведені в [43], де також встановлено систематичні зміни температури, складу газу та побічних продуктів, однак без детального аналізу термодинамічної структури залежностей.

Окремий напрям досліджень пов'язаний із впливом газифікуючого агента. Показано, що заміна повітря на киснево-збагачені або парові середовища істотно змінює реакційні шляхи, температурний рівень і склад генераторного газу. У роботі [44] встановлено, що збагачення повітря киснем підвищує теплотворну здатність газу, але супроводжується зменшенням його виходу та збільшенням втрат вуглецю. У дослідженні [45] показано вплив складу середовища та мінеральної складової палива на реакційну здатність і склад газу, однак без аналізу неперервної поведінки системи в залежності від коефіцієнта витрати окисника. Робота [46] також базується на рівноважному моделюванні та оптимізації, проте орієнтована на визначення допустимих робочих областей за інтегральними критеріями.

Окрім досліджень на рівні окремого реактора, низка публікацій розглядає газифікацію як складову більш широких інтегрованих енерготехнологічних систем, акцентуючи увагу на перерозподілі тепла, управлінні подачею окисника та потоках енергії на наступних стадіях. Такі роботи формують корисний контекст для розуміння ролі газифікації у складних технологічних ланцюгах, хоча й не розкривають детальної термодинамічної поведінки коефіцієнта витрати окисника безпосередньо в газифікаторі. У дослідженні [47] проаналізовано зв'язану схему газифікація–спалювання та показано, як розподіл окисника і внутрішній теплообмін формують реакційне середовище. Водночас оцінка має переважно якісний

характер і не охоплює рівноважну термодинаміку або можливі межі режимів у просторі співвідношення «окисник–паливо». Аналогічні системні підходи, представлені в [48], підкреслюють інтегральні показники ефективності, але також не розкривають детальної термохімічної структури процесу газифікації.

Аналіз наукової літератури показує, що існуючі дослідження здебільшого розглядають вплив коефіцієнта витрати окисника на окремі параметри процесу та встановлюють переважно відокремлені ізольовані залежності. При цьому взаємозв'язок між температурою, складом газу, виходом газу та енергетичними показниками, який визначає формування оптимального режиму газифікації, залишається недостатньо дослідженим. Це обумовлює необхідність комплексного аналізу їх узгодженої поведінки в широкому діапазоні значень коефіцієнта витрати окисника.

Одним з напрямків підвищення ефективності процесу газифікації та підвищення реакційної здатності вуглецевого залишку є каталітична газифікація вугілля [18]. Частина публікацій зосереджена на ролі мінеральної речовини та каталітичних добавок, показуючи, що неорганічні компоненти можуть змінювати швидкості реакцій, структуру коксу, поведінку шлаку та склад газової фази [49]. Такі модифікації фактично змінюють термохімічне середовище конверсії вугілля та можуть зсувати робочі умови, за яких газифікація відбувається з максимальною ефективністю. Низка нещодавніх робіт безпосередньо розглядає каталізаторний або структурний вплив неорганічних компонентів. У дослідженні [50] показано, що співвідношення Si/Al, наявність фаз, що містять Fe, та лужних компонентів істотно змінюють в'язкість шлаку, температури плавлення та структуру сітки в газифікації у потоці, що підкреслює важливість хімії золи. У роботі [51] встановлено, що червоний шлам, діючи як каталізатор на основі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , змінює склад синтез-газу, структуру коксу та утворення водню; проведений DFT-аналіз пояснює каталізаторне підсилення формуванням зв'язків Fe–O–C та зниженням енергетичних бар'єрів активації. У дослідженні [52] проаналізовано каталізатори типу Dol–C, модифіковані рідкоземельними елементами, та

виявлено суттєве зростання реакційної здатності в реакціях газифікації  $\text{CO}_2$ , однак робота зосереджена на кінетиці та перетвореннях твердої фази і не враховує рівноважні параметри газової фази.

Показано також, що модифікація поверхні та попереднє окиснення істотно впливають на реакційну здатність вуглецю. У роботі [53] продемонстровано, що попереднє окиснення призводить до формування кисневмісних функціональних груп і змінює пористість та хімічну структуру матеріалу, що свідчить про здатність цілеспрямованої модифікації неорганічно-органічної матриці змінювати шляхи перетворень навіть поза умовами високотемпературної газифікації.

Важливе значення для залучення до енергетичного використання ускладнених видів вугільної сировини має використання вугілля з підвищеним вмістом натрію та хлору, так званого солоного або лужного вугілля [54-57]. Розвідані запаси такого вугілля в Україні досить істотні - приблизно 25 млрд т. Вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  у золі вугілля на площах з найбільш солоними вугіллями (Новомосковське родовище) у середньому становить 5-10 %, місцями досягаючи 15-17 % [54, 58, 59]. Для українських досліджень характерним є розгляд високохлорного або високонатрієвого вугілля як потенційного ресурсу, використання якого обмежується не відсутністю енергетичної цінності, а технологічними й екологічними ризиками. У роботах [54, 60] підвищений вміст натрію та хлору розглядається як чинник, що ускладнює традиційне спалювання через корозію, шлакування, забруднення газового тракту та необхідність обмеження шкідливих викидів. Водночас ці праці переважно окреслюють проблему експлуатаційної небезпеки солоного вугілля, але не дають вичерпної відповіді щодо можливості його ефективної газифікації як альтернативного способу термохімічної переробки.

Зарубіжні дослідження значною мірою зосереджені на вугіллі типу Zhundong, яке стало модельним об'єктом для аналізу високонатрієвої та високолужної сировини. У роботі [55] систематизовано поведінку сполук натрію під час термохімічної конверсії такого вугілля. Це має принципове

значення, оскільки натрій виконує подвійну роль. З одного боку, він може підвищувати реакційну здатність вуглецевої матриці та сприяти інтенсифікації газифікаційних реакцій. З іншого боку, його леткість, здатність до міграції та взаємодії з алюмосилікатами, сіркою і хлором створюють передумови для утворення низькоплавких фаз, відкладень і корозійно активних сполук [61-63]. Отже, натрій не може розглядатися однозначно як корисний каталізатор або як шкідлива домішка; його вплив залежить від форми знаходження, температурного режиму, складу мінеральної частини та газового середовища.

Значна частина робіт присвячена спалюванню високонатрієвого або високолузного вугілля. Попри це, їхні результати важливі для оцінки газифікації, оскільки подальше спалювання генераторного газу і поведінка мінерального залишку також пов'язані з міграцією лужних компонентів. Дослідження відкладень у котлах показують, що міграція лужних металів є просторово неоднорідною та залежить від температурного поля, складу золи й положення поверхонь нагріву [64, 65]. Моделювання мінеральних перетворень підтверджує, що проблема високонатрієвого вугілля визначається не лише абсолютним вмістом  $\text{Na}_2\text{O}$  або  $\text{Cl}$ , а передусім трансформацією мінеральних фаз у конкретних режимах роботи обладнання [66-68]. Для газифікації це особливо важливо, оскільки температурний режим впливає не тільки на склад генераторного газу, а й на перехід натрію та хлору між твердою, рідкою й газовою фазами.

Дослідження плавлення золи та шлакування свідчать, що лужні оксиди істотно змінюють високотемпературну поведінку мінеральної частини вугілля [69, 70]. У роботі [71] показано вплив  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  на плавлення вугільної золи з високим вмістом кремнію та алюмінію, а в [72] продемонстровано можливість зниження шлакування шляхом зміни мінерального балансу системи. Проте ці результати переважно стосуються умов спалювання. Для газифікаційного середовища, яке має інший окисно-відновний потенціал і відмінну температурну історію частинок палива, ефективність таких підходів потребує окремого обґрунтування.

Роль хлору проявляється через посилення леткості лужних металів, формування хлоридів і підвищення корозійної активності газового середовища. Повномасштабні дослідження спалювання високонатрієво-хлорного вугілля в циркулюючому киплячому шарі показують, що поєднання Na і Cl істотно змінює механізм шлакування та характер відкладень [56]. У роботі [57] додатково показано вплив температури й добавок на трансформацію та плавлення золи високощолочно-хлорного вугілля. Це підтверджує, що хлор необхідно аналізувати у взаємозв'язку з натрієм, кальцієм, алюмосилікатною матрицею та температурним режимом. Для газифікації цей висновок має особливе значення, оскільки відновне середовище та наявність CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O і CO<sub>2</sub> можуть змінювати форми існування хлору та його участь у перенесенні лужних компонентів.

Найближчими до тематики газифікації є роботи, у яких безпосередньо аналізується поведінка Na, Ca, S, Cl та інших мінеральних компонентів у газифікаційних або змішаних режимах. У дослідженні [61] розглянуто вивільнення й трансформацію сполук Na/Ca/S під час спалювання та CO<sub>2</sub>-газифікації вугілля Zhundong, що дає змогу зіставити поведінку мінеральної частини в окисному та газифікаційному середовищах. Дослідження високотемпературної газифікації вугілля та його сумішей також підтверджує, що виділення лужних металів, сірки та хлору є суттєвим фактором, який визначає склад газової фази й потенційні проблеми подальшого очищення або використання газу [63]. Окреме значення має робота [73], у якій досліджено реакційну здатність золи високонатрієвого вугілля, отриманої в пілотному газифікаторі з циркулюючим киплячим шаром, у процесі парової газифікації. Водночас аналіз реакційності зольного залишку не є тотожним дослідженню повної газифікації солоного вугілля, де одночасно відбуваються перетворення органічної речовини, мінеральної частини, летких сполук натрію і хлору та формування генераторного газу.

Отже, наявні дослідження створюють важливу основу для розуміння механізму поведінки Na і Cl у вугіллі в термохімічних процесах, однак не

формують завершеної картини закономірностей їх впливу на температурний режим процесу, склад газу та оптимальне значення коефіцієнта витрати окисника при газифікації такого вугілля.

Водночас важливими є екологічні аспекти термохімічної переробки вугілля, оскільки сучасні екологічні вимоги, що регулюються системою національних законів, підзаконних актів та гармонізованих з ЄС директив [74-78], передбачають суттєве обмеження рівня викидів забруднюючих речовин. Відомо, що утворення сірко- та азотовмісних речовин залежить, головним чином, від кількості сірки та азоту у вихідному вугіллі, від реакційної здатності палива у процесі переробки, а також від температури процесу та кількості окисника.

В роботах [79, 80] досліджено особливості виділення газоподібного азоту при газифікації, де показано, що характер утворення азотовмісних компонентів суттєво залежить від умов процесу та структури палива. Проте автори зосереджуються переважно на загальному балансі азоту та його основних формах, не розглядаючи детально утворення таких компонентів, як HCN, NH<sub>3</sub>, CN<sub>2</sub> у взаємозв'язку з іншими домішками. Дослідження [81, 82], що присвячені механізмам утворення NH<sub>3</sub>, HCN під час газифікації, показують, що саме ці сполуки визначають подальше формування оксидів азоту, а їх співвідношення залежить від умов процесу та складу палива. Автори досліджують селективне утворення NH<sub>3</sub> та HCN, однак інші форми азоту (N<sub>2</sub>, NO, CN<sub>2</sub>) залишаються поза межами аналізу. Авторами роботи [83] запропоновано модель утворення NO<sub>x</sub> при спалюванні частково газифікованого палива, що дозволяє оцінити кінетику утворення оксидів азоту. Однак дослідження обмежується лише NO<sub>x</sub> і не охоплює інші азотовмісні сполуки, які формуються на стадії газифікації.

Роботи, присвячені сірковмісним сполукам, також мають обмежений характер. Наприклад, у дослідженнях емісії SO<sub>2</sub> [84] показано, що її кількість визначається якістю вугілля, умовами спалювання та подачею повітря. Однак такі дослідження не враховують утворення інших форм сірки (H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub>), які є характерними саме для процесів газифікації. Авторами роботи [85]

проведено дослідження утворення сірковмісних домішок при газифікації вугілля зі встановленням впливу температури та реакційної атмосфери та показано, що основною газоподібною формою сірки є  $H_2S$ , далі за вмістом іде  $COS$ , тоді як  $SO_2$  та  $CS_2$  утворюються в невеликих кількостях, а зі зростанням температури кількість сірки в газовій фазі збільшується. Дослідження [86, 87] впливу співвідношень  $O_2/C$  та  $H_2O/C$  на перебіг газифікації та трансформацію сірки показали, що збільшення  $O_2/C$  зменшує співвідношення  $H_2S/COS$ , тоді як збільшення  $H_2O/C$ , навпаки, підвищує його. Однак, навіть у більш деталізованих роботах аналіз зосереджується переважно на окремих співвідношеннях сірковмісних газів, а не на повному спектрі домішок генераторного газу.

Додатково слід відзначити, що в енергетичних дослідженнях, пов'язаних із використанням вугілля, основна увага приділяється скороченню  $NO_x$  та  $SO_2$  як основних забруднювачів [88, 89]. При цьому інші азотовмісні ( $NH_3$ ,  $HCN$ ,  $CN_2$ ) та сірковмісні ( $H_2S$ ,  $COS$ ,  $S_2$ ) компоненти залишаються недостатньо вивченими, хоча саме вони визначають подальші процеси очищення газу та екологічні характеристики.

Отже, аналіз літературних джерел свідчить, що наявні дослідження здебільшого мають фрагментарний характер: в одних роботах розглядається лише вплив температури, в інших – лише співвідношення  $O_2/C$  або склад реакційної атмосфери; одні автори досліджують тільки  $NO_x$ ,  $N_2$ ,  $HCN$  або  $NH_3$ , інші – лише  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $SO_2$  чи окремі форми сірки. Разом з тим, у публікаціях недостатньо висвітлено питання одночасного впливу температури, вмісту кисню в окиснику та коефіцієнта витрати окисника на утворення широкого спектра сірко- та азотовмісних компонентів генераторного газу при газифікації вугілля. Саме тому комплексне дослідження впливу режимних параметрів на утворення різних сірко- та азотовмісних компонентів при газифікації вугілля є актуальним завданням.

Сучасний розвиток технологій термохімічної переробки вугілля характеризується переходом від традиційної енергетичної оцінки до

багатокритеріального аналізу, у якому центральне місце займає ексергетичний підхід. Це зумовлено тим, що для високотемпературних процесів конверсії твердого палива кількість енергії сама по собі не визначає ефективність її подальшого використання. Продукти газифікації, очищення, часткового окиснення або спалювання можуть мати однаковий енергетичний вміст, але істотно відрізнятися за термодинамічною якістю, тобто за здатністю бути перетвореними на корисну роботу, теплоту потрібного температурного рівня або хімічний продукт. Саме тому в останніх дослідженнях усе більша увага приділяється не лише виходу генераторного або синтез-газу, а й структурі ексергетичних потоків, характеру незворотностей і узгодженню окремих стадій енерготехнологічної схеми [90-94]. У науковій літературі широко представлені ексергетичні оцінки окремих процесів термохімічної переробки вугілля, зокрема піролізу, газифікації та згоряння.

Окрему групу становлять роботи, у яких вугілля розглядається не як паливо з незмінними властивостями, а як сировина, що зазнає попередньої термохімічної трансформації перед подальшим енергетичним використанням [95, 96]. Перевагою такого підходу є відмова від спрощеної оцінки вугілля лише через теплоту згоряння. Водночас у цих роботах ефективність здебільшого пов'язується з матеріальними перетвореннями, характеристиками продуктів та інтегральними показниками енергетичного використання, тоді як внутрішній розподіл ексергії між хімічною складовою продуктів і фізичною складовою високотемпературних потоків залишається недостатньо конкретизованим.

У деяких публікаціях [97, 98] процес газифікації розглядається переважно ізольовано, без урахування подальшого спалювання генераторного газу як складової єдиної технологічної схеми. Недостатньо дослідженим залишається і вплив складу та температури генераторного газу перед спалюванням на структуру ексергетичних потоків та величину втрат, що обмежує можливості оптимізації процесу.

Спроби порівняти спалювання та газифікацію з позицій ексергетичного аналізу є важливим кроком до більш коректної оцінки термодинамічної досконалості вугільних технологій [99]. Такий підхід дозволяє відійти від прямого зіставлення лише за теплою згоряння або енергетичним ККД і перейти до аналізу втрат корисного потенціалу в окремих стадіях перетворення. Однак порівняння спалювання та газифікації як альтернативних процесів не повністю розкриває особливості схем, де ці процеси послідовно поєднані.

Аналіз літератури свідчить про наявність трьох основних методологічних тенденцій. Перша полягає у переході від ізольованого розрахунку енергетичного ККД до комплексного термодинамічного, економічного й екологічного аналізу складних систем переробки вугілля [91, 94, 98]. Друга пов'язана з інтеграцією газифікації з водневими, паливно-елементними, сорбційними та комбінованими циклами, що дозволяє підвищити загальну ефективність, але водночас ускладнює виділення ролі власне газифікаційної стадії [90, 100, 101]. Третя тенденція полягає у зростанні інтересу до використання фізичного теплового потенціалу високотемпературних потоків, однак цей потенціал здебільшого аналізується в межах рекуперації теплоти або силових циклів, а не як окрема складова ексергії генераторного газу перед його спалюванням [102-105].

Водночас комплексні ексергетичні дослідження, що охоплюють узагальнені технологічні схеми з урахуванням взаємодії процесів і впливу режимних параметрів, представлені обмежено. Це зумовлює необхідність розробки підходів до інтегрованої ексергетичної оцінки таких схем з метою підвищення їх енергоефективності.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Вугілля залишається важливою складовою глобальної енергетичної системи навіть за сучасної тенденції до декарбонізації та прискореного

впровадження відновлюваних технологій. Вугілля й надалі забезпечує суттєву частку виробництва електроенергії в багатьох регіонах світу та, за прогнозами, зберігатиме стратегічне значення для промислових процесів упродовж наступних десятиліть. Перспективною стає не кількісна орієнтація на зростання споживання вугілля, а підвищення ефективності, керованості та екологічної прийнятності тих процесів, у яких вугілля залишається технологічно або економічно значущим. Особливо важливим є високозольне вугілля, для якого пряме спалювання супроводжується підвищеними втратами, зростанням кількості мінерального залишку, ускладненням газоочищення та потенційно нижчою енергетичною ефективністю. Газифікація в такому випадку може розглядатися як технологічний шлях до більш керованого перетворення вуглецевої частини палива, формування якісного генераторного газу та подальшої оптимізації балансу між енергетичним виходом, втратами, складом продуктів і екологічними обмеженнями.

2. Ефективність процесу газифікації визначається складною взаємодією температурного режиму, складу газової фази та ступеня перетворення палива. Одним із ключових параметрів, що визначає перебіг газифікації, є коефіцієнт витрати окисника, який контролює співвідношення між відновлювальними та окислювальними процесами. Аналіз наукової літератури показує, що існуючі дослідження здебільшого розглядають вплив коефіцієнта витрати окисника на окремі параметри процесу та встановлюють переважно відокремлені ізольовані залежності. При цьому взаємозв'язок між температурою, параметрами окисника, складом і виходом газу та енергетичними показниками, який визначає формування оптимального режиму газифікації, залишається недостатньо дослідженим. Це обумовлює необхідність комплексного дослідження і аналізу їх узгодженої поведінки в широкому діапазоні значень коефіцієнта витрати окисника.

3. Газифікація вугілля з підвищеним вмістом неорганічних мінерально-хімічних компонентів визначається складною взаємодією органічної матриці

палива, мінеральної частини, газового середовища та температурного режиму. Водночас неорганічні компоненти можуть розглядатися не лише як джерело експлуатаційних та екологічних ризиків, а й як чинники, здатні змінювати реакційну здатність вугілля, перебіг окисно-відновних реакцій і склад продуктів газифікації. Це обумовлює необхідність комплексного дослідження впливу неорганічних мінерально-хімічних компонентів вугілля, зокрема  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$  і  $\text{Fe}$ , на закономірності процесу газифікації з оцінкою їх можливого позитивного впливу на процес газифікації.

4. Екологічні характеристики процесу газифікації визначаються складною взаємодією температурного режиму, складу окисника, коефіцієнта витрати окисника та хімічного складу палива. Аналіз наукової літератури показує, що існуючі дослідження здебільшого розглядають вплив окремих режимних факторів або окремих груп сірко- та азотовмісних сполук. При цьому взаємозв'язок між температурою, вмістом кисню в окиснику, коефіцієнтом витрати окисника та закономірностями утворення широкого спектра сірко- й азотовмісних компонентів залишається недостатньо дослідженим. Це обумовлює необхідність комплексного дослідження їх узгодженої поведінки при газифікації високозольного вугілля в широкому діапазоні режимних параметрів.

5. Аналіз наукової літератури показує, що існуючі дослідження здебільшого розглядають або загальну термодинамічну, економічну й екологічну ефективність складних вугільних систем, або інтеграцію газифікації з водневими, паливно-елементними, сорбційними та комбінованими циклами, або рекуперацію теплоти високотемпературних потоків. При цьому роль власне стадії газифікації, фізичного теплового потенціалу генераторного газу перед його спалюванням і співвідношення між хімічною та фізичною ексергією в узагальнених схемах залишаються недостатньо дослідженими. Це обумовлює необхідність комплексного ексергетичного аналізу комбінованих схем термохімічної переробки високозольного вугілля в єдиному методологічному полі з визначенням

загального ККД ексергетичної досконалості, а також окремих показників ефективності одержання хімічної та фізичної ексергії.

6. У зв'язку з цим, в роботі було поставлено такі завдання:

– встановити закономірності формування енергетичного оптимум та інтегрального енергетичного показника процесу газифікації високозольного вугілля на основі узгодженого дослідження і аналізу температури, складу та виходу генераторного газу у широкому діапазоні значень коефіцієнта витрати окисника;

– дослідити вплив неорганічних мінерально-хімічних компонентів вугілля ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}$  і  $\text{Fe}$ ) на закономірності процесу газифікації із з'ясуванням можливого позитивного впливу цих компонентів на формування генераторного газу та енергетичний оптимум процесу;

– дослідити екологічні показники процесу газифікації високозольного вугілля при одночасному варіюванні кількох керуючих факторів (температури, вмісту кисню в окиснику, коефіцієнта витрати окисника) зі встановленням їх впливу на закономірності утворення широкого набору сірко- та азотовмісних компонентів у генераторному газі з метою зниження екологічно небезпечних викидів;

– дослідити енергетичну ефективність комбінованих схем термохімічної переробки високозольного вугілля в єдиному методологічному полі шляхом ексергетичного аналізу та встановити ККД ексергетичної досконалості (загального, з одержання хімічної та фізичної ексергії) таких схем.

Основні положення розділу 1 опубліковано в [6].

РОЗДІЛ 2  
ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ  
ЕНЕРГЕТИЧНОГО ОПТИМУМУ ТА ІНТЕГРАЛЬНОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО  
ПОКАЗНИКА ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ

2.1. Методичне забезпечення дослідження процесу газифікації

Дослідження проводились для вугілля марки ДГ, яке використовується на теплових електростанціях, енергетичному секторі та в промисловості України. Характеристика вугілля наведена в таблицях 2.1–2.2 відповідно до ДСТУ ISO 17246:2010, ДСТУ ISO 589:2015, ДСТУ ISO 562:2015, ДСТУ ISO 17247:2010, ДСТУ 9045:2020 [106-110].

Таблиця 2.1 – Елементний та технічний аналіз вугілля, %

C <sup>r</sup>	H <sup>r</sup>	O <sup>r</sup>	S <sub>заг</sub>	N <sup>r</sup>	W <sup>a</sup>	A <sup>c</sup>	V <sup>daf</sup>
79,6	5,7	9,4	2,1	1,4	10,5	22	39

Таблиця 2.2 – Хімічний склад золи вугілля на безсульфатну масу, %

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
54,2	10,9	23,0	4,9	2,4	0,9	0,6	3,1

Згідно з ДСТУ ISO 1928:2006, теплота згоряння вугілля марки ДГ становить  $Q_b^f = 32,95$  МДж/кг [111]. Істинна густина вугілля марки ДГ дорівнює  $1330$  кг/м<sup>3</sup>, коефіцієнт теплопровідності  $\lambda = 0,25$  Вт/(м·К) при температурі  $20$  °С.

Дослідження проводилося за допомогою NASA CEA [112], призначеного для розрахунку складу і властивостей довільних систем з хімічними і фазовими перетвореннями. В основі математичної моделі лежить

термодинамічний підхід, заснований на мінімізації відповідного термодинамічного потенціалу. Такий підхід часто використовується при дослідженнях термохімічних процесів і дозволяє отримувати якісні результати [113-115].

В основу розрахунків NASA CEA покладено метод мінімізації вільної енергії багатокomпонентної системи. Для задач, у яких задані температура  $T$  і тиск  $p$ , рівноважний склад визначається з умови мінімуму енергії Гіббса:

$$G = \min. \quad (2.1)$$

У загальному випадку система може містити газові компоненти, конденсовані фази, а також іонізовані частинки. NASA RP-1311 окремо розглядає математичні методи визначення хімічної рівноваги, критерії включення конденсованих фаз та можливість урахування іонізованих компонентів.

Якщо система містить  $N$  газових компонентів і  $L$  конденсованих фаз, повну енергію Гіббса можна записати у вигляді:

$$G = \sum_{(i=1)}^N n_i \mu_i + \sum_{l=1}^L n_l \mu_l, \quad (2.2)$$

де  $n_i$  – кількість молів  $i$ -го газового компонента;

$n_l$  – кількість молів  $l$ -ї конденсованої фази;

$\mu_i$  – хімічний потенціал  $i$ -го газового компонента;

$\mu_l$  – хімічний потенціал  $l$ -ї конденсованої фази.

Для газової фази, яка в межах розрахункової моделі розглядається як ідеальна газова суміш, хімічний потенціал компонента визначається співвідношенням:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right), \quad (2.3)$$

де  $\mu_i^0(T)$  – стандартний хімічний потенціал  $i$ -го компонента при температурі  $T$ ;

$R$  – універсальна газова стала;

$p_i$  – парціальний тиск компонента;

$p^0$  – стандартний тиск.

Парціальний тиск газового компонента пов'язаний з його мольною часткою:

$$p_i = y_i p \quad (2.4)$$

або

$$p_i = \left(\frac{n_i}{n_g}\right) p \quad (2.5)$$

де  $y_i$  – мольна частка  $i$ -го газового компонента;

$n_g$  – загальна кількість молів газової фази;

$p$  – загальний тиск системи.

Тоді для газової частини системи енергія Гіббса може бути подана у безрозмірному вигляді:

$$\frac{G_g}{RT} = \sum_{i=1}^N n_i \left[ \frac{g_i^0(T)}{RT} + \ln \left( \frac{n_i}{n_g} \right) + \ln \left( \frac{p}{p^0} \right) \right]. \quad (2.6)$$

Для чистих конденсованих фаз активність приймається рівною одиниці, тому їх внесок до енергії Гіббса визначається переважно стандартним значенням термодинамічного потенціалу при заданій температурі:

$$\frac{G_c}{RT} = \sum_{l=1}^L n_l \left[ \frac{g_l^0(T)}{RT} \right]. \quad (2.7)$$

Отже, задача визначення рівноважного складу зводиться до знаходження

таких значень  $n_i$  і  $n_l$ , за яких сумарна енергія Гіббса системи набуває мінімального значення:

$$\frac{G}{RT} = \frac{G_g}{RT} + \frac{G_c}{RT} \rightarrow \min. \quad (2.8)$$

На шукані кількості компонентів накладаються умови матеріального балансу за кожним хімічним елементом. Для  $j$ -го елемента це обмеження має вигляд:

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} n_i + \sum_{l=1}^L a_{lj} n_l = b_j, \quad (2.9)$$

де  $a_{ij}$  – кількість атомів  $j$ -го елемента в молекулі  $i$ -го газового компонента;

$a_{lj}$  – кількість атомів  $j$ -го елемента в  $l$ -й конденсованій фазі;

$b_j$  – загальна кількість атомів або молів атомів  $j$ -го елемента, внесена до системи вихідними реагентами.

Для всіх компонентів також виконується умова невід'ємності:

$$n_i \geq 0; n_l \geq 0. \quad (2.10)$$

Якщо в розрахунок включаються іонізовані частинки, додатково задається умова електронейтральності системи:

$$\sum_{i=1}^N z_i n_i = 0, \quad (2.11)$$

де  $z_i$  – заряд  $i$ -го компонента.

З математичної точки зору, задача мінімізації енергії Гіббса за наявності обмежень матеріального балансу є задачею на умовний екстремум. Для її розв'язання може бути використана функція Лагранжа:

$$\Lambda = \frac{G}{RT} + \sum_{j=1}^M \lambda_j [b_j - \sum_{i=1}^N a_{ij} n_i - \sum_{l=1}^L a_{lj} n_l], \quad (2.12)$$

де  $\lambda_j$  – невизначені множники Лагранжа, які відповідають умовам збереження кількості кожного хімічного елемента.

Умова екстремуму записується як система рівнянь:

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial n_i} = 0, \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial n_l} = 0, \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_j} = 0. \quad (2.15)$$

Отримана система нелінійних рівнянь визначає зв'язок між рівноважним складом системи, температурою, тиском і вихідним елементним складом реагентів. Її розв'язання дає рівноважні кількості газових компонентів і конденсованих фаз.

Важливою особливістю такого підходу є те, що для розрахунку не потрібно попередньо задавати повний набір незалежних хімічних реакцій. Склад рівноважної системи визначається на основі елементного складу вихідних реагентів, термодинамічних властивостей можливих речовин і заданих параметрів стану. Це є суттєвою перевагою для моделювання складних процесів газифікації та згоряння твердого палива, де одночасно можуть утворюватися десятки або сотні газових і конденсованих сполук.

Для виконання таких розрахунків NASA CEA використовує термодинамічні бази даних індивідуальних речовин. Офіційний опис NASA вказує, що база термодинамічних даних програми містить понад 2000 речовин, а сама програма розраховує рівноважні концентрації продуктів з будь-якого набору реагентів і визначає властивості отриманої суміші.

Для задач термічної переробки вугілля вихідними даними можуть бути елементний склад палива, склад окисника, коефіцієнт витрати окисника,

температура, тиск і набір можливих продуктів рівноваги. У результаті розрахунку визначаються рівноважні концентрації основних компонентів генераторного газу, можливі конденсовані фази, а також термодинамічні властивості системи. Це дає змогу виконувати багатоваріантний аналіз впливу температури, тиску, складу окисника та співвідношення паливо–окисник на параметри процесу газифікації.

Для оцінки попередньої прогностичної здатності моделі були використані результати, отримані при газифікації різних видів вугілля за відомими технологіями та проведено порівняння показників роботи газифікаторів з розрахунковими даними моделі NASA CEA для аналогічних умов протікання процесу. Зіставлення експериментальних даних з наукових публікацій та розрахункових даних за моделлю показало розбіжність за складом газу до 13 %, а за витратами реагентів 5-8,5 %.

Експериментальні дослідження деяких режимів газифікації вугілля проведено на установці, схема якої наведена на рисунку 2.1.

Технічна реалізація процесу газифікації здійснюється в горизонтальному реакторі-газифікаторі 1, який являє собою термоізольовану камеру довжиною 1,5 м та діаметром 0,8 м. У реакторі організовується високотемпературна взаємодія пиловугільного палива з окисником у газопиловому потоці. Виведення установки на робочий температурний режим здійснюється шляхом попереднього розігріву внутрішньої камери реактора за допомогою газового пальника 2, який працює на природному газі. Після досягнення заданого температурного рівня в реактор через пристрій подачі палива 3 вводиться пиловугільне паливо з розміром частинок до 150 мкм. Подача палива здійснюється у вигляді газопилової суміші, що забезпечує його перенесення в реакційну зону потоком окисника.

Окисник, залежно від режиму дослідження, подається у вигляді повітря або кисню. Стабілізація тиску в лінії подачі газів здійснюється газовими редукторами 4. Для подачі повітря використовується компресор Granum-300 5, а кількісний контроль витрати окисника здійснюється за допомогою

витратоміра ІРВІС К-300 6. Тиск на вході підтримується на рівні, достатньому для забезпечення стійкої пневматичної подачі пиловугільного палива та формування газового потоку зі швидкістю близько 0,8–1,2 м/с у реакційній зоні.

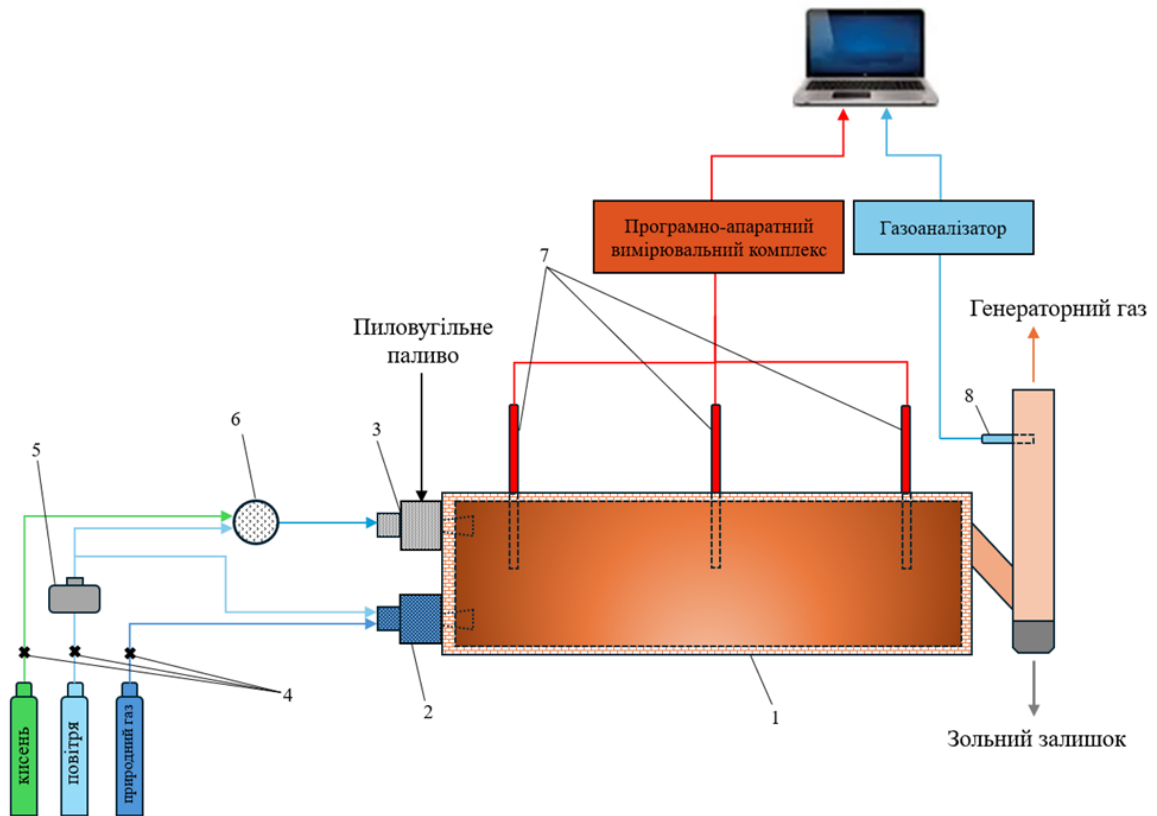


Рисунок 2.1 – Принципова схема експериментальної установки для дослідження газифікації вугілля:

1 – реактор-газифікатор; 2 – газовий пальник; 3 – пристрій для подачі пиловугільного палива; 4 – газовий редуктор; 5 – компресор; 6 – витратомір; 7 – система термопар; 8 – зонд газоаналізатора

У реакторі-газифікаторі відбувається прогрів частинок вугілля, вихід летких речовин, часткове окиснення горючих компонентів та газифікація вуглецевого залишку. У результаті формується генераторний газ, який відводиться з верхньої частини реактора. Тверді продукти процесу, зокрема

зольний залишок і частинки незреагованого вуглецевого залишку, осаджуються та збираються в нижньому бункері.

Контроль температурного режиму процесу газифікації здійснюється за допомогою системи термопар 7, розміщених по довжині реакційної камери. Сигнали термопар передаються на програмно-апаратний вимірювальний комплекс, який забезпечує реєстрацію, обробку та виведення значень температури на екран комп'ютера в режимі реального часу. Похибка вимірювальних приладів становила  $\pm 1,5\%$ . Довірчий інтервал значень часових параметрів становив  $\pm 1,6\%$ , а температурних параметрів  $\pm 2,8\%$  за довірчої ймовірності 95%.

Для визначення складу генераторного газу в зоні його відведення встановлено зонд газоаналізатора 8. Газоаналізатор Testo 310 забезпечував вимірювання концентрацій  $O_2$  і  $CO$ , а також розрахункове визначення  $CO_2$ . Похибка газоаналізатора становила: для  $O_2$   $\pm 0,2$  % об., для  $CO$   $\pm 20$  ppm у діапазоні 0-400 ppm, для  $CO_2$   $\pm 0,2$  % об., як розрахункового параметра. Для визначення вмісту водню  $H_2$  здійснюється відбір проби генераторного газу, охолоджується до температури менше  $+50$  °C та осушується від вологи (пропускається через осушувач – силікагель). Очищений газ подається до стаціонарного газоаналізатора водню АГ0012. Вміст водню в генераторному газі отримується у % об. з похибкою  $\pm 2,5\%$ .

Перед викидом в атмосферу генераторний газ спрямовувався до вузла допалювання, де за наявності додаткової кількості повітря відбувалося окиснення горючих компонентів газу.

Процес газифікації вугілля досліджувався при тиску 0,1 МПа. В якості окисника використовувався повітря, повітря, збагачене киснем (35%, 50%, 75 % кисню у повітрі), і кисень. При цьому параметр коефіцієнта витрати окисника  $\alpha$  (відношення фактичної витрати окисника в процесі газифікації до витрати окисника при стехіометричному співвідношенні для повного горіння) змінювався в діапазоні 0,2-0,5.

## 2.2 Дослідження впливу складу та коефіцієнта витрати окисника на температурні та енергетичні характеристики процесу газифікації вугілля

На рисунку 2.2-2.5 наведено результати дослідження впливу коефіцієнта витрати окисника  $\alpha$  на утворення горючої складової генераторного газу.

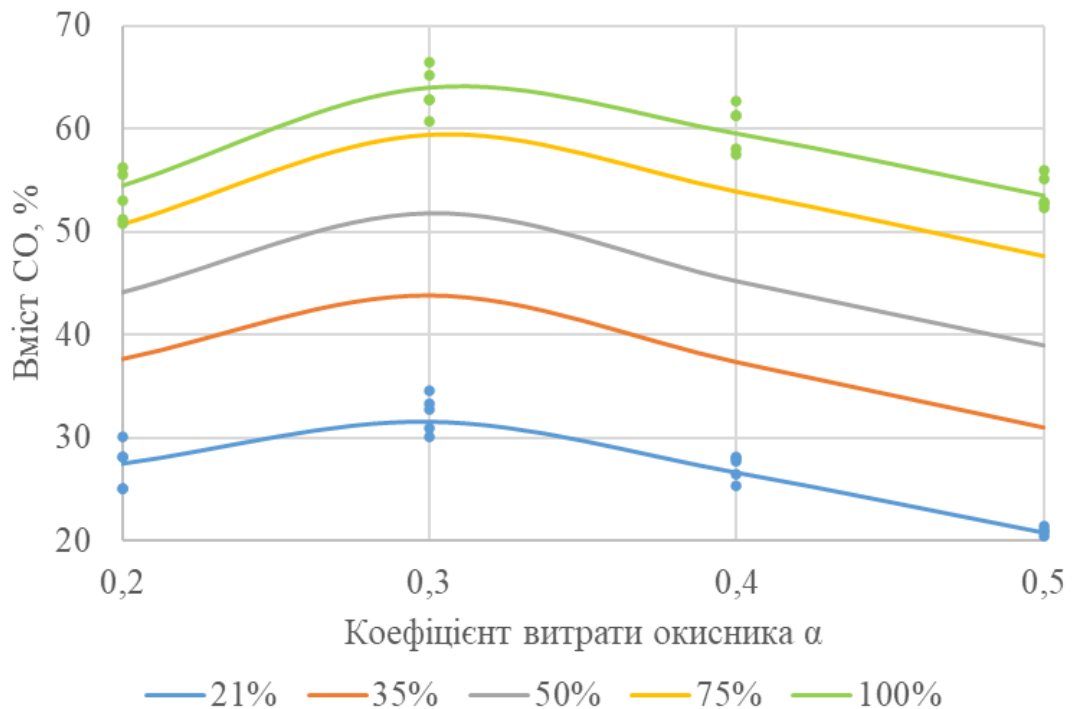


Рисунок 2.2 - Формування вмісту CO в генераторному газі залежно від коефіцієнта витрати окисника та ступеня збагачення

Отримані результати вмісту CO залежно від коефіцієнта витрати окисника дозволяють виділити область максимального утворення CO, яка формується в інтервалі значень коефіцієнта витрати окисника 0,3-0,32 та зміщується в область вищих значень концентрації при збільшенні частки кисню в дугті. При зменшенні коефіцієнта витрати окисника щодо максимуму вміст CO зменшується, у зв'язку з тим, що окисника недостатньо для повної переробки вуглецю, що підтверджується наявністю непрореагованого вуглецю.

Нормування залежностей  $CO/CO_{max}$  показало (рисунок 2.3), що для всіх

досліджених ступенів кисневого збагачення максимум вмісту CO досягається практично в одній і тій самій області коефіцієнта витрати окисника близько 0,3-0,32. Це свідчить про наявність квазіуніверсальної області оптимуму за коефіцієнтом витрати окисника, тоді як зміна частки кисню в дутті впливає переважно на абсолютний рівень концентрації CO, а не на положення максимуму. Водночас зі збільшенням кисню в повітрі зменшується швидкість спаду нормованого вмісту  $CO/CO_{max}$  при коефіцієнті витрати окисника більше 0,3.

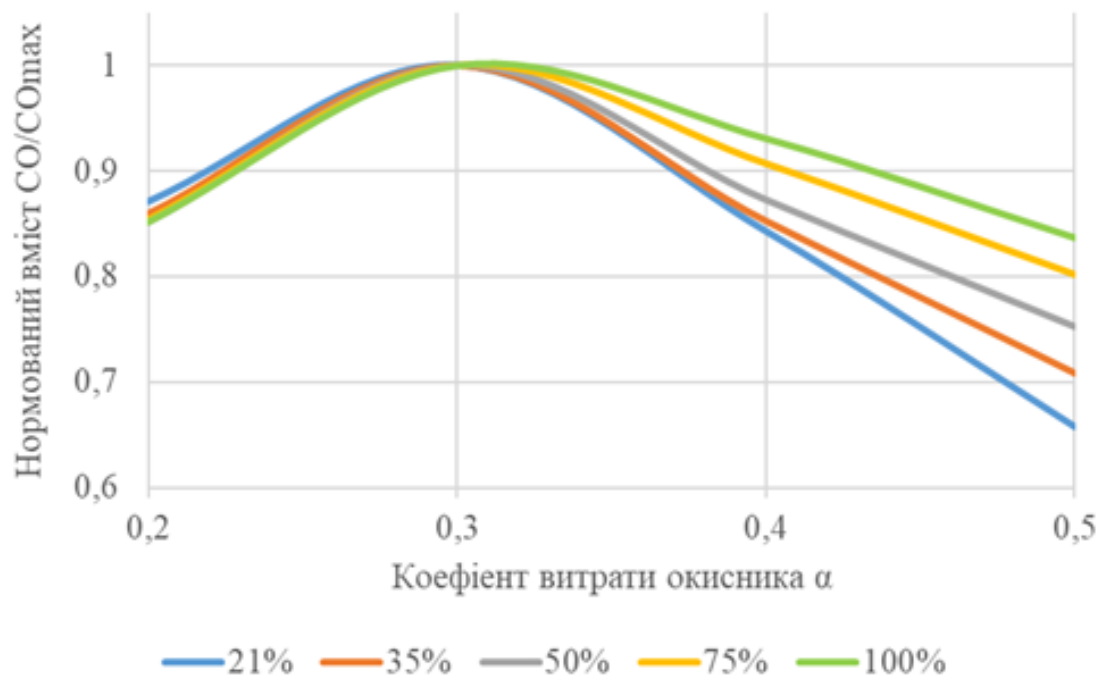


Рисунок 2.3 - Нормований вміст  $CO/CO_{max}$  залежно від коефіцієнта витрати окисника та ступеня збагачення

Підвищення частки кисню забезпечує збереження більш високого рівня CO у діапазоні підвищених значень коефіцієнта витрати окисника. Видно, що при коефіцієнті витрати окисника 0,5 відмінності між різними складами окисника набувають суттєвого характеру: для повітряного окисника нормоване значення CO становить близько 0,66, тоді як для чистого кисню близько 0,84. Отримані результати свідчать про те, що збільшення вмісту кисню в окиснику

призводить до розширення області ефективних режимів газифікації за коефіцієнтом витрати окисника, забезпечуючи збереження високого рівня CO в газі за межами оптимального значення.

Як видно з результатів досліджень, зі збільшенням коефіцієнта витрати окисника вміст  $H_2$  у генераторному газі зменшується практично монотонно для всіх досліджених ступенів кисневого збагачення (рисунок 2.4). Це свідчить про високу чутливість водневої складової до посилення окислювального режиму та відсутність локального оптимуму за даним показником. На відміну від CO, для якого характерна наявність максимуму, поведінка  $H_2$  визначається переважанням реакцій його окислення та зміщенням рівноваги системи  $CO-H_2O-CO_2-H_2$  у бік утворення водяної пари. Це підтверджує, що оптимальний режим газифікації не може визначатися за окремими компонентами, а має встановлюватися з урахуванням їх узгодженої зміни.

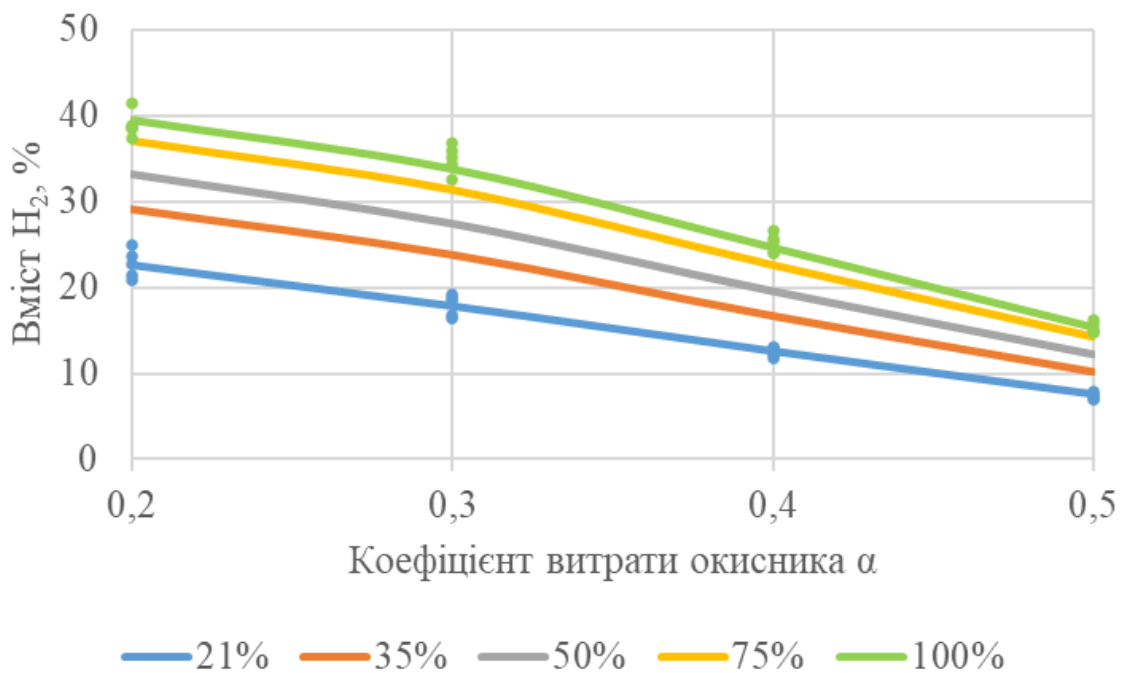


Рисунок 2.4 - Формування вмісту  $H_2$  в генераторному газі залежно від коефіцієнта витрати окисника та ступеня збагачення

Нормування залежностей  $H_2/H_{2max}$  показало (рисунок 2.5), що для всіх досліджених ступенів кисневого збагачення максимальний вміст  $H_2$  досягається при мінімальному значенні коефіцієнта витрати окисника 0,2, після чого спостерігається монотонне зниження. Близькість нормованих кривих свідчить про подібний характер впливу коефіцієнта витрати окисника на водневу складову генераторного газу незалежно від вмісту кисню в повітрі. При цьому зі зростанням частки кисню відносно зменшення  $H_2$  дещо уповільнюється.

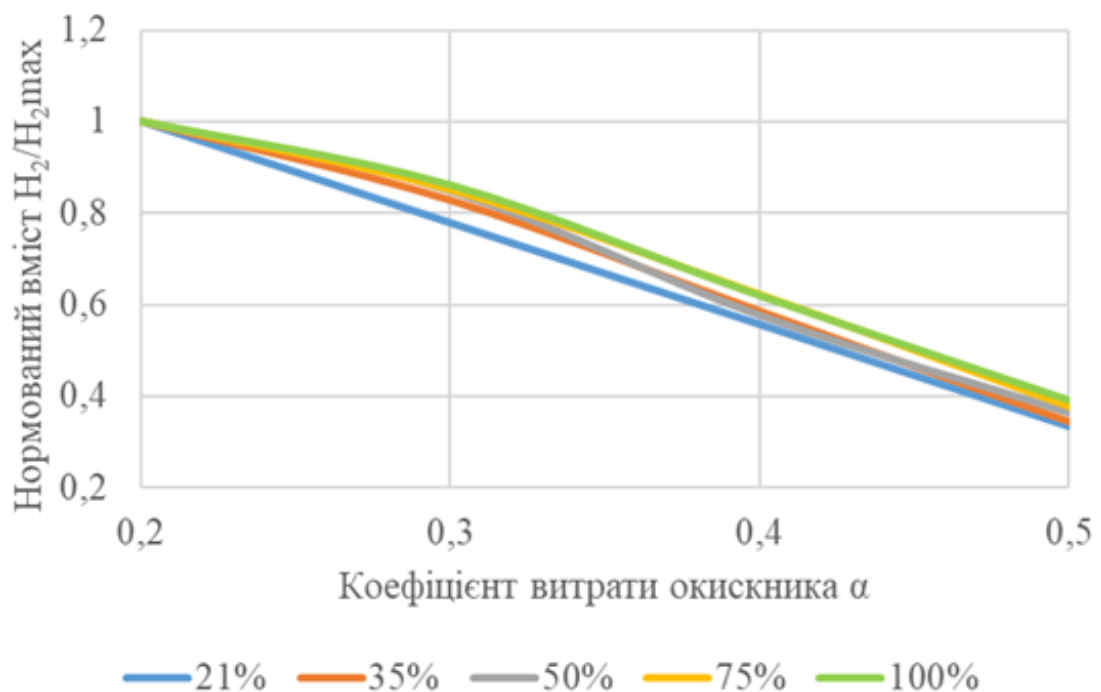


Рисунок 2.5 - Нормований вміст  $H_2/H_{2max}$  залежно від коефіцієнта витрати окисника та ступеня збагачення

На рисунку 2.6 наведено результати дослідження впливу коефіцієнта витрати окисника  $\alpha$  на вміст відновлювальних компонентів ( $CO$ ,  $H_2$ ) у генераторному газі.

Аналіз сумарної горючої складової генераторного газу показав (рисунок 2.6), що при всіх видах окисника характерна наявність максимуму при коефіцієнті витрати окисника 0,3-0,32, який відповідає енергетично

оптимальному режиму газифікації. На відміну від окремих компонентів, для яких спостерігаються різні закономірності зміни, сумарне значення відновлювальних компонентів ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) відображає узгоджену поведінку системи і може бути використане як інтегральний критерій вибору режиму. Але при цьому межі раціонального режиму обмежуються умовами неповного перетворення вуглецю та надлишкового окислення.

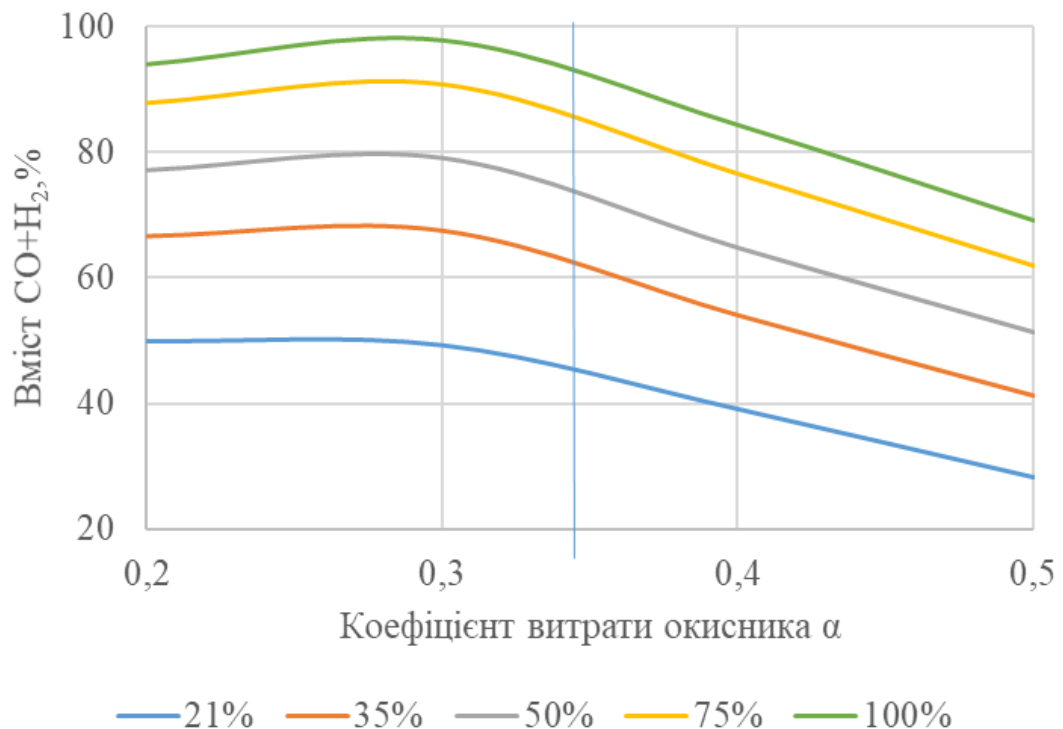


Рисунок 2.6 - Формування відновлювальних компонентів ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) залежно від коефіцієнта витрати окисника

На рисунках 2.7-2.8 наведено результати дослідження впливу коефіцієнта витрати окисника  $\alpha$  на вміст продуктів окислення ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Залежності вмісту  $\text{CO}_2$  показують наявність мінімуму при коефіцієнті витрати окисника близько 0,3, що відповідає області максимального утворення  $\text{CO}$  та сумарної горючої складової генераторного газу. Це свідчить про те, що в даному режимі процес газифікації протікає переважно за відновлювальним механізмом, тоді як при збільшенні коефіцієнта витрати окисника відбувається

перехід до окислювального режиму з утворенням  $\text{CO}_2$ . Мінімум  $\text{CO}_2$  відповідає точці рівноваги між відновлювальними та окислювальними процесами, яка визначає енергетично доцільний режим газифікації.

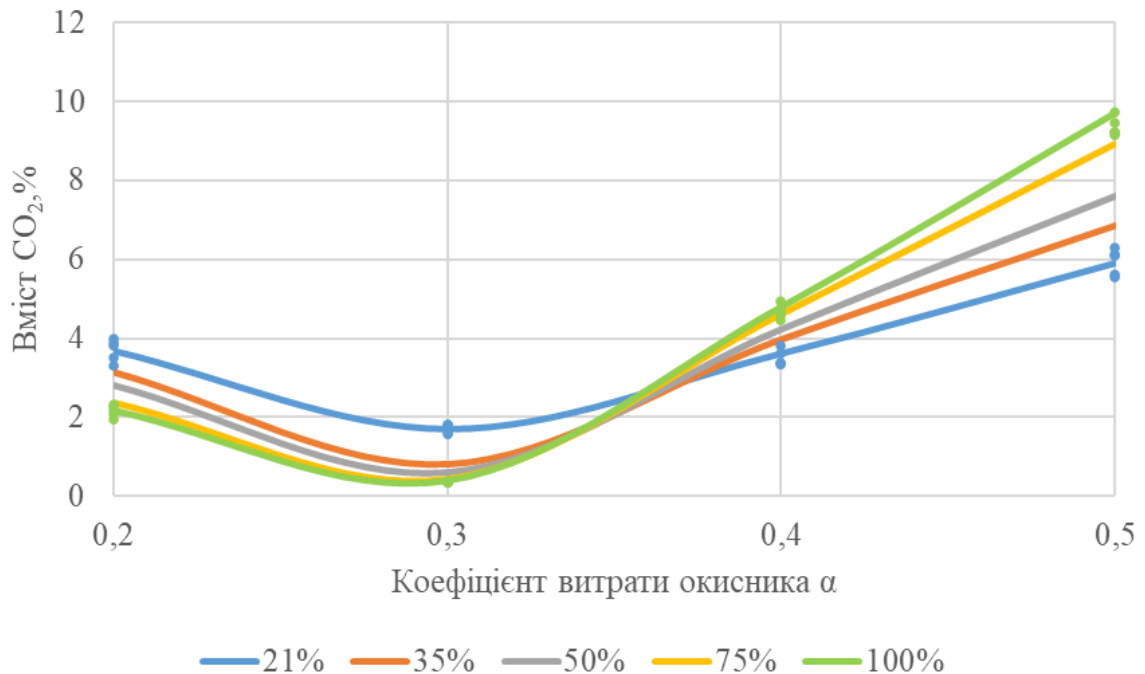


Рисунок 2.7 - Формування вмісту  $\text{CO}_2$  в генераторному газі залежно від коефіцієнта витрати окисника та ступеня збагачення

Залежності вмісту  $\text{H}_2\text{O}$  показують, що при коефіцієнті витрати окисника близько 0,3 також спостерігається мінімум водяної пари, що відповідає області максимального утворення горючих компонентів генераторного газу. При подальшому зростанні коефіцієнта витрати окисника відбувається різке збільшення вмісту  $\text{H}_2\text{O}$ , що свідчить про посилення окислювальних процесів та втрати водневої складової. Це підтверджує, що відхилення від оптимального режиму призводить до зниження енергетичної ефективності процесу не лише за рахунок утворення  $\text{CO}_2$ , але й за рахунок утворення  $\text{H}_2\text{O}$ .

Отримані дані показують, що сумарні окислювальні втрати оцінені за показником кількості продуктів окислення ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), при всіх видах окисника досягають мінімуму при коефіцієнті витрати окисника близько 0,3.

Це підтверджує, що область коефіцієнта витрати окисника 0,3-0,32 відповідає не лише максимуму горючої складової генераторного газу, але й мінімуму сукупних окислювальних втрат процесу.

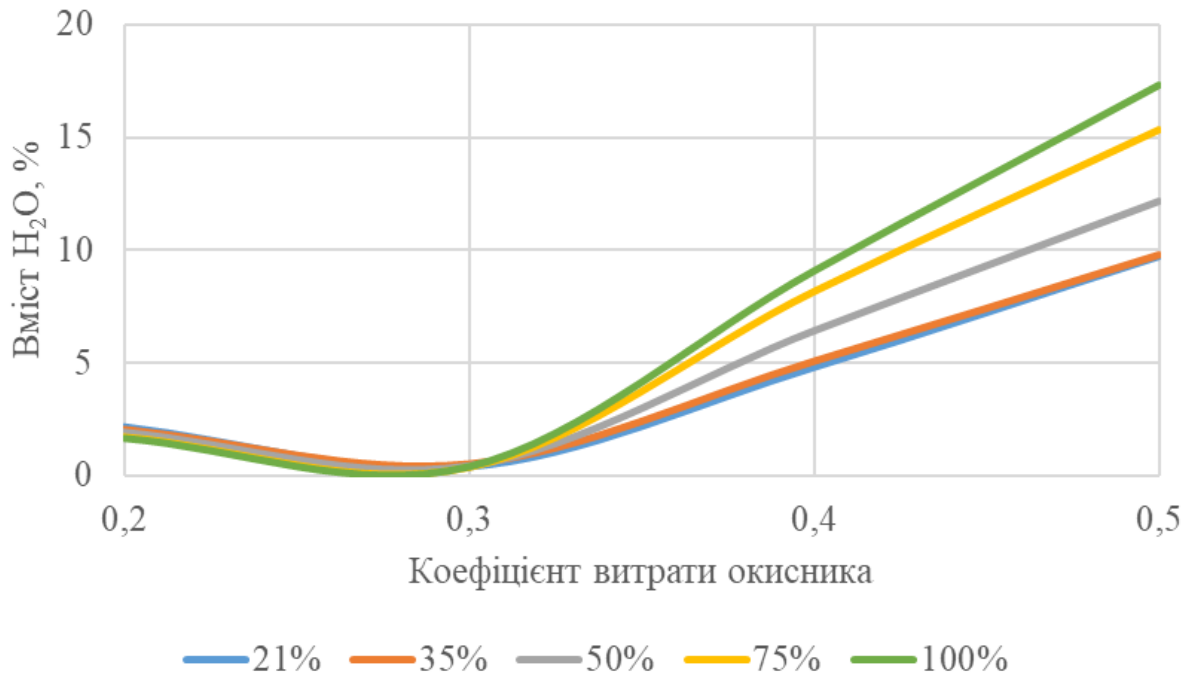


Рисунок 2.8 - Формування вмісту H<sub>2</sub>O в генераторному газі залежно від коефіцієнта витрати окисника та ступеня збагачення

Для якісного індикатора ефективності газифікації за складом генераторного газу пропонується використовувати відношення  $\lg((\text{CO} + \text{H}_2)/\text{CO}_2)$ , значення якого залежно від коефіцієнта витрати окисника та ступеня збагачення наведено на рисунку 2.9.

Наявність максимального значення відношення  $\lg((\text{CO} + \text{H}_2)/\text{CO}_2)$  свідчить про існування універсальної області енергетично оптимального режиму газифікації, яка визначається узгодженою зміною складу генераторного газу та мінімізацією окислювальних втрат, при цьому підвищення кількості кисню в окиснику посилює якість газу, але не зміщує оптимум, який існує при коефіцієнті витрати окисника близько 0,3.

Отримані результати демонструють наявність трьох характерних областей процесу газифікації: при малих значеннях коефіцієнта витрати окисника (область I) спостерігається неповне перетворення вуглецю; при коефіцієнті витрати окисника близько 0,3 (область II) формується енергетично оптимальний режим за паливною складовою, що відповідає максимуму сумарної горючої складової ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ); при подальшому зростанні коефіцієнта витрати окисника (область III) відбувається надлишкове окислення, що призводить до зниження вмісту горючих компонентів газу.

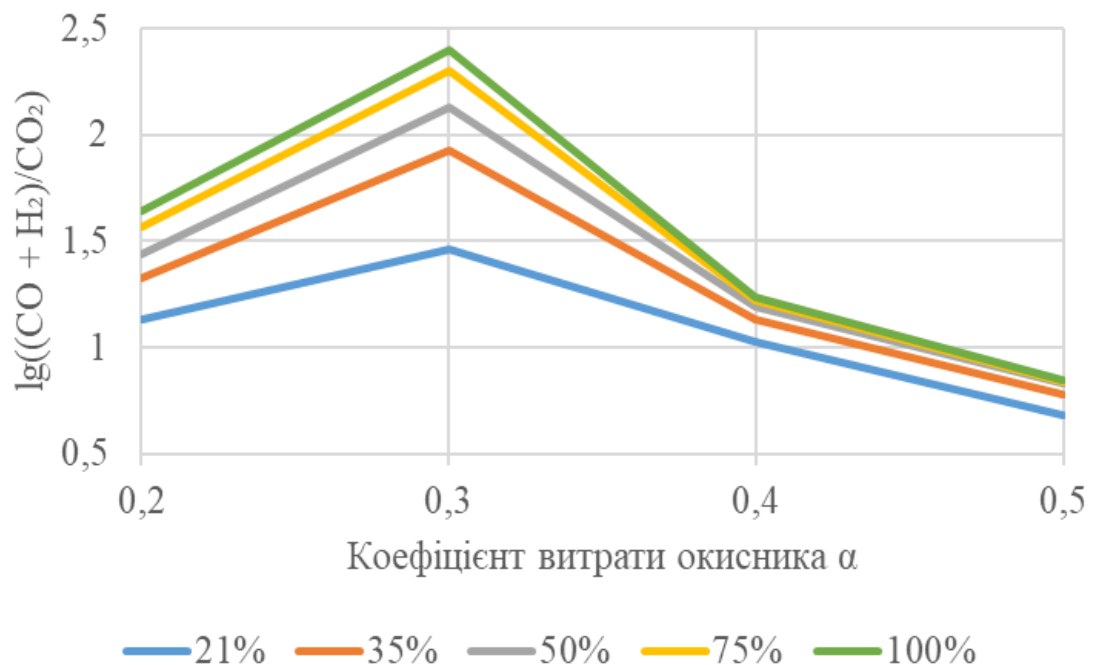


Рисунок 2.9 - Індикатор ефективності газифікації за паливною складовою

Оптимальний режим газифікації визначається як максимумом паливної складової, а й умовою досягнення достатнього температурного рівня, що забезпечує повний перебіг реакцій газифікації вуглецю. Одним з найбільш істотних режимних параметрів, що впливають на температуру процесу газифікації, є вміст кисню в окиснику. З його зростанням підвищується температурний рівень процесу і, підбираючи співвідношення окисника і

палива, можна забезпечити необхідну температуру продуктів газифікації та їх склад. Результати дослідження впливу складу та кількості окисника на температурний рівень процесу газифікації наведено на рисунку 2.10.

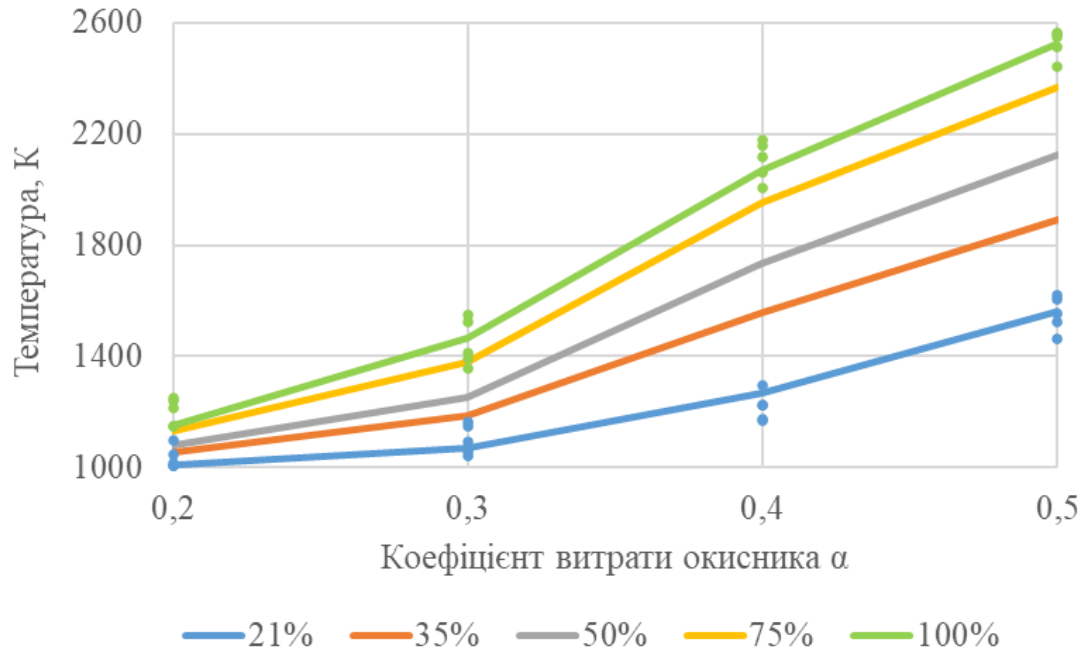


Рисунок 2.10 - Температура газифікації залежно від коефіцієнта витрати окисника

Отримані залежності температури показують наявність явно виражених трьох температурних областей, межі яких збігаються з областями кардинальної зміни складу генераторного газу. При малих значеннях коефіцієнта витрати окисника (область I) температура процесу є недостатньою для повного протікання реакцій газифікації, що призводить до наявності непрореагованого вуглецю. Зі збільшенням коефіцієнта витрати окисника температура різко зростає, забезпечуючи повне перетворення палива (область II), однак подальше підвищення коефіцієнта витрати окисника супроводжується окрім підвищення температури (область III) надлишковим окисленням і зниженням вмісту горючих компонентів газу. Таким чином, дослідження показали, що область раціональних режимів визначається

одночасним виконанням температурного критерію та максимуму сумарної горючої складової ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ).

У разі реалізації високотемпературної газифікації високозольного вугілля утворюється значна кількість рідкого шлаку, який має високий температурний потенціал, що на сьогодні практично не використовується. У той же час теплові характеристики шлаків дозволяють розглядати їх як значне за обсягом і концентроване джерело тепла високого потенціалу. Перспективними методами ефективного використання фізичного тепла рідкого шлаку та захисту навколишнього середовища є сухе охолодження рідкого шлаку в роликівих охолоджувачах для отримання подрібненого шлаку. Визначено вплив конструктивних та експлуатаційних параметрів роликівих охолоджувачів для сухого гранулювання зольного розплаву з використанням його фізичного тепла на величину тепловіддачі. Встановлено, що при радіусі валка 0,2 м та висоті ванни розплаву 0,17 м доцільною є частота обертання валка 1-1,5 об/хв та товщина шлакової стрічки 1,5-2 мм. При таких конструктивних та технологічних параметрах температура шлакової стрічки після роликівих охолоджувачів становить 950-1000 °С, а тепловіддача – до 45 %. Зі збільшенням швидкості обертання валків середня температура шлакової стрічки збільшується, а кількість тепловідведення не перевищує 30 % [116].

Важливими показниками для оцінки енергетичної ефективності процесу газифікації є вихід та теплота згоряння генераторного газу. Параметри генераторного газу залежно від коефіцієнта витрати окисника наведено на рисунку 2.11-2.12.

Встановлено, що для всіх видів окисника максимальне значення нижчої теплоти згоряння генераторного газу досягається при коефіцієнті витрати окисника близько 0,3, це відповідає області одночасного максимуму горючих компонентів та мінімуму продуктів окислення (рисунок 2.11). Так, для повітряної газифікації теплота згоряння газу становить 5,5-6 МДж/м<sup>3</sup>, а при кисневій газифікації 11,5-12 МДж/м<sup>3</sup>. Отриманий генераторний газ залежно від теплоти згоряння, складу і технології може використовуватися як паливний газ,

як відновлювальний у металургійному виробництві, при організації парогазових циклів, а також як хімічна сировина.

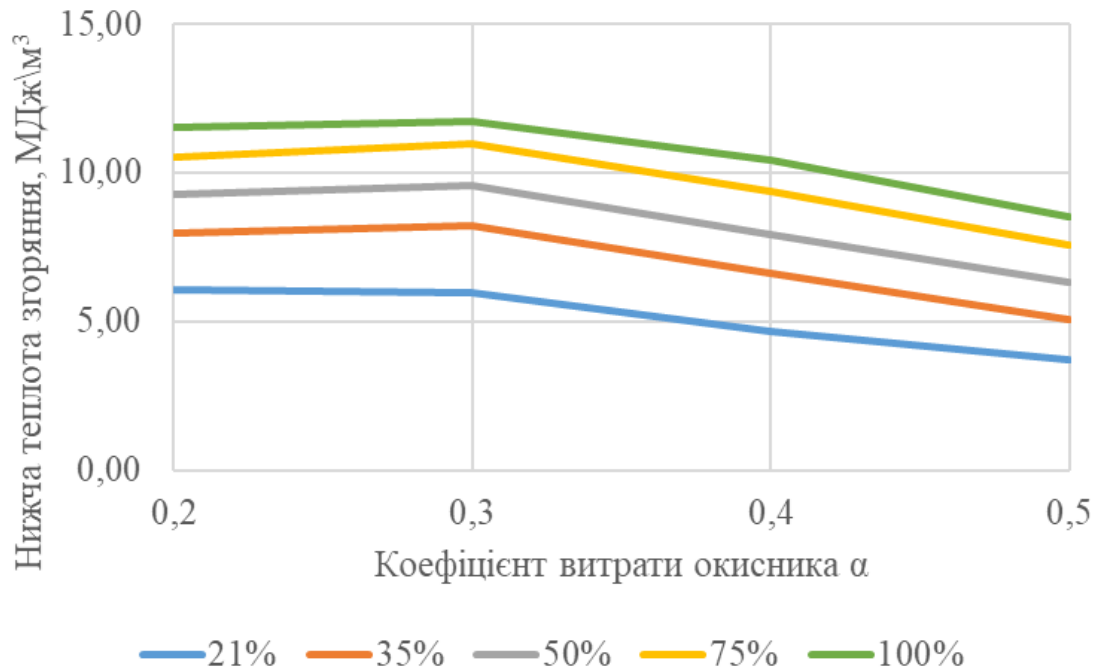


Рисунок 2.11 - Значення нижчої теплоти згоряння генераторного газу залежно від коефіцієнта витрати окисника

Збільшення коефіцієнта витрати окисника призводить до зростання виходу генераторного газу (рисунок 2.12), однак це супроводжується зниженням його теплотворної здатності та зростанням окислювальних втрат, що свідчить про недоцільність оцінки ефективності процесу лише за об'ємом утвореного газу. Як видно, найбільший вихід генераторного газу спостерігається при повітряній газифікації, що пояснюється великим вмістом баластного азоту.

Як сказано раніше, у більшості досліджень ефективність газифікації оцінюється за теплотворною здатністю генераторного газу або за його складом. Ці показники характеризують якість газу, однак не відображають загальну кількість хімічної енергії, отриманої з одного кілограма палива. Унаслідок цього повітряна газифікація часто інтерпретується як енергетично не вигідна

через низьке значення теплоти згоряння газу. Такий висновок ґрунтується виключно на властивостях газу в перерахунку на одиницю об'єму й не враховує сумарний вихід газу.

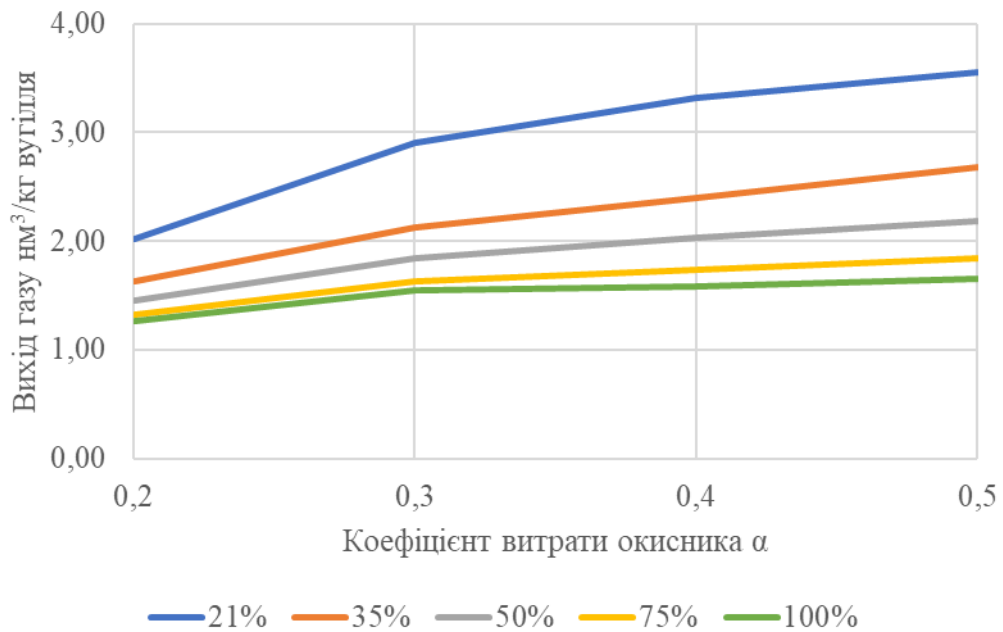


Рисунок 2.12 - Вихід генераторного газу залежно від коефіцієнта витрати окисника

Для отримання фізично узгодженого показника в цій роботі використано інтегральний енергетичний показник, визначений як добуток об'ємного виходу газу при газифікації 1 кг вугілля та його об'ємної нижчої теплоти згоряння  $V_g \times Q_n$ . Цей параметр відображає загальну кількість енергії, переданої від вугілля до генераторного газу, і забезпечує безпосередню основу для порівняння газифікації при використанні різних видів окисника без спотворень, притаманних використанню лише теплоти згоряння газу. Отримані дані щодо значень інтегрального енергетичного показника для газифікації з різним типом окисника наведено на рисунку 2.13.

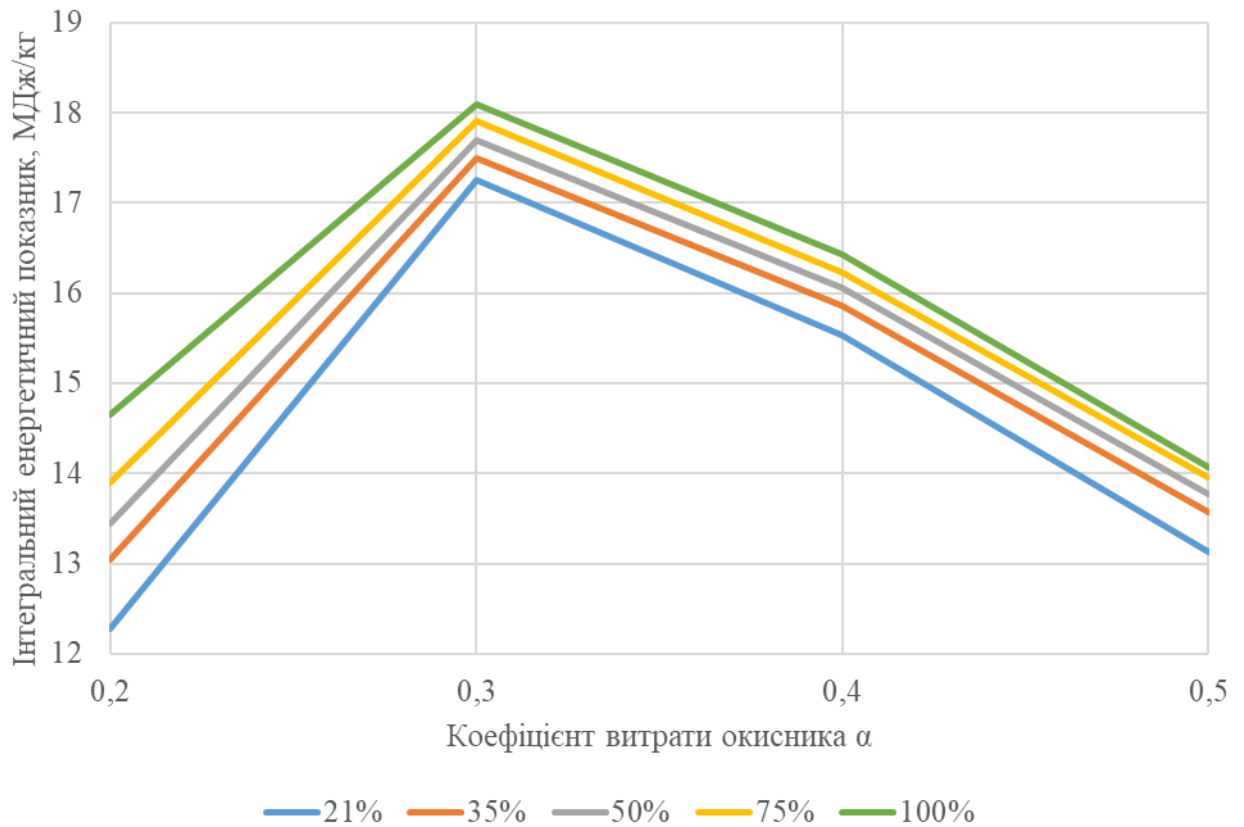


Рисунок 2.13 - Інтегральний енергетичний показник процесу газифікації

Аналіз інтегрального енергетичного показника показав, що для всіх видів окисника максимум досягається при коефіцієнті витрати окисника близько 0,3. При подальшому зростанні коефіцієнта витрати окисника, незважаючи на збільшення виходу газу, спостерігається зниження  $V_{\Gamma} \times Q_{\Gamma}$ , що зумовлено зменшенням теплоти згоряння генераторного газу внаслідок інтенсифікації окислювальних процесів.

Отримані результати підтверджують, що інтегральний енергетичний показник забезпечує більш коректне представлення процесу газифікації, ніж використання лише окремих показників, таких як склад газу, температура або теплотворна здатність. Хоча теплота згоряння генераторного газу при повітряній газифікації є низькою, вихід газу є значним, і сумарна кількість хімічної енергії, отриманої з одного кілограма вугілля, в області, близькій до максимуму, є порівнянною з кисневою газифікацією. Поширене уявлення про те, що повітряна газифікація є «енергетично слабкою», виникає внаслідок

оцінювання виключно якості газу в перерахунку на одиницю об'єму. Інтегральний критерій, використаний у цій роботі, усуває це обмеження та показує, що максимальний енергетичний вихід для всіх видів окисників має однаковий порядок величини та енергетичний максимум є чітко визначеною характерною точкою, яка формується при коефіцієнті витрати окисника близько 0,3. Це свідчить про те, що положення оптимального режиму визначається внутрішньою термодинамічною структурою процесу та відповідає області мінімальних окислювальних втрат, у якій досягається максимальний сумарний енергетичний вихід генераторного газу.

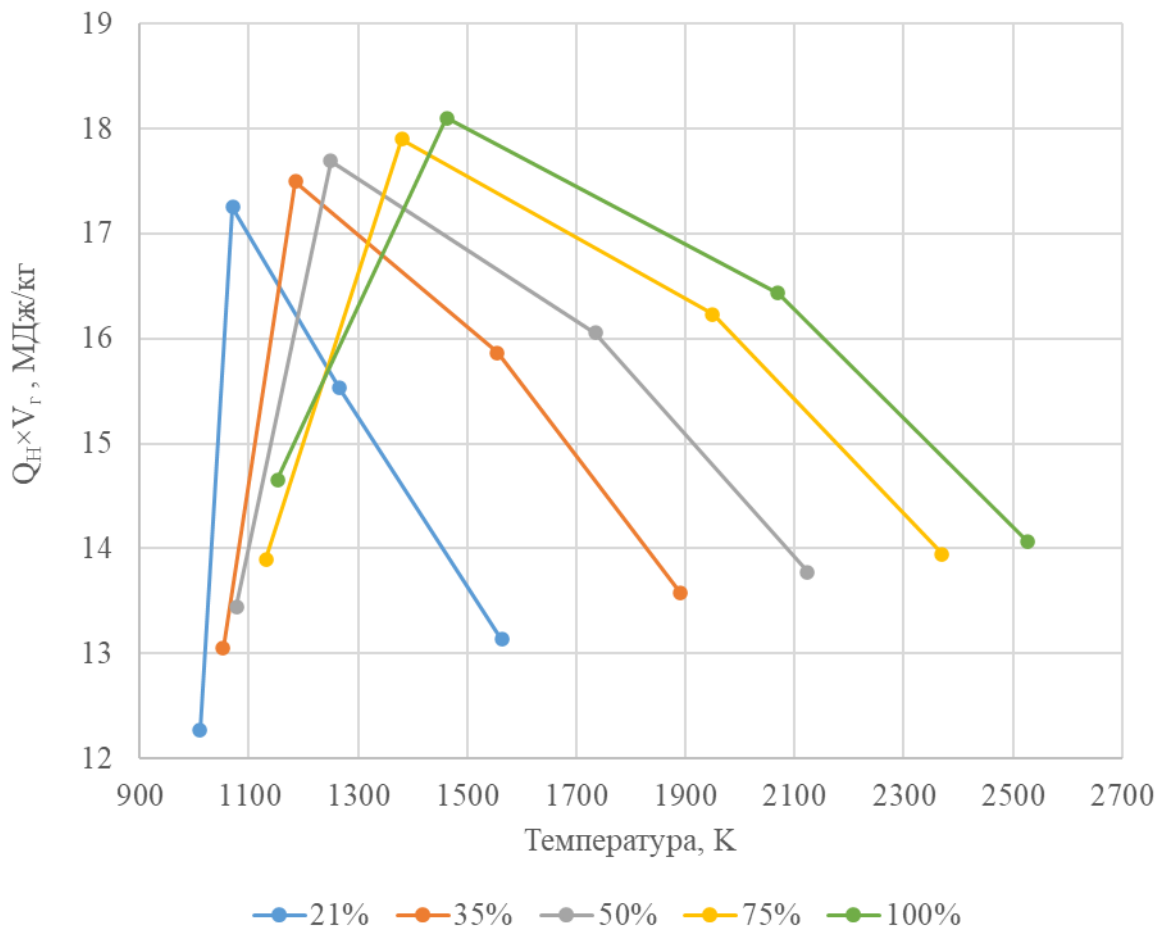


Рисунок 2.14 – Режимна карта процесу газифікації вугілля

Сумісний аналіз залежностей температури процесу та інтегрального показника  $V_G \times Q_H$  показав, що зі збільшенням коефіцієнта витрати окисника температура зростає, тоді як енергетичний вихід генераторного газу має

максимум при коефіцієнті витрати окисника 0,3. Це свідчить про те, що раціональний режим газифікації відповідає не максимальній температурі, а області її достатності, за якої досягається найбільше значення інтегрального енергетичного показника. Подальше підвищення температури при коефіцієнті витрати окисника більше 0,3 супроводжується зростанням окислювальних витрат і зниженням енергетичної ефективності процесу.

Розроблені підходи до побудови режимних карт газифікації передані для подальшого використання до Департаменту житлово-комунального господарства та будівництва Дніпропетровської обласної військової адміністрації (додаток А).

### 2.3 Дослідження впливу температури окисника на температурні та енергетичні характеристики процесу газифікації вугілля

До факторів, що підвищують температуру в реакторі, відноситься підвищення температури в реакційному обсязі. Підвищення температури газифікації позначається на збільшенні швидкості реакцій і підвищення ККД газифікації. Температура в реакційному об'ємі може бути підвищена за рахунок попереднього підігріву окисника шляхом використання фізичного тепла відхідних газів в різних теплообмінниках. Крім того, при використанні підігріву окисника перед процесом газифікації можливий варіант зменшення його кількості і поліпшення використання палива.

Проведено дослідження впливу температури окисника на процес газифікації вугілля. Температура окисника змінювалася від 273 К до 1273 К. На рисунку 2.15 наведено результати дослідження впливу температури підігріву окисника на прикладі повітряної газифікації на температурний рівень процесу.

Залежності показують, що температура процесу газифікації зростає зі збільшенням коефіцієнта витрати окисника в усьому дослідженому діапазоні, причому криві мають близький характер зміни, тобто підігрів не змінює

загальну структуру температурної залежності, а зміщує її в область вищих значень.

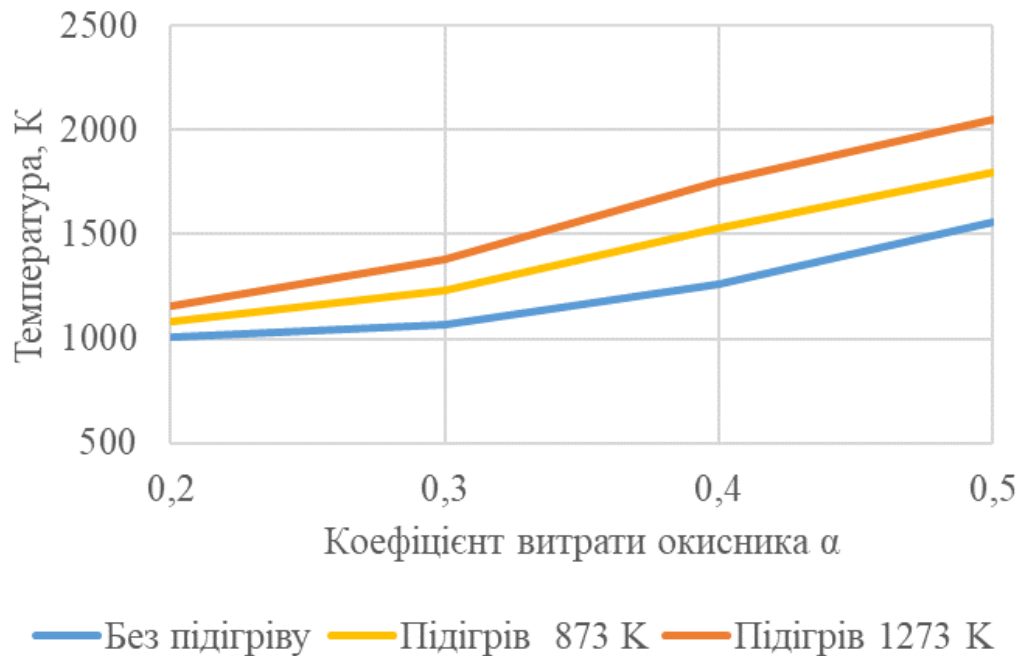


Рисунок 2.15 - Вплив температури підігріву окисника на рівноважну температуру процесу газифікації

Водночас характер впливу коефіцієнта витрати окисника є нелінійним. У діапазоні коефіцієнта витрати окисника 0,2–0,3 зростання температури є відносно помірним, різниця між режимами без підігріву та підігріву до 1273 К є відносно невеликою. Тоді як при подальшому збільшенні коефіцієнта витрати окисника до 0,4–0,5 спостерігається більш інтенсивний підйом температури, теплота, внесена з підігрітим окисником, найбільш ефективно реалізується саме в тих режимах, де окислювальний потенціал уже достатній для розвитку більш інтенсивних екзотермічних перетворень. Звідси випливає, що коефіцієнт витрати окисника у досліджених умовах виконує роль параметра, який визначає не лише кількість підведеного окисника, а й сам температурний режим газифікації.

Водночас видно, що температура не може розглядатися як самостійний критерій оптимальності процесу. Незважаючи на безперервне зростання

температури процесу, енергетично оптимальний режим реалізується при нижчих значеннях коефіцієнта витрати окисника, близьких до 0,3-0,32, де досягається сприятливе співвідношення між температурною достатністю процесу та збереженням горючих компонентів генераторного газу.

Результати дослідження впливу температури підігріву окисника на відновлювально-окислювальний склад генераторного газу на прикладі повітряної газифікації наведено на рисунках 2.16-2.19.

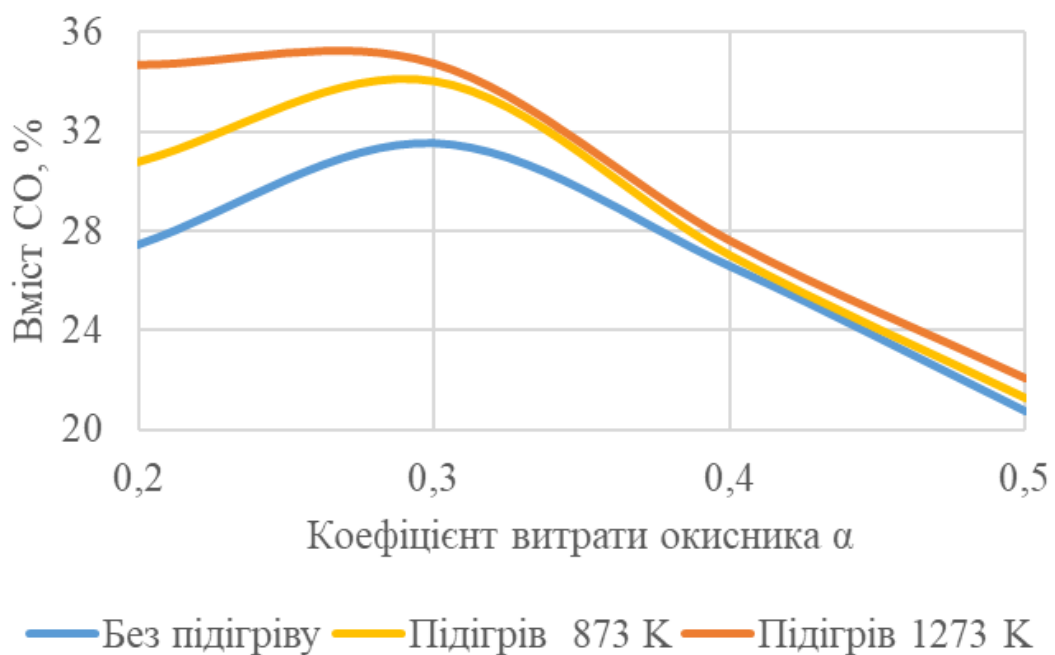


Рисунок 2.16- Вплив температури окисника на формування вмісту CO в генераторному газі

Встановлено, що підвищення температури окисника призводить до зміщення рівноваги за реакцією  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  вліво. Тобто підігрів окисника призводить до збільшення вмісту CO і  $\text{H}_2\text{O}$  і зменшення  $\text{H}_2$  і  $\text{CO}_2$ . При цьому зміни вмісту  $\text{H}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$  мають менш виражений характер, ніж зміни вмісту CO та  $\text{CO}_2$ .

Підігрів окисника в досліджуваному діапазоні не змінює положення енергетичного оптимуму процесу газифікації, який, як встановлено раніше,

відповідає значення коефіцієнта витрати окисника близько 0,3-0,32, однак істотно впливає на характер протікання процесу поза цією областю.

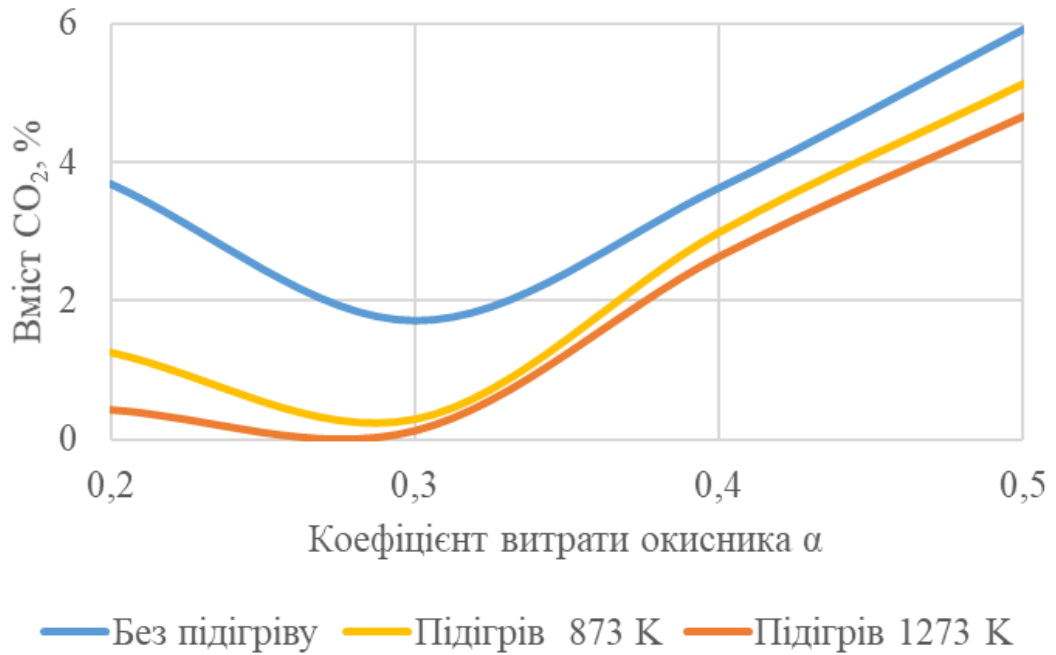


Рисунок 2.17- Вплив температури окисника на формування вмісту CO<sub>2</sub> в генераторному газі

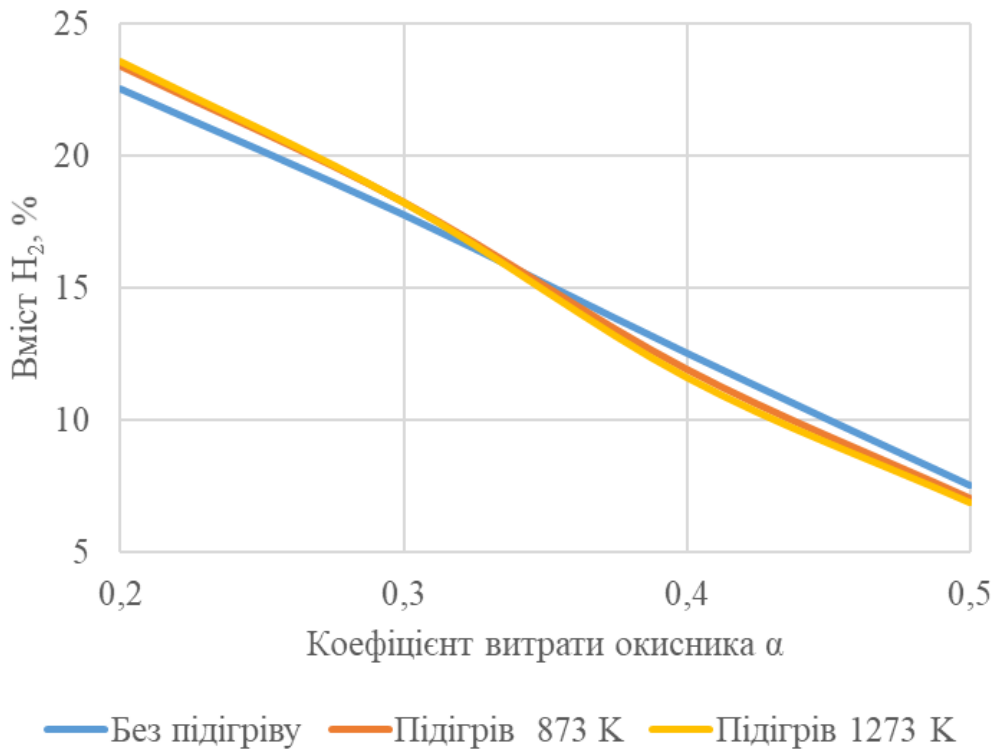


Рисунок 2.18- Вплив температури окисника на формування вмісту H<sub>2</sub> в генераторному газі

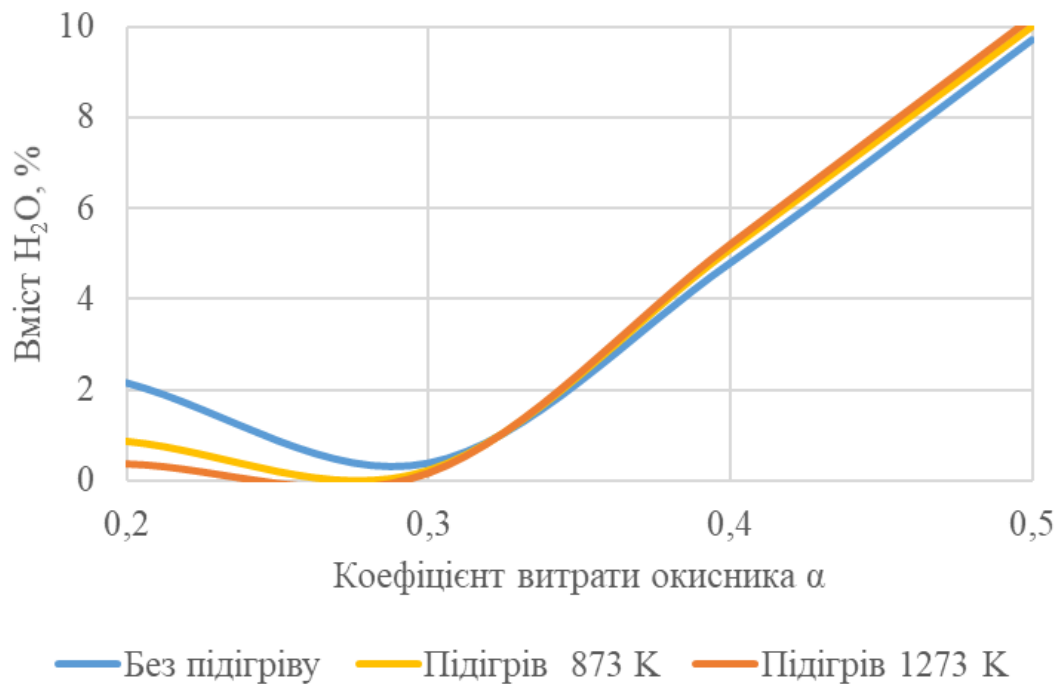


Рисунок 2.19- Вплив температури окисника на формування вмісту  $H_2O$  в генераторному газі

Водночас зменшується інтенсивність деградації складу генераторного газу при відхиленні від оптимального значення коефіцієнта витрати окисника, що свідчить про розширення області ефективних режимів газифікації. Підігрів окисника виступає фактором стабілізації відновлювального середовища, не змінюючи внутрішню термодинамічну структуру процесу.

Основні закономірності впливу температури окисника на формування складу генераторного газу при різних видах окисника та його кількості мають аналогічний характер. Як показують отримані дані, зі збільшенням температури окисника в діапазоні 473–1273 К вміст  $CO$  зростає, а  $CO_2$  зменшується з одночасним зниженням вмісту  $H_2$  та зростанням  $H_2O$  для всіх досліджених ступенів кисневого збагачення. При цьому інтенсивність цього перерозподілу зменшується зі зростанням ступеня збагачення окисника.

Температурний рівень процесу газифікації залежно від температури підігріву окисника з різним вмістом кисню наведено на рисунку 2.20.

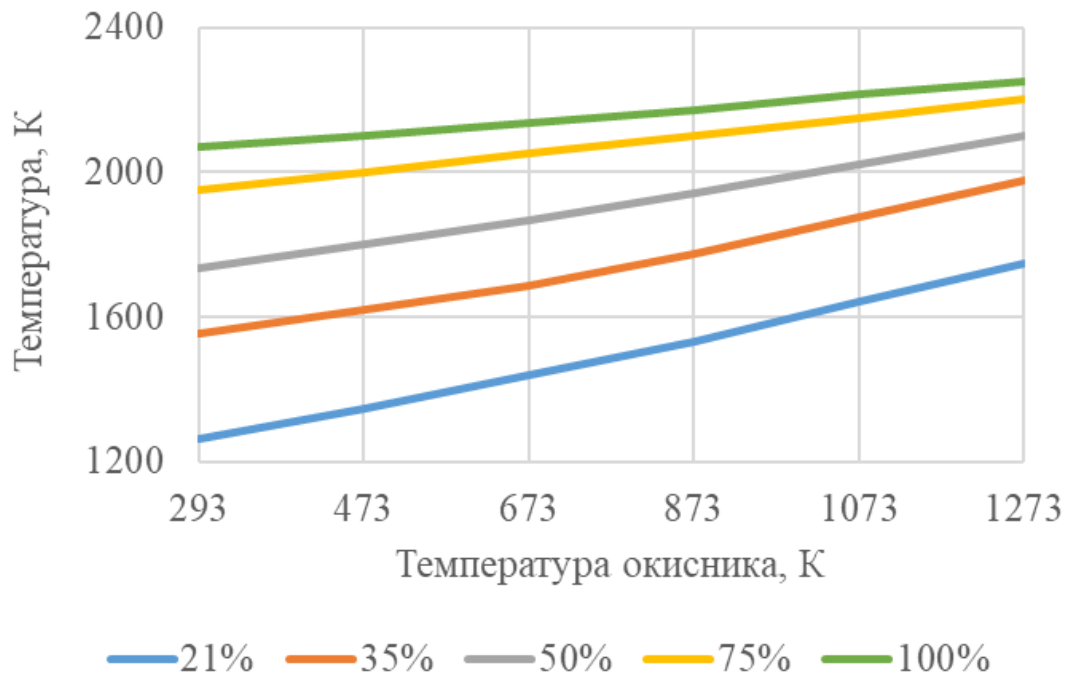


Рисунок 2.20 - Вплив температури підігріву окисника на рівноважну температуру процесу газифікації при різних видах окисника

Отримані залежності демонструють, що температура процесу газифікації зростає монотонно зі збільшенням температури підігріву окисника в усьому дослідженому діапазоні для всіх розглянутих складів окисного середовища, що означає, що підведення додаткової ентальпії з підігрітим окисником призводить до прямого підвищення температурного рівня системи без зміни співвідношення домінуючих термохімічних реакцій.

Важливою особливістю є практично паралельний характер розташування кривих для різних складів окисника, що свідчить про адитивний характер впливу температури підігріву та концентрації кисню. Це означає, що кожен із цих факторів впливає на температурний рівень незалежно, без суттєвої взаємодії, і їх дія може розглядатися як суперпозиція окремих внесків у тепловий баланс системи.

З отриманих даних видно, що зі збільшенням частки кисню різниця між сусідніми кривими поступово зменшується. Якщо в області низьких температур підігріву окисника перехід від повітря до кисню дає значне

підвищення температури в реакторі, то при високих температурах підігріву цей розрив стає меншим.

При цьому відносний приріст температури внаслідок підігріву є більш вираженим для повітряного окисника, тоді як при високих концентраціях кисню спостерігається певне зниження чутливості температури процесу до додаткового підігріву, що пов'язано з насиченням теплового ефекту за рахунок інтенсивних окислювальних реакцій. Тобто підігрів окисника є ефективним засобом термічної інтенсифікації насамперед у повітряних і помірно збагачених режимах газифікації і виступає інструментом керування тепловим станом системи.

Вплив температури окисника на перерозподіл вуглецевої (відношення  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ) та водневої (відношення  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) складової генераторного газу при різних видах окисника наведено на рисунках 2.21-2.22.

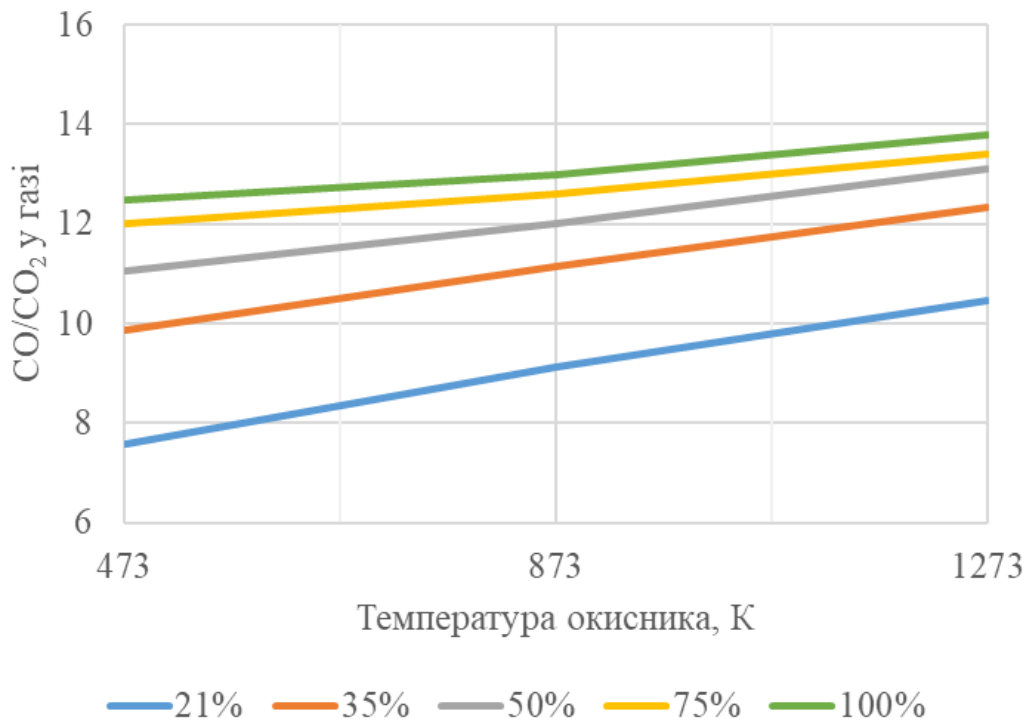


Рисунок 2.21 - Вплив температури окисника на перерозподіл вуглецевої складової генераторного газу

Отримані залежності  $\text{CO}/\text{CO}_2$  показують, що підвищення температури підігріву окисника приводить до зростання відношення  $\text{CO}/\text{CO}_2$  для всіх досліджених складів окисного середовища. Як показано раніше, зі зростанням температури підігріву окисника підвищується загальний температурний рівень процесу газифікації, що створює сприятливі умови для перебігу ендотермічних реакцій відновлення. У результаті частина  $\text{CO}_2$ , що утворюється на початкових стадіях окислення, залучається до подальших перетворень із утворенням  $\text{CO}$ , що й обумовлює зростання відношення  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , тобто підвищення температури окисника не лише змінює тепловий баланс системи, але й безпосередньо впливає на напрямок перебігу хімічних рівноваг. Близька до лінійної форма залежностей означає, що у розглянутому інтервалі температур не відбувається зміни домінуючого механізму процесу, а лише підвищує енергетичний рівень процесу газифікації.

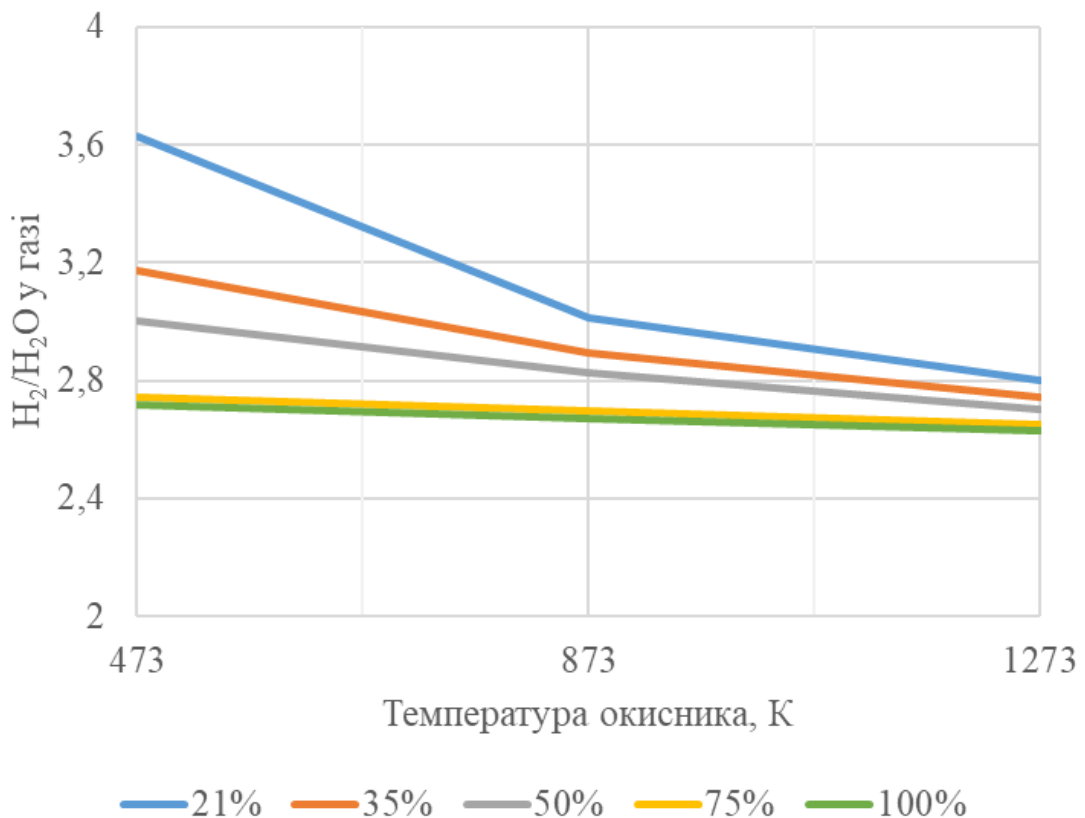


Рисунок 2.22 - Вплив температури окисника на перерозподіл водневої складової генераторного газу

Аналіз впливу кількості кисню в окиснику показує, що зі збільшенням його вмісту абсолютні значення відношення  $\text{CO}/\text{CO}_2$  зростають у всьому температурному діапазоні. Тобто кисневе збагачення, незважаючи на інтенсифікацію первинних окислювальних реакцій, у поєднанні з підвищеною температурою створює умови для більш глибокого подальшого відновлення вуглецю. Водночас слід відзначити, що чутливість відношення  $\text{CO}/\text{CO}_2$  до температури дещо зменшується зі збільшенням вмісту кисню в окиснику. При використанні повітря в якості окисника ефект є найбільш вираженим у відносному вимірі, що пов'язано з високою чутливістю повітряної газифікації до зовнішнього теплового впливу внаслідок значного вмісту азоту. Зі збільшенням частки кисню в окиснику початкове значення  $\text{CO}/\text{CO}_2$  вище, але температурний вплив стає менш вираженим. Для більш високих концентрацій кисню частка  $\text{CO}_2$ , доступна для подальшого відновлення, стає відносно стабілізованою. У таких умовах підвищення температури продовжує зміщувати рівновагу в бік  $\text{CO}$ , однак величина цього ефекту зменшується.

Отримані результати показують, що зі збільшенням температури підігріву окисника відношення  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  у генераторному газі для всіх розглянутих складів окисника має тенденцію до зниження. На відміну від вуглецевих реакцій, де підвищення температури активно зміщує рівновагу в бік утворення  $\text{CO}$ , воднева складова системи виявляє значно меншу чутливість до температурного впливу.

Зниження відношення  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  означає, що підвищення температури окисника не призводить до посилення водневого відновлювального потенціалу, на відміну від вуглецевої складової, а навпаки, як показано вище, сприяє відносному зростанню частки окисненої форми водню  $\text{H}_2\text{O}$ .

Характер кривих свідчить про те, що зі зростанням температури підігріву окисника залежності для різного вмісту кисню в окиснику зближуються, а відмінності між ними зменшуються. Тобто, при високих температурах вплив кількості кисню в окиснику на водневу складову в генераторному газі стає менш вираженим, ніж при низьких температурах.

Зокрема, для повітря спостерігається найбільше значення  $H_2/H_2O$  при низьких температурах, однак із підвищенням температури це значення знижується і наближається до значень, характерних для більш збагаченого киснем окисника.

Як видно, керування температурою підігріву окисника дозволяє цілеспрямовано змінювати структуру генераторного газу, впливаючи не лише на його загальний енергетичний потенціал, але й на співвідношення між окремими відновлювальними компонентами.

Вплив температури окисника на індикатор ефективності газифікації за паливною складовою  $\lg((CO+H_2)/CO_2)$  наведено на рисунку 2.23.

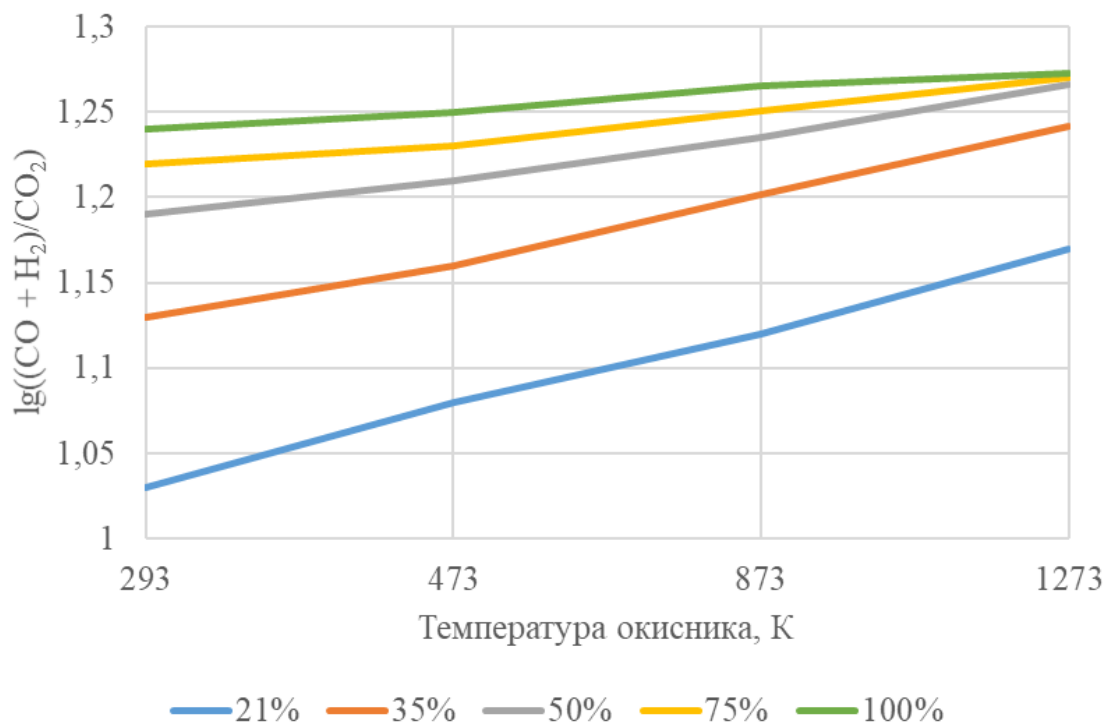


Рисунок 2.23 - Вплив температури окисника на індикатор ефективності газифікації за паливною складовою

Як видно з отриманих даних, зі збільшенням температури підігріву окисника показник  $\lg((CO+H_2)/CO_2)$  зростає для всіх досліджених складів окисника, що свідчить про посилення відновлювального потенціалу генераторного газу та зміщення відновлювально-окислювального балансу в бік горючих компонентів. При цьому абсолютний рівень показника також зростає

зі збільшенням кисневого ступеня збагачення. Отже, і підігрів окисника, та його збагачення киснем діють в одному напрямі, посилюючи відновлювальний характер середовища. Важливо, що зростання показника зі збільшенням температури підігріву має щодо обмежений масштаб порівняно з впливом зміни складу окисника. Тобто підігрів окисника виконує переважно функцію, що інтенсифікує, посилюючи вже сформовані закономірності, тоді як вміст кисню в окиснику є більш визначальним та формує відновлювально-окислювальний склад генераторного газу.

Також виконано дослідження впливу підігріву вугілля на процес газифікації вугілля. Дослідженнями встановлено, що підігрів вугілля не має значного впливу на температурний рівень в ректорі (температура в реакторі збільшується на 40-50 К) та не має помітного впливу на склад генераторного газу (зміна складу газу при підігріві вугілля становить 0,5-1%). При цьому попередній нагрів вугілля перед його подальшим використанням є одним із методів підвищення ефективності процесів окиснення органічної речовини палива. У температурному інтервалі приблизно 150–400 °С у структурі вугілля відбувається низка фізичних і хімічних перетворень, що впливають на реакційну здатність вуглецевої матриці, розвиток пористості та доступність активних центрів для взаємодії з окисником, що в подальшому позитивно впливає на ефективність газифікації та спалювання вугілля [117].

Ще одним із методів підвищення ефективності термохімічної переробки вугілля є попередній механічний вплив. Механічний вплив (подрібнення) вугілля - це складний фізико-хімічний процес збільшення потенційної енергії речовини та підвищення його хімічної активності внаслідок збільшення поверхневої енергії та енергії внутрішньої будови. Цілеспрямована модифікація органічної речовини вугілля за допомогою його попередньої механічної обробки дозволить впливати на реакційну здатність вугілля, інтенсифікувати процес подальшої термохімічної переробки вугілля і управляти температурним рівнем і, як наслідок, складом утворених продуктів переробки [118].

Отримані результати досліджень можуть використовуватися при розробці режимних характеристик процесу газифікації для отримання генераторного газу заданого складу. Таким чином, при газифікації одного і того ж вугілля залежно від складу та температури застосовуваного окисника, кількісного співвідношення паливо-окисник, параметрів технологічного режиму можливе отримання газів різного складу і теплотворної здатності. Беручи в якості основного керуючого параметра коефіцієнт витрати окисника, можна підтримувати необхідний температурний рівень процесу та співвідношення відновлювальних компонентів та продуктів окислення в генераторному газі, яке визначається технологією його використання.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Встановлено, що процес газифікації високозольного вугілля має чітко виражену область енергетично раціональних режимів, яка формується при коефіцієнті витрати окисника близько 0,3–0,32. У цій області одночасно досягаються максимум сумарної горючої складової генераторного газу ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), мінімум продуктів окислення ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), максимум нижчої теплоти згоряння газу та максимум інтегрального енергетичного показника. Це свідчить, що оптимум процесу визначається не окремим параметром, а узгодженою зміною температури, складу, виходу та енергетичної цінності генераторного газу.

2. Показано, що зміна коефіцієнта витрати окисника приводить до формування трьох характерних режимних областей, а саме області недостатньої окислювальної забезпеченості з наявністю непрореагованого вуглецю, області раціональних режимів та області надлишкового окислення. У першій області обмежувальним фактором є недостатнє перетворення палива, у третій обмежувальним фактором є зростання вмісту  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  та зниження частки горючих компонентів газу. Область коефіцієнта витрати окисника 0,3

відповідає переходу між цими обмеженнями і є фізично обґрунтованою точкою енергетичного максимуму.

3. Встановлено, що при коефіцієнті витрати окисника 0,3-0,32 для всіх видів окисника існує максимум сумарної горючої складової ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ), значення якого зростає зі збільшенням вмісту кисню в окиснику від приблизно 49% для повітряної газифікації до майже 98% для кисневої газифікації. При цьому положення максимуму не зміщується зі збільшенням вмісту кисню в окиснику, що підтверджує квазіуніверсальний характер оптимальної області за коефіцієнтом витрати окисника. Показано, що підвищення частки кисню забезпечує збереження більш високого рівня  $\text{CO}$  у діапазоні підвищених значень коефіцієнта витрати окисника. Отримані результати свідчать про те, що збільшення вмісту кисню в окиснику зменшує інтенсивність спаду  $\text{CO}$  при відхиленні від оптимальної області та стабілізує відновлювальний характер генераторного газу.

4. Встановлено, що використання логарифмічного показника  $\lg((\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CO}_2)$  дозволяє отримати стійкий критерій оцінки режиму газифікації. Показано, що для всіх досліджених умов максимум цього показника відповідає значенню коефіцієнта витрати окисника 0,3-0,32. Зазначений режим відповідає одночасному досягненню максимуму сумарної горючої складової ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) та мінімуму вмісту  $\text{CO}_2$ , що свідчить про реалізацію оптимального відновлювально-окислювального балансу процесу газифікації. Отримані результати дозволяють перейти від аналізу окремих компонентів до системного визначення раціонального режиму процесу.

5. Показано, що температура процесу газифікації зростає монотонно зі збільшенням коефіцієнта витрати окисника і не має максимуму в області енергетичного оптимуму. Це свідчить про те, що оптимальний режим визначається не максимальним температурним рівнем, а досягненням балансу між достатньою температурою процесу та мінімізацією втрат, пов'язаних з окисленням.

6. Встановлено, що енергетичний оптимум процесу газифікації формується як результат узгодженої зміни виходу генераторного газу та його теплотворної здатності, що адекватно описується запропонованим інтегральним енергетичним показником  $V_{\Gamma} \times Q_{\Gamma}$ . Показано, що цей показник має чітко виражений максимум при коефіцієнті витрати окисника 0,3 для всіх досліджених умов, незважаючи на протилежний характер зміни його складових (зростання виходу газу та зниження його теплотворної здатності при збільшенні подачі окисника). Його максимальні значення становлять приблизно 17,2-18,1 МДж/кг вугілля залежно від вмісту кисню в окиснику. Це свідчить про те, що положення оптимального режиму визначається внутрішньою термодинамічною структурою процесу та відповідає області мінімальних окислювальних втрат, у якій досягається максимальний сумарний енергетичний вихід генераторного газу.

7. Встановлено, що повітряна газифікація при оцінці за інтегральним енергетичним показником не є принципово енергетично слабкою. Незважаючи на нижчу теплоту згоряння повітряного генераторного газу, його більший вихід забезпечує сумарний енергетичний результат того самого порядку, що і при кисневій газифікації. Це дозволяє уточнити традиційне уявлення про енергетичну перевагу кисневої газифікації, яке часто базується лише на об'ємній теплоті згоряння газу.

8. Сумісний аналіз залежностей температури процесу та інтегрального енергетичного показника  $V_{\Gamma} \times Q_{\Gamma}$  показав, що зі збільшенням коефіцієнта витрати окисника температура зростає, тоді як енергетичний вихід генераторного газу має максимум при коефіцієнті витрати окисника 0,3. Це свідчить про те, що раціональний режим газифікації відповідає не максимальній температурі, а області її достатності, за якої досягається найбільше значення інтегрального енергетичного показника. Подальше підвищення температури при коефіцієнті витрати окисника більше 0,3 супроводжується зростанням окислювальних втрат і зниженням енергетичної ефективності процесу.

9. Встановлено, що підігрів окисника є додатковим фактором інтенсифікації газифікації, але не змінює положення основного енергетичного оптимуму. Підвищення температури окисника в дослідженому діапазоні від 273 К до 1273 К сприяє збільшенню відношення  $\text{CO}/\text{CO}_2$  на 20 %, але не приводить до аналогічного зростання  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ , тобто температурний фактор є більш сприятливим для формування вуглецевої відновлювальної складової газу, ніж водневої.

Встановлено, що зі збільшенням температури підігріву окисника показник  $\lg((\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CO}_2)$  зростає для всіх досліджених складів окисника та показано, що ступінь збагачення окисника киснем є більш визначальним фактором формування температурного рівня та складу генераторного газу, ніж температура його підігріву. Підігрів окисника виконує переважно функцію, що інтенсифікує, посилюючи вже сформовані закономірності, тоді як вміст кисню в окиснику є більш визначальним та формує відновлювально-окислювальний склад генераторного газу.

Основні положення розділу 2 опубліковано в [116-120].

РОЗДІЛ 3  
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ НЕОРГАНІЧНИХ МІНЕРАЛЬНО-ХІМІЧНИХ  
КОМПОНЕНТІВ ВУГІЛЛЯ НА ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ  
ГАЗИФІКАЦІЇ

3.1 Дослідження впливу  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{Cl}$  у вугіллі на температурні та енергетичні параметри процесу газифікації

Солоність українських вугілля, в основному, обумовлена наявністю в них натрію й хлору в співвідношеннях близьких до стехіометричного для галіту. За показник солоності прийнятий вміст  $\text{Na}_2\text{O}$ . Вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  в алюмосилікатах порід і вугілля найчастіше становить 0,5-1,5% й в абсолютній більшості випадків не перевищує 2%. Тому за межу, що розділяє солоні вугілля від несолоних, прийнятий вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  у золі вугілля, який дорівнює 2%. Вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  у золі вугілля на площах з найбільш солоними вугіллями (Новомосковське родовище) у середньому становить 5-10%, місцями досягаючи 15-17%, у перерахуванні на сухе паливо відповідно дорівнює 0,6-0,8% й 1,2-1,5% [54, 58, 59]. Хімічний склад золи окремих шарів вугільного родовища наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1-Хімічний склад золи окремих шарів Новомосковського родовища, %

Шар	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
$\text{C}_{1,2-2}$	13,0	13,0	-	20,0	22,4	13,3	1,2	12,0
$\text{C}_{4,3-3}$	21,1	30,1	7,9	2,8	13,5	13,7	0,8	9,3
$\text{C}_{6,3-3}$	33,9	15,9	7,8	4,0	10,2	14,8	1,1	10,6
$\text{З}_{1,4a}$	22,9	19,7	11,3	3,6	8,4	20,7	0,9	10,6
$\text{З}_{1,4a}$	25,4	12,5	10	2,4	14,7	20,0	1,3	12,5
$\text{З}_{4,4a}$	22,2	29,1	11,3	1,9	15,3	11,8	0,7	6,6

Як видно з даних таблиці 3.1, хімічний склад золи вугілля у межах одного шару нестабільний, що значно ускладнює технологію їхньої переробки й варто враховувати при виборі її виду.

Для лужного вугілля підвищений вміст  $\text{Na}_2\text{O}$ , як правило, супроводжується підвищеним вмістом хлору, оскільки обидва показники відображають спільну природу мінеральної складової палива, збагаченої водорозчинними натрієвими солями. У таких вугіллях натрій і хлор є взаємопов'язаними компонентами сольового комплексу, тому їх вміст не слід розглядати ізольовано. Саме сукупність підвищених концентрацій  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{Cl}$  характеризує ступінь солоності вугілля та значною мірою визначає особливості його переробки, зокрема поведінку лужних елементів, утворення летких хлоридів і склад газової фази генераторного газу. Вміст хлору у вугіллі Новомосковського родовища може становити до 1 % [54, 58, 59].

Для встановлення впливу лужних компонентів на режимні параметри процесу газифікації проведено дослідження впливу вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{Cl}$  у вугіллі на закономірності процесу газифікації. В якості окисника розглядалося повітря та кисень.

Одними з основних критеріїв для вибору раціонального температурного режиму термічної переробки такого вугілля є ступінь забруднення, критерій схильності золи до забруднення поверхонь і температура плавкості золи вугілля.

Ступінь забруднення можна визначити за формулою [121,122]:

$$f = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ca} + \text{Mg} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \cdot (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) \cdot 100\% / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2). \quad (3.1)$$

Критерій схильності золи до забруднення поверхонь дорівнює [121,122]:

$$R_f = (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Na}_2\text{O} / (\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3). \quad (3.2)$$

Температура плавкості золи [59, 123], °C:

$$t_{\text{пл}} = 2105 - 10,45 \cdot \text{SiO}_2 - 22,5 \cdot \text{CaO} - 7,09 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 29,49 \cdot \text{K}_2\text{O} - 9,85 \cdot \text{Na}_2\text{O}. \quad (3.3)$$

Результати розрахунків для різних шарів Новомосковського родовища відповідно до формул (3.1)-(3.3) наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 - Ступінь забруднення, температура плавкості золи й критерій схильності золи до забруднення поверхонь деяких шарів вугілля Новомосковського родовища

Критерій	C <sub>1,2-2</sub>	C <sub>4,3-3</sub>	C <sub>6,3-3</sub>	З <sub>1,4а</sub>	З <sub>1,4а</sub>	З <sub>4,4а</sub>	З <sub>5,4а</sub>	З <sub>6,4а</sub>	З <sub>7,4а</sub>	З <sub>4,2-4</sub>	З <sub>6,2-4</sub>	З <sub>7,2-4</sub>
f, %	23,6	11,8	10,2	12,4	11,8	10,7	3,4	17,1	6,9	16,3	42,9	7
t <sub>пл</sub> , °C	1311	1363	1305	1329	1365	1324	1113	1384	1329	1358	1389	1365
R <sub>f</sub>	20	14	13	11	15	14	16	12	21	15	17	19

Вважається, що при значенні R<sub>f</sub> менше 0,2 шлакувальні властивості низькі; при 0,2-0,5 - середні; при 0,5-1 - високі; а при значенні більше 1 - дуже високі. Як видно, лужне вугілля має дуже високі шлакуючі властивості та високий ступінь забруднення. Температуру плавкості золи на 100-200 °C нижча температури плавкості золи звичайного вугілля, що і є однією з основних причин труднощів при їхньому спалюванні.

Золіві відкладення утворюються у два етапи. З найбільш легкоплавких компонентів створюється первинний тонкий шар, що містить галіт. Подальше налипання часток золи приводить до утворення товстішого, що складається в основному із сульфатів зовнішнього шару. Внаслідок дифузії його складових у внутрішніх шарах шляхом реакції з діоксидом сірки при підвищенні температури навколишнього середовища галіт поступово переходить у тенардит. Таким чином, у результаті сульфатизації, а також спікання відкладення зміцнюються і їх не можна видалити звичайними пристроями для

очищення. Їхнє утворення погіршує теплообмін і збільшує температуру газів на виході з топки, що знижує коефіцієнт корисної дії агрегату й в остаточному підсумку в результаті інтенсивного шлакування виводить його з ладу. Нарощування зв'язних відкладень, що відбувається в високотемпературній атмосфері продуктів згоряння, відбувається безупинно аж до повного забивання газоходів на противагу пухким (сипучим) утворенням, ріст яких при досягненні певної товщини шару припиняється. Причому кожен цикл очищення викликає приріст товщини щільного шару [54, 58, 59]. Крім того, при спалюванні лужного вугілля при температурах, що розвиваються в топці, наявний у паливі хлористий натрій майже повністю сублімує й у присутності оксидів сірки приводить до утворення сульфатів натрію:



Хлористий натрій і частина сульфату натрію, які не встигають прореагувати, залишаючись у пароподібному стані, будуть конденсуватися на екранних і ширмових поверхнях нагріву, а також на частках леткої золи, збільшуючи їхню липкість. У результаті налипання золових часток визначається не тільки наявністю силових полів поверхневих атомів, але й зниженням в'язкості золи, що знижує температуру початку шлакування [54, 58, 59].

З огляду на наведене вище, одним із важливих показників процесу газифікації лужного вугілля є безпосередньо температура процесу. На рисунку 3.1 наведено результати дослідження впливу вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі на температуру процесу газифікації.

Як видно з отриманих даних, зі збільшенням вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі температура процесу газифікації монотонно знижується як для повітряної, так і для кисневої газифікації, але за кисневих умов сильніше проявляється вплив каталізаторних або фазових ефектів мінеральної частини вугілля.

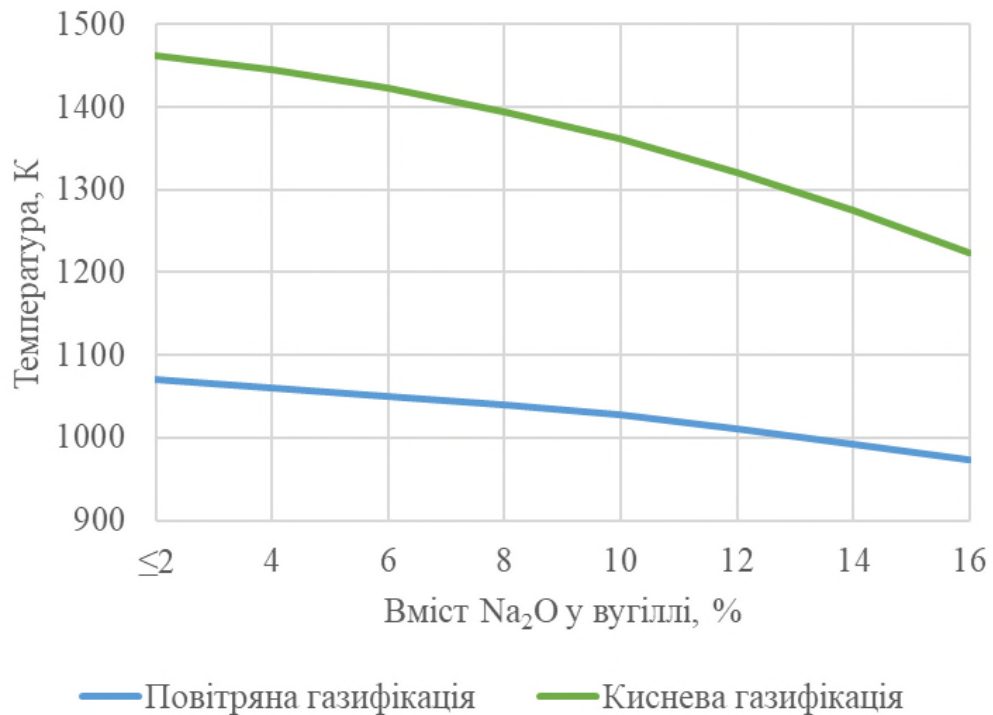


Рисунок 3.1 - Вплив вмісту Na<sub>2</sub>O у вугіллі на формування температурного рівня газифікації

Зниження температури для повітряній газифікації становить приблизно 100 К, для кисневої 200-250 К. Тобто при підвищенні вмісту Na<sub>2</sub>O на кожні 2% для повітряної газифікації зменшення температури становить близько 14 К, а для кисневої в середньому досягає близько 34 К.

Підвищення вмісту Na<sub>2</sub>O знижує енергію активації реакцій газифікації та сприяє перебігу реакцій взаємодії вуглецю з CO<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>O при нижчих температурах:



Тобто Na<sub>2</sub>O фактично зменшує температурний рівень, необхідний для реалізації заданого ступеня термохімічного перетворення. Водночас інтенсифікація ендотермічних реакцій газифікації призводить до зміни

теплового балансу процесу. Частина теплової енергії, що виділяється внаслідок екзотермічних реакцій окислення, витрачається на забезпечення протікання цих ендотермічних перетворень, що обумовлює загальне зниження температурного рівня. Отже, наявність високого вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі може розглядатися як передбачуваний фактор керування температурним режимом газифікації.

Результати дослідження впливу вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  на формування відновлювальних компонентів ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) та продуктів окислення ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) в генераторному газі при повітряній та кисневої газифікації наведено на рисунках 3.2-3.5.

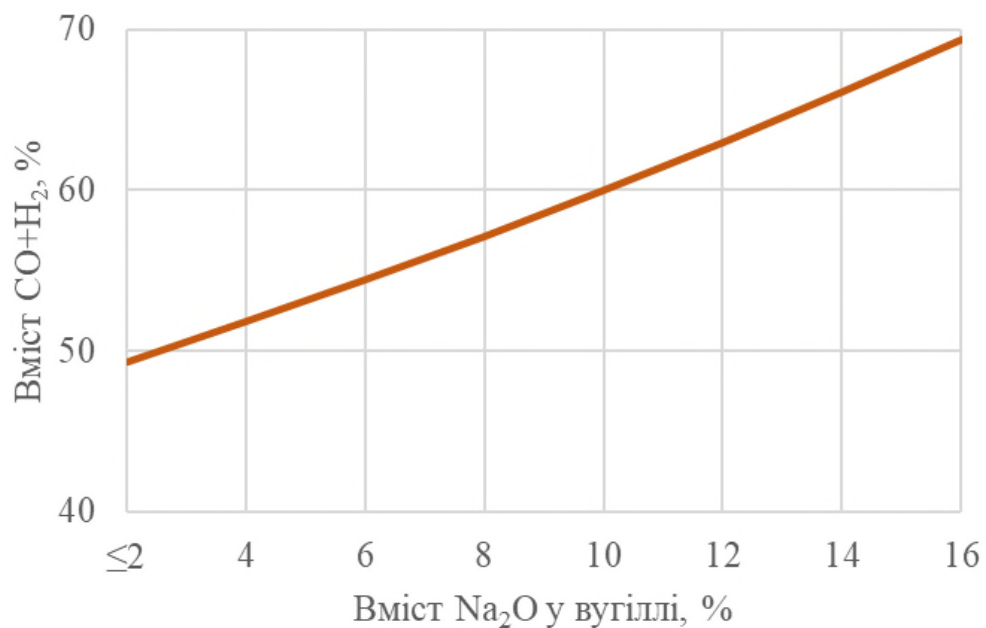


Рисунок 3.2 - Формування відновлювальних компонентів ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) при повітряній газифікації залежно від вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі

Отримані залежності свідчать про суттєвий вплив вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі на формування складу генераторного газу. Як видно, для повітряної газифікації зі збільшенням вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  спостерігається стійке зростання сумарного вмісту горючих компонентів  $\text{CO}+\text{H}_2$ . У дослідженому інтервалі вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  2%...16 % сумарний вміст  $\text{CO}+\text{H}_2$  зростає майже на 40 %, тобто спостерігається істотне

підвищення відновлювального потенціалу генераторного газу та покращення його енергетичних характеристик.

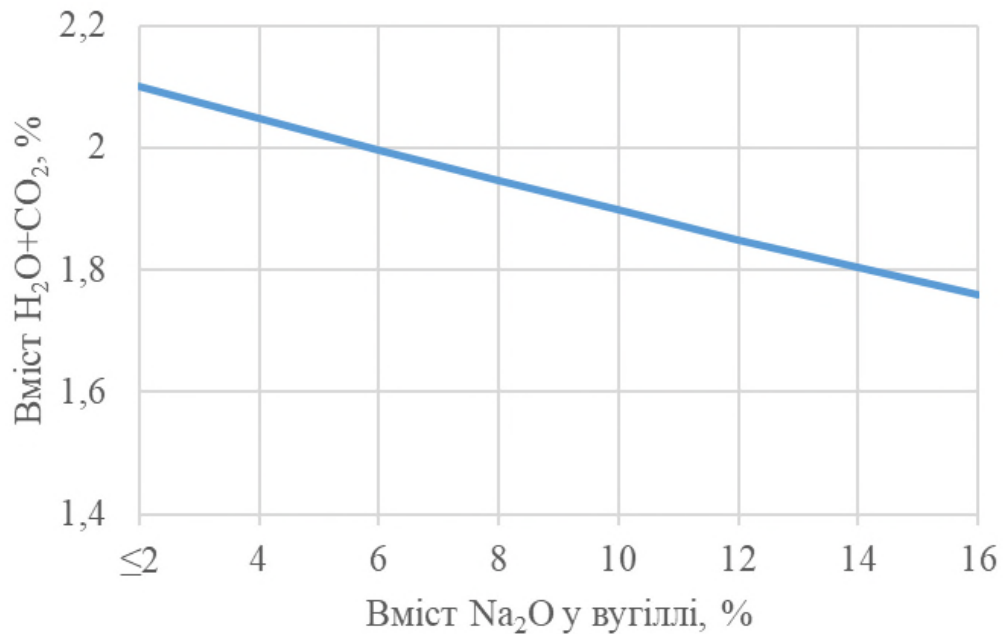


Рисунок 3.3 - Формування продуктів окислення ( $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ ) при повітряній газифікації залежно від вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі

Одночасно зі зростанням вмісту горючих компонентів спостерігається зниження значення  $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ . Отримана залежність має також монотонний характер і відображає перерозподіл продуктів реакції в бік зменшення частки окиснених сполук. Зниження є значно меншим (вміст  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$  зменшується на 16%), ніж збільшення  $\text{CO}+\text{H}_2$ . Подальше зменшення вмісту  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  має обмежений резерв, тому основний прояв впливу  $\text{Na}_2\text{O}$  полягає не стільки у різкому зменшенні окиснених форм, скільки у стабільному зростанні частки відновлювальних компонентів.

Отримані результати вказують на каталізаторну дію натрієвих сполук. Збільшення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$ , окрім безпосередньо інтенсифікації реакцій газифікації вуглецю відповідно до (3.5)-(3.6), сприяє підвищенню швидкості гетерогенних реакцій та покращенню масообміну між фазами, що також додатково сприяє зміщенню рівноваги в бік відновлювальних продуктів.

Практичне значення цього результату полягає в тому, що при повітряній газифікації вугілля з підвищеним вмістом  $\text{Na}_2\text{O}$  можливо формування газу з вищим енергетичним потенціалом. Це дає підстави вважати вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  одним із важливих параметрів, який необхідно враховувати під час прогнозування складу генераторного газу та оцінювання ефективності конверсії вугілля.

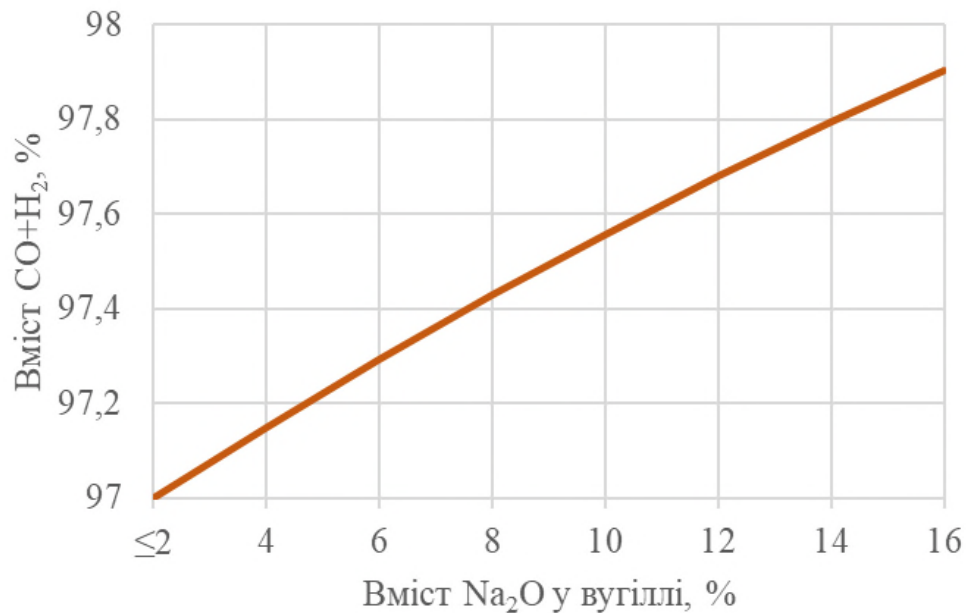


Рисунок 3.4 - Формування відновлювальних компонентів ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) при кисневій газифікації залежно від вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі

Для кисневої газифікації також спостерігається монотонний зсув складу генераторного газу в бік відновлювальних компонентів зі зростанням вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі. У дослідженому інтервалі від  $\text{Na}_2\text{O}$  2 % до 16 % сумарний вміст  $\text{CO} + \text{H}_2$  підвищується, тоді як сума продуктів окислення  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  зменшується. Водночас характер залежності для кисневої газифікації істотно відрізняється від повітряної за масштабом впливу, що пов'язано з тим, що вже при вмісті  $\text{Na}_2\text{O}$  до 2% генераторний газ перебуває поблизу гранично можливого енергетичного потенціалу (вміст  $\text{CO} + \text{H}_2$  становить близько 97 %, а частка  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  є дуже низькою). Тому подальше зростання  $\text{Na}_2\text{O}$  вже не

може викликати такого суттєвого перерозподілу газової фази, як у разі повітряної газифікації.

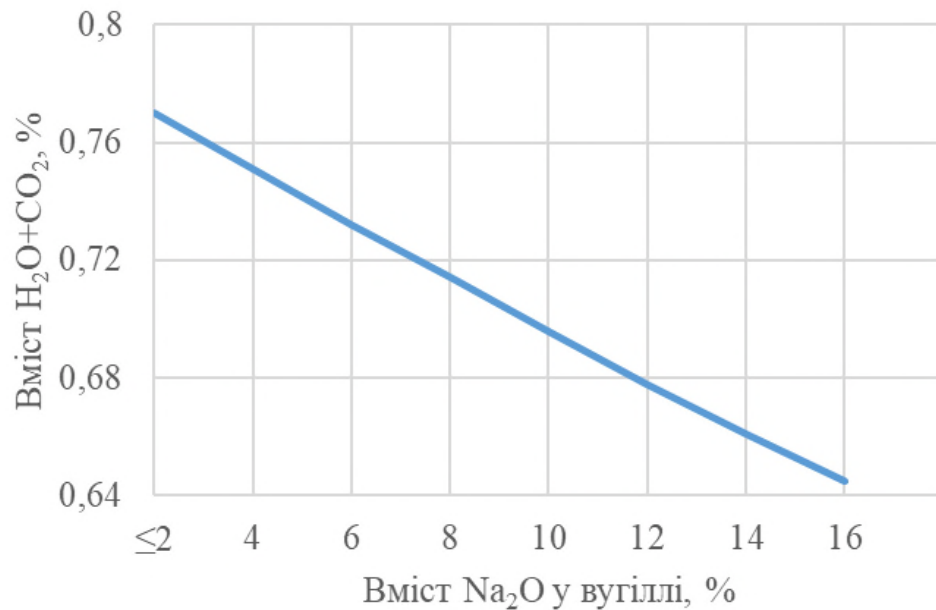


Рисунок 3.5 - Формування продуктів окислення ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) при кисневій газифікації залежно від вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі

Тобто, резерв для подальшого зростання відновлювальних компонентів є обмеженим і в умовах кисневої газифікації підвищений вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  доцільно розглядати як фактор, що не змінює принципово тип складу генераторного газу, але забезпечує його додаткове зміщення в бік максимально відновленого стану.

Для подальшого аналізу доцільно розглянути концентрації  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$  і  $\text{KCl}$  у продуктах газифікації, оскільки саме ці сполуки відображають основні форми перебування хлору в газовій фазі. Встановлення їх вмісту є важливим не лише для характеристики переходу хлору в газ, а й для розуміння того, як змінюється хімічний стан лужних елементів у процесі термохімічної переробки лужного вугілля. Таке дослідження дає змогу оцінити, в яких формах хлор надходить до генераторного газу, як це може впливати на його корозійну активність, схильність до утворення відкладень і вимоги до подальшого очищення. Крім того, аналіз  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$  і  $\text{KCl}$  є необхідним для

встановлення зв'язку між хлоридизацією мінеральної частини палива та зміною співвідношення між горючими та окисненими компонентами газової фази.

На рисунках 3.6-3.8 наведено результати дослідження впливу вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  на утворення хлорвмісних газоподібних сполук ( $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) у процесі газифікації. Дослідження саме цих трьох сполук дозволяє простежити, яка частина хлору зберігається у формі хлороводню, а яка переходить у леткі хлориди натрію та калію, тобто оцінити характер перерозподілу хлору між кислотною та сольовою формами.

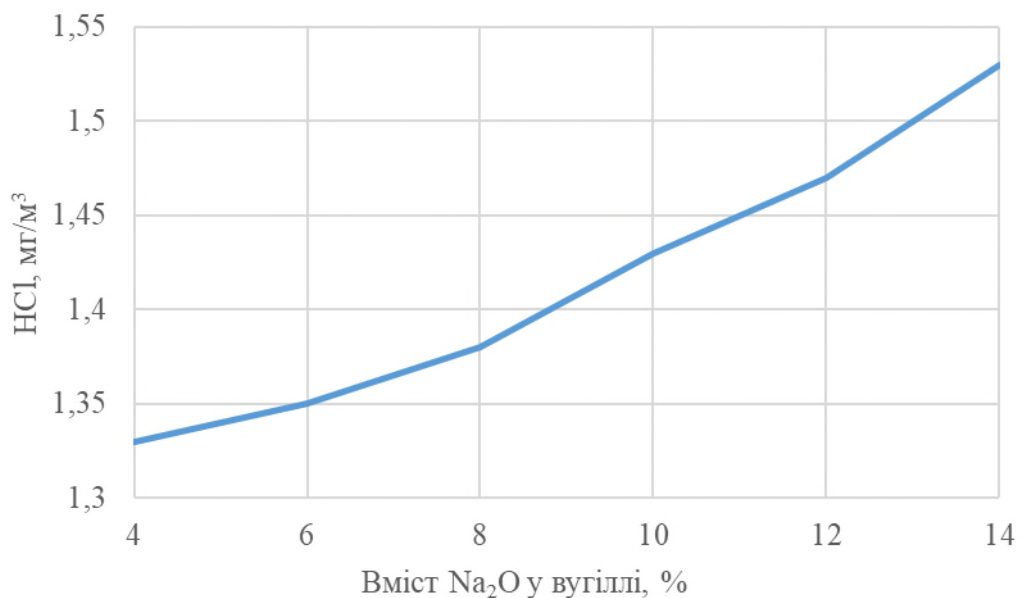


Рисунок 3.6 - Залежність концентрації  $\text{HCl}$  у продуктах газифікації від вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі

Отримані залежності показують, що підвищення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі супроводжується систематичним зростанням концентрацій хлорвмісних газоподібних сполук у продуктах газифікації, причому найбільш виразне зростання спостерігається для  $\text{KCl}$ , помірно для  $\text{NaCl}$ , а найменше для  $\text{HCl}$ .

Характер отриманих залежностей вказує на те, що  $\text{Na}_2\text{O}$  в системі не слід розглядати ізольовано лише як окремий компонент золи. Для лужного вугілля його зростання відображає загальну перебудову натрієво-калієво-хлоридного

мінерального комплексу, за якої підвищується термодинамічна ймовірність утворення летких хлоридів та їх переходу в газову фазу. Саме тому збільшення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  супроводжується одночасним зростанням не лише  $\text{NaCl}$ , а й  $\text{KCl}$ . Це свідчить, що хлор у процесі газифікації реалізується не в одній фіксованій формі, а перерозподіляється між кількома газовими сполуками залежно від складу мінеральної частини палива.

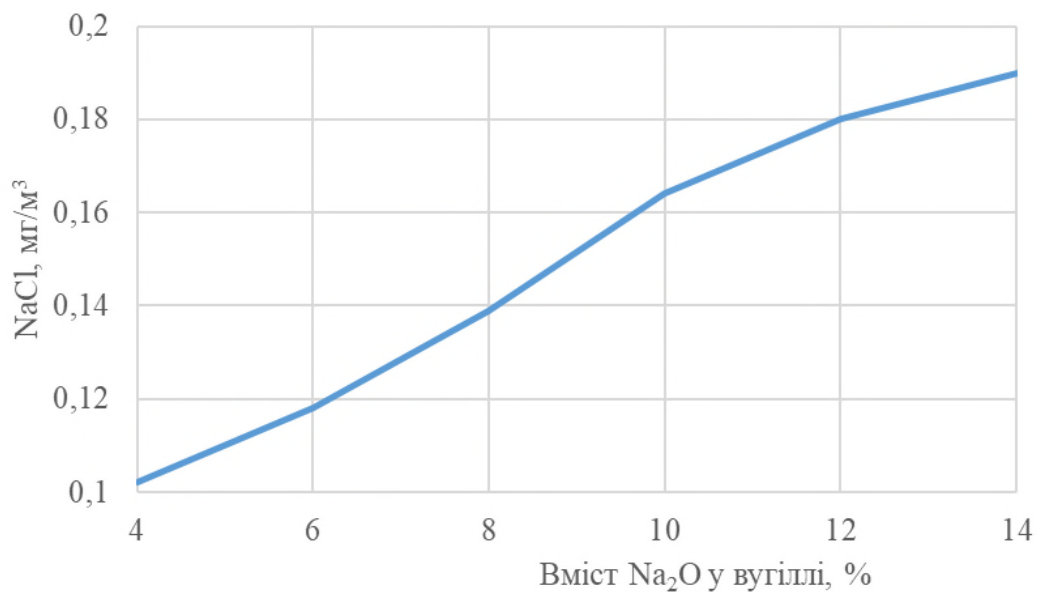


Рисунок 3.7 – Залежність концентрації  $\text{NaCl}$  у продуктах газифікації від вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі

Зростання концентрації  $\text{HCl}$  показує, що зі збільшенням вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  інтенсифікується не лише хлоридизація лужних металів, а й загалом підвищується винос хлору в газову фазу. Тобто частина хлору залишається у формі хлороводню, а частина зв'язується з  $\text{Na}$  і  $\text{K}$  з утворенням відповідних хлоридів. Такий розподіл є характерною ознакою складної багатокомпонентної рівноваги між мінеральною частиною палива, твердими залишками та газовою фазою.

Якщо для  $\text{HCl}$  і  $\text{NaCl}$  приріст є відносно помірним, то для  $\text{KCl}$  він має значно більш виражений характер. Це може свідчити про високу чутливість калієвмісних мінеральних форм до зміни сольового середовища за зростання

вмісту натрію. У термодинамічному аспекті такий результат доцільно інтерпретувати як ознаку посилення леткості калію в присутності хлору та зміни умов рівноважного існування калієвих сполук.

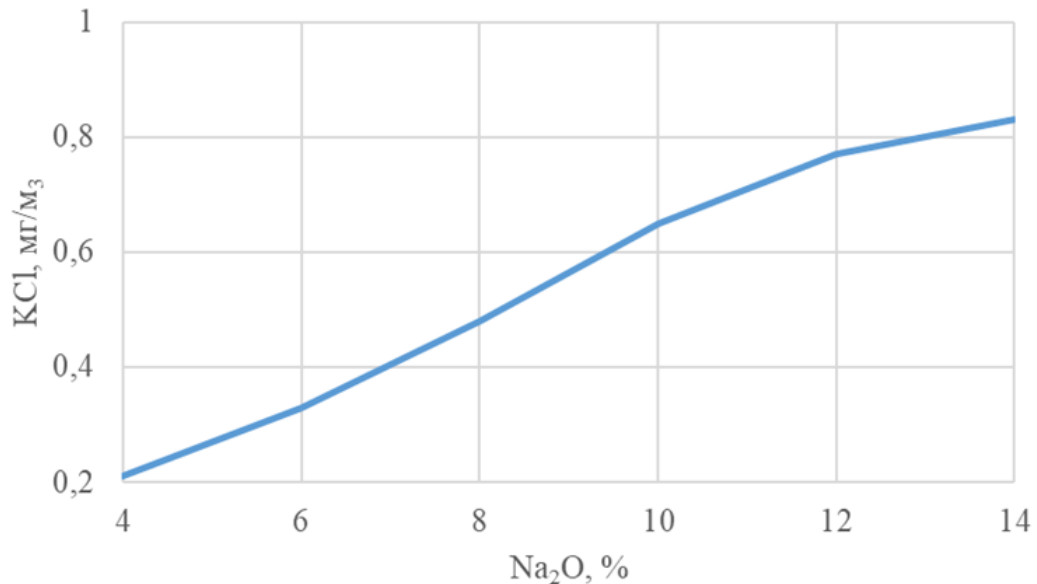


Рисунок 3.8 - Залежність концентрації KCl у продуктах газифікації від вмісту Na<sub>2</sub>O у вугіллі

Встановлено, що в процесі газифікації відбувається перерозподіл летких компонентів і хлору, що знаходяться у складі лужного вугілля, між продуктами газифікації. У результаті в генераторний газ переходить у газову фазу 54-71 % натрію й 61-69% хлору, що містяться у вихідному вугіллі. В якості системи очищення генераторного газу можна рекомендувати таку схему очищення: охолодження газу в охолоджувачі генераторного газу трубчастого типу (де залишається 36-67 % натрію й до 42% хлору), проходження газом фільтра механічного очищення, де газ очищується від твердих часток, після чого фільтр хімічного очищення, де відбувається очищення від домішок летких лужних сполук, хлору, з'єднань сірки. У результаті залишковий вміст Na<sub>2</sub>O у газі знижується до 0,005 г/м<sup>3</sup>, що відповідає вимогам енергетики.

Як показано раніше, зі збільшенням вмісту Na<sub>2</sub>O і відповідно зі

збільшенням  $Cl$  спостерігається зміна складу генераторного газу, яка проявляється у зростанні частки горючих компонентів  $CO+H_2$  та зменшенні вмісту  $CO_2+H_2O$ . При цьому, як показали дослідження,  $Na_2O$  виконує каталітичну дію, а  $Cl$  доцільно розглядати не як самостійний каталізатор газифікації, а як компонент мінеральної частини вугілля, що впливає на розподіл хімічних форм елементів в процесі газифікації.

Але треба зауважити, що підвищений вміст  $Na_2O$  у лужному вугіллі слід розглядати не лише як позитивний фактор, що впливає на склад генераторного газу, а й як показник зростання ризику переходу хлору та лужних елементів у газову фазу. Це є важливим з точки зору прогнозування корозійної активності газового середовища, можливого утворення відкладень, а також вибору рішень для подальшого очищення газу від  $HCl$  та летких лужних хлоридів.

Відомо, що хлор у вугіллі може перебувати як у складі мінеральних солей, зокрема  $NaCl$ ,  $KCl$  і  $CaCl_2$ , так і в органічно зв'язаній формі. У процесі термохімічної переробки вугілля він переходить у газову фазу у вигляді  $HCl$  та хлоридів лужних металів, що підвищує агресивність газового середовища. Особливу небезпеку це становить для поверхонь нагріву, оскільки хлорвмісні сполуки інтенсифікують високотемпературну корозію, зокрема в інтервалі  $350-550$  °C, та можуть утворювати агресивні конденсовані фази, які в присутності сірковмісних компонентів формують сульфо-хлоридні розплави з високою руйнівною здатністю щодо металу. Хоча вплив хлору на температуру плавлення золи зазвичай є менш вираженим, ніж вплив лужних оксидів, його присутність істотно підвищує корозійність середовища та нестабільність фазового складу зольних відкладень.

### 3.2 Дослідження впливу добавки $Fe$ на температурні та енергетичні параметри процесу газифікації

Багато видів вугілля містять малі кількості металевих елементів і мінеральних включень, які за умов газифікації можуть брати участь в окисно-

відновних реакціях або змінювати склад газової фази. Підвищений вміст заліза у вугіллі зазвичай зумовлений зростанням частки залізовмісних мінералів, насамперед піриту, сидериту та залізовмісних глинистих фаз. Додатковою причиною підвищення вмісту Fe може бути засмічення вугілля мінеральною домішкою вмісних порід. Цілеспрямоване введення неорганічних добавок може розглядатися як один із можливих підходів до активації вугілля поряд із механічними або хімічними методами активації. У цьому контексті додавання заліза розглядається як композиційна або мінерал-обумовлена форма активації, за якої невеликий неорганічний компонент навмисно вводиться до паливної матриці перед газифікацією.

Для оцінки можливого впливу добавки заліза було виконано дослідження для кисневої газифікації з введенням Fe у кількостях 0,02 та 0,04 кг на 1 кг палива за незмінного базового складу вугілля. Кисень було обрано з метою ізоляції прямого термодинамічного впливу добавки без розбавлення або маскування ефектів азотом. Криві температури для всіх трьох складів наведено на рисунку 3.9.

У повному масштабі криві практично збігаються, і жодного помітного зсуву не спостерігається ані в області малих значень  $\alpha$ , ані в області високих значень коефіцієнта витрати окисника. Для більш наочного відображення цього ефекту на вставці до рисунка 3.9 подано збільшений фрагмент діапазону коефіцієнта витрати окисника 0,3-0,4. Навіть у цьому чутливому інтервалі відмінності між кривими не перевищують приблизно 6–12 K, що відповідає менш ніж 1,5 % від рівня температури.

Такі мінімальні відхилення свідчать про те, що введення заліза не призводить до суттєвої зміни глобального теплового балансу системи. Така поведінка є очікуваною. За рівноважних умов температура визначається насамперед тепловим ефектом окиснення вуглецю та розподілом між CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> і H<sub>2</sub>O. Кількість Fe, введена в цих дослідженнях, є надто малою, щоб змінити домінувальні окисно-відновні шляхи або сформувати альтернативний сильно екзотермічний чи ендотермічний реакційний канал. Унаслідок цього

температурний профіль як функція а зберігає свою початкову форму, включно з чітко вираженою перехідною областю, ідентифікованою раніше для базового вугілля.

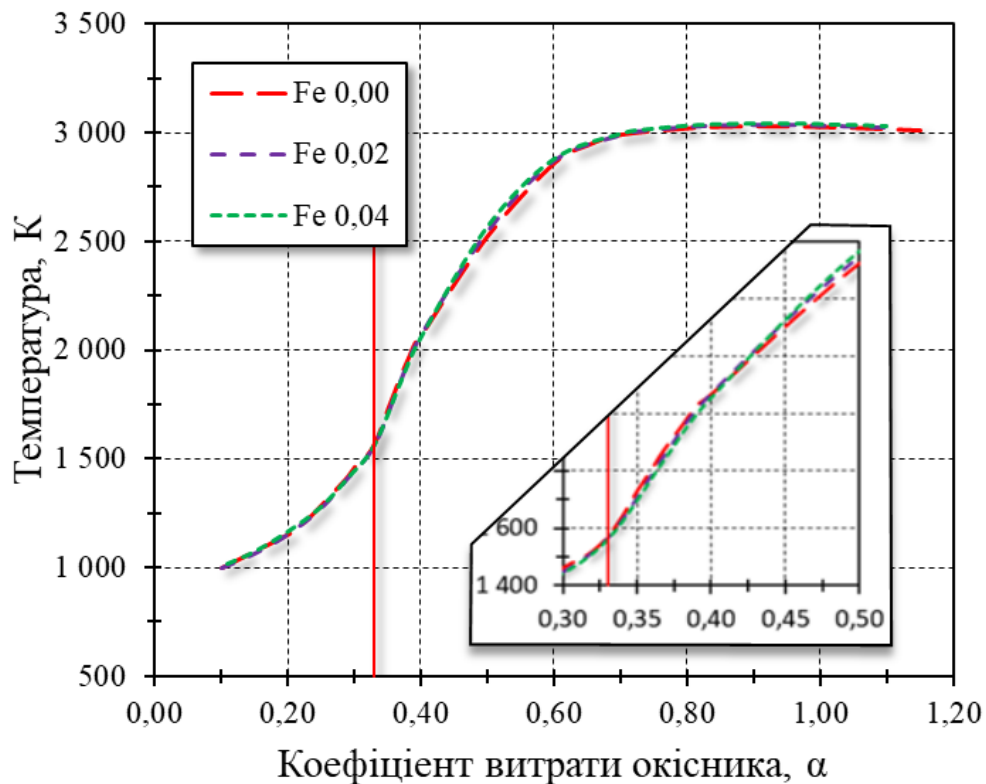


Рисунок 3.9 - Вплив вмісту Fe у вугіллі на формування температурного рівня газифікації при різних значеннях коефіцієнта витрати окисника

Значення інтегрального енергетичного показника процесу газифікації з додаванням Fe при різних значеннях коефіцієнта витрати окисника наведено на рисунку 3.10.

На відміну від температури, інтегральний енергетичний показник процесу газифікації демонструє помітну чутливість до присутності Fe, хоча в абсолютному вираженні цей ефект залишається помірним. Загальна форма кривих зберігається, а саме швидке зростання за малих значень коефіцієнта витрати окисника, різко виражений максимум поблизу значень коефіцієнта витрати окисника 0,3- 0,32 та монотонне зниження за подальшого збільшення подачі окисника.

Водночас криві з додаванням Fe дещо зміщуються вгору на низхідній гілці та демонструють незначне згладжування області максимуму. Ці відмінності стають більш наочними на збільшеному фрагменті, поданому на рисунку 3.11.

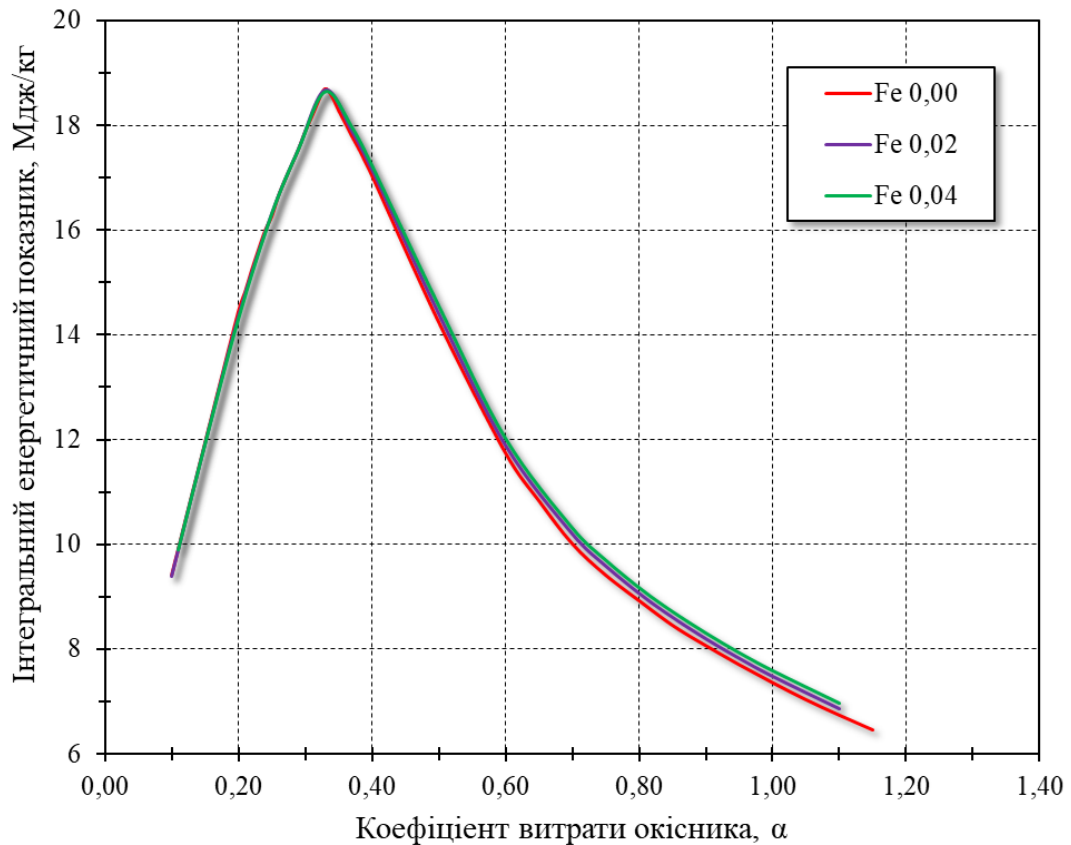


Рисунок 3.10 - Вплив вмісту Fe у вугіллі на значення інтегрального енергетичного показника процесу газифікації при різних значеннях коефіцієнта витрати окисника

Спостережувана поведінка узгоджується з положеннями рівноважної хімії. Хоча добавки не змінюють глобального теплового балансу системи, вони впливають на розподіл продуктів реакцій в окисно-відновній системі. Залізо бере участь у переходах ( $Fe \leftrightarrow FeO \leftrightarrow Fe_3O_4$ ), що призводить до незначної модифікації кисневого балансу та зсуву рівноваги між  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  і  $H_2O$ . У результаті частка відновних компонентів у генераторному газі незначно зростає за проміжних і високих значень коефіцієнта витрати окисника, де

склад газу є особливо чутливим до малих змін елементної доступності кисню. Це зумовлює систематичне підвищення значення інтегрального енергетичного показнику процесу газифікації для обох рівнів додавання Fe, особливо на низхідній гілці кривої, де в базовому випадку відновний потенціал зменшується найшвидше.

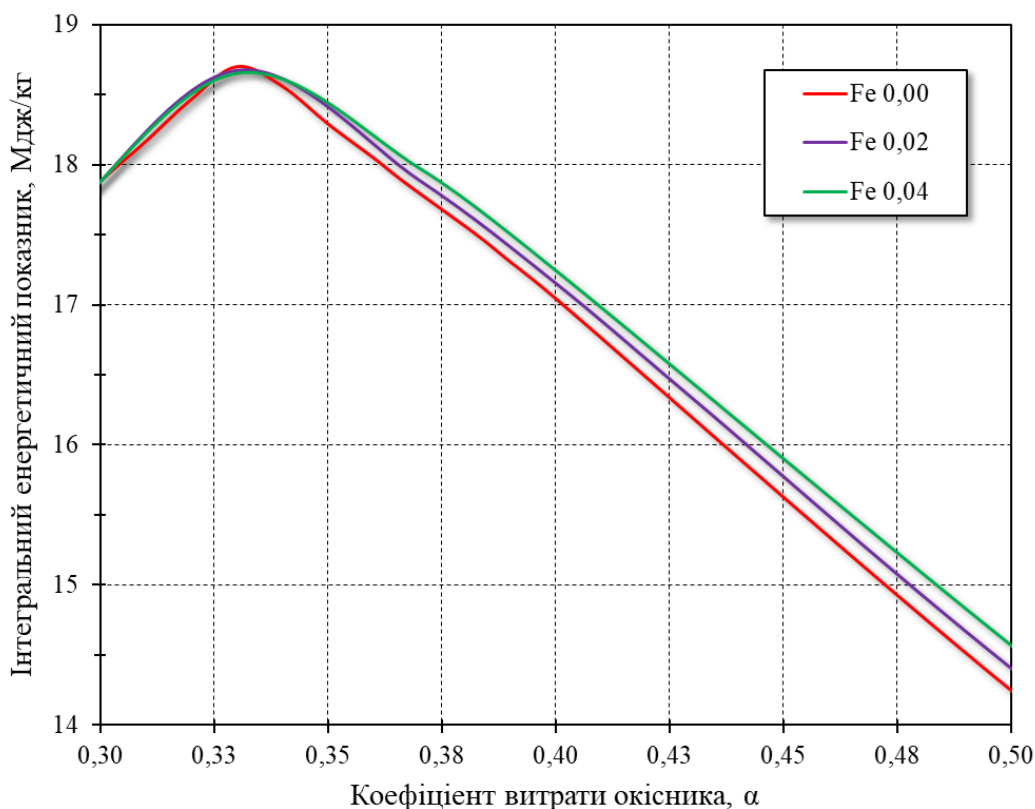


Рисунок 3.11 – Збільшений фрагмент впливу вмісту Fe у вугіллі на значення інтегрального енергетичного показника процесу газифікації

В області максимуму додавання Fe призводить до розширення максимуму та зменшення його різкості. Спостережуване згладжування піка значення інтегрального енергетичного показника процесу газифікації відображає термодинамічний буферний ефект, пов'язаний з окисно-відновними рівновагами заліза, а не будь-яку кінетичну стабілізацію. Додаток змінює рівноважний розподіл між CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>O, не впливаючи при

цьому на глобальний тепловий режим або положення енергетичного оптимуму. Іншими словами, добавка стабілізує перехід між відновним та окисним режимами, фактично знижуючи чутливість системи до інкрементних змін коефіцієнта витрати окисника. Хоча величина цього ефекту є помірною, його напрям є узгодженим для обох рівнів добавки та відповідає очікуваній ролі заліза як буферного компонента в реакціях перенесення кисню.

З практичної точки зору отримані результати показують, що мінералобумовлена активація може впливати на термодинамічні характеристики газифікації вугілля навіть за малих концентрацій добавок. Хоча за рівноважних припущень абсолютне зростання енергетичного виходу є обмеженим, наявність такого ефекту підтверджує ширшу концепцію, згідно з якою цілеспрямована модифікація мінеральної матриці може розглядатися як один із підходів до активації. Добавка не змінює оптимальне значення коефіцієнта витрати окисника або загальну структуру термодинамічного балансу, проте дещо підвищує значення інтегрального енергетичного показника процесу газифікації у тих областях, де базове паливо стає більш чутливим до окиснення.

### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Встановлено, що підвищення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі зумовлює монотонне зниження температури газифікації як за повітряного, так і за кисневого дуття. У дослідженому діапазоні складу для повітряної газифікації сумарне зниження температури становить близько 100 К, а для кисневої 200 - 250 К. Це свідчить про суттєву роль натрійвмісної мінеральної складової у формуванні термохімічних умов процесу та підтверджує доцільність урахування вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  як одного з параметрів керування температурним режимом газифікації.

2. Для повітряної газифікації встановлено найбільш виражений позитивний вплив  $\text{Na}_2\text{O}$  на склад генераторного газу. За збільшення вмісту

$\text{Na}_2\text{O}$  від 2 до 16 % сумарний вміст  $\text{CO}+\text{H}_2$  зростає майже на 40 %, тоді як вміст  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$  зменшується приблизно на 16 %. Отримана закономірність відображає зміщення рівноважного складу генераторного газу в бік більш відновленого стану та підвищення його енергетичної цінності. Для кисневої газифікації також встановлено зростання частки  $\text{CO}+\text{H}_2$  і зменшення  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$  зі збільшенням вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$ , однак вплив є значно меншим, що зумовлено тим, що за кисневого дуття газова фаза вже на вихідному рівні перебуває поблизу стану насичення за відновлювальними компонентами, тому подальше підвищення  $\text{Na}_2\text{O}$  забезпечує лише додаткове зміщення складу в бік максимально відновленого стану.

3. Одержані результати дають підстави розглядати  $\text{Na}_2\text{O}$  як важливий фактор інтенсифікації газифікаційних перетворень, особливо за повітряної газифікації, де його вплив на співвідношення між відновлювальними та більш окисненими компонентами проявляється найвиразніше. У цьому випадку натрійвмісна мінеральна складова сприяє формуванню генераторного газу з вищим відновлювальним потенціалом і кращими енергетичними характеристиками, що є суттєвим для досягнення енергетичного оптимуму процесу.

4. Встановлено, що зі збільшенням вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі монотонно зростають концентрації  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$  і  $\text{KCl}$  у продуктах газифікації. Це свідчить про посилення переходу хлору та лужних елементів у газову фазу і підтверджує, що підвищення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  супроводжується перебудовою натрієво-калієво-хлоридного мінерального комплексу палива. Найбільш чутливою до зміни вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  виявилася концентрація  $\text{KCl}$ , що вказує на високу схильність калію до утворення летких хлоридних форм у досліджених умовах.

5. Для умов газифікації хлор доцільно розглядати як компонент сольового комплексу мінеральної частини солоного вугілля, що визначає форми перебування  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  і самого  $\text{Cl}$  у газовій фазі та впливає на розподіл хімічних форм елементів у системі. Його технологічне значення проявляється

через утворення HCl і летких хлоридів лужних металів, підвищення корозійної активності газового середовища, зростання схильності до утворення відкладень та ускладнення умов очищення генераторного газу.

6. Встановлено, що в процесі газифікації солоних вугілля в генераторний газ переходить 54–71 % натрію і 61–69 % хлору, що містяться у вихідному паливі. Це обґрунтовує необхідність розглядати систему очищення генераторного газу як обов'язковий елемент технологічної схеми при енергетичному використанні такого палива. Доцільним є застосування багатоступеневого очищення, спрямованого на вилучення твердих часток, летких лужних сполук, хлору та сірковмісних домішок до рівня, прийнятного для енергетичних установок.

7. Дослідження впливу добавки Fe показало, що введення заліза в кількостях 0,02 і 0,04 кг/кг не спричиняє істотної зміни температури газифікації та не зміщує положення температурного оптимуму процесу. Разом з тим добавка Fe забезпечує помірне підвищення значення інтегрального енергетичного показника процесу газифікації та згладжування максимуму відповідної залежності від коефіцієнта витрати окисника.

Основні положення розділу 3 опубліковано в [119, 124].

## РОЗДІЛ 4

### ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ФОРМУВАННЯ ГЕНЕРАТОРНОГО ГАЗУ ПРИ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ

Дослідження процесу газифікації проводилися для високозольного вугілля з підвищеним вмістом сірки. При дослідженні процесу утворення сірко- та азотовмісних компонентів у генераторному газі при газифікації вугілля зі складу золи були виключені елементи, які істотно не впливають на компонентний склад генераторного газу, переходячи в газоподібний і конденсований стан, не пов'язуючи сірку і азот і не вступаючи у взаємодію з іншими речовинами.

#### 4.1 Дослідження впливу коефіцієнта витрати окисника на формування сірковмісних та азотовмісних компонентів генераторного газу

Результати дослідження впливу коефіцієнта витрати окисника на формування сірковмісних компонентів генераторного газу при повітряній газифікації наведено на рисунку 4.1.

Залежності вмісту сірковмісних компонентів генераторного газу від коефіцієнта витрати окисника свідчать про немонотонний характер їх формування, що визначається зміною окислювально-відновних умов процесу газифікації.

В області малих значень коефіцієнта витрати окисника до 0,3 формуються виражено відновні умови, за яких домінує утворення максимального значення  $\text{SiS}$ , що вказує на інтенсивне зв'язування сірки з кремнієм у відновному середовищі, що характерно для початкової стадії газифікації з обмеженим надходженням окисника.

При подальшому зростанні коефіцієнта витрати окисника до 0,35 концентрація  $\text{H}_2\text{S}$  різко зростає та досягає максимуму приблизно при 0,35, що свідчить про перехід до області, де сірка переважно перебуває у газовій фазі у

вигляді відновних летких сполук. У цьому ж інтервалі спостерігається зростання концентрацій SH та S<sub>2</sub>, що підтверджує інтенсивний перерозподіл між різними відновними формами сірки.

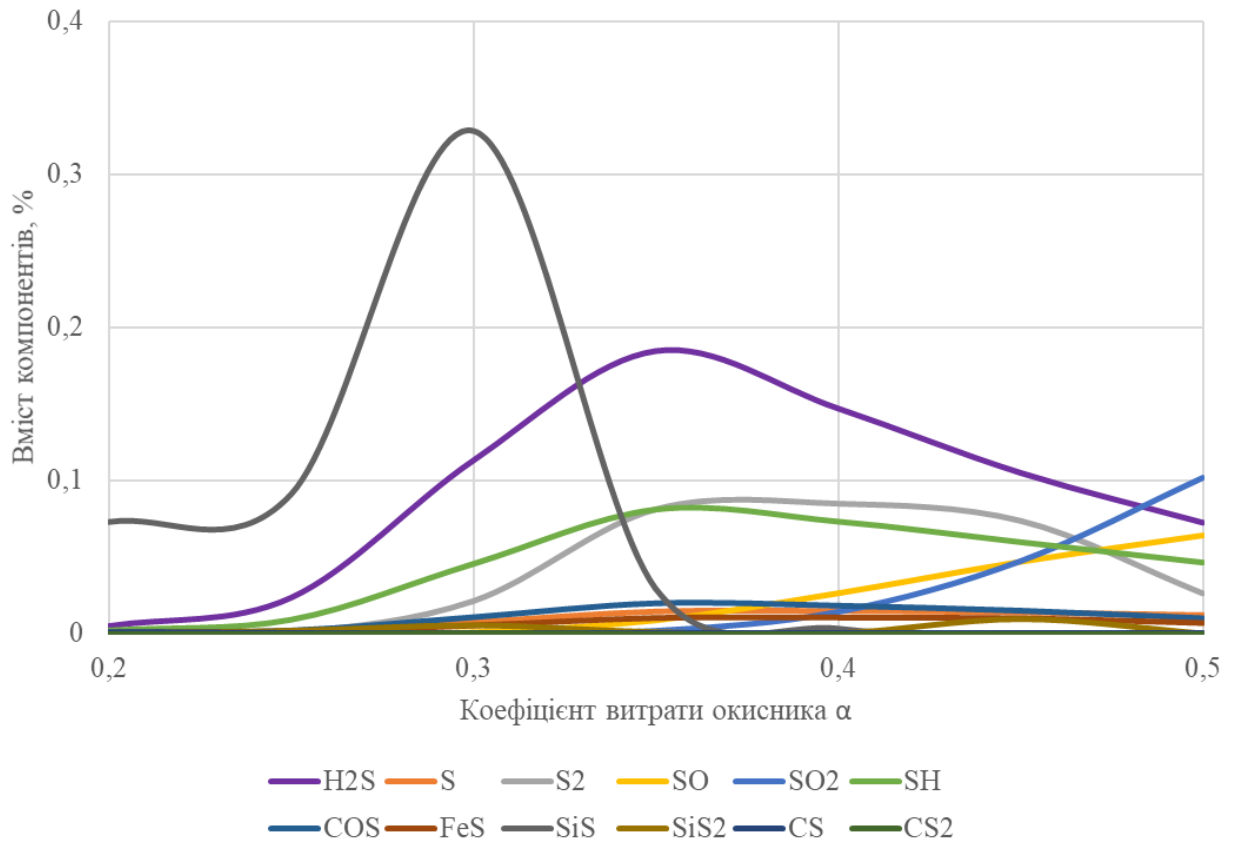
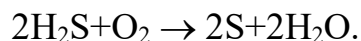
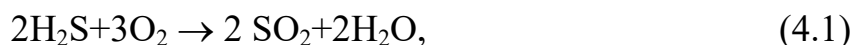


Рисунок 4.1 - Формування сірководневих компонентів генераторного газу залежно від коефіцієнта витрати окисника при повітряній газифікації

Найбільш важливою областю є значення коефіцієнта витрати окисника 0,3-0,35, яка характеризується різким зниженням вмісту SiS та одночасним зростанням газофазних компонентів. Це вказує на межу переходу від зв'язаної (твердофазної або малолеткої) форми сірки до летких відновних сполук, що має принципове значення для формування складу генераторного газу.

При подальшому збільшенні коефіцієнта витрати окисника відбувається поступове зниження концентрації H<sub>2</sub>S та одночасне зростання вмісту SO<sub>2</sub> і SO, що свідчить про посилення окислювального характеру середовища та зумовлено перебігом реакцій:



Концентрація  $\text{SO}_2$  монотонно зростає і досягає максимального значення при коефіцієнті витрати окисника 0,5, що вказує на його стабілізацію як основної форми зв'язування сірки за надлишкового окисника.

Проміжні компоненти ( $\text{COS}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{S}_2$ ) демонструють наявність локальних максимумів у діапазоні коефіцієнта витрати окисника 0,33-0,38, що відповідає перехідній області між відновним та окислювальним режимами. Саме в цій області спостерігається найбільш інтенсивний перерозподіл сірки між різними формами існування.

Тобто, як видно з отриманих результатів дослідження, з точки зору формування сірковмісних компонентів існує три характерні режими газифікації: коефіцієнт витрати окисника до 0,3, що відповідає відновному режиму із переважанням зв'язаних та малолетких форм ( $\text{SiS}$ ); коефіцієнт витрати окисника 0,3- 0,35, що відповідає перехідній області із максимальним утворенням  $\text{H}_2\text{S}$  та інтенсивною перебудовою форм сірки; коефіцієнт витрати окисника більше 0,35, що відповідає окислювальному режим з домінуванням  $\text{SO}_2$  та  $\text{SO}$ .

Для встановлення межі розподілу між відновними та окислювальними формами сірки в процесі газифікації будемо використовувати інтегральний показник  $\lg[(\text{H}_2\text{S}+\text{COS}+\text{SH})/(\text{SO}_2+\text{SO})]$ . Графік залежності  $\lg[(\text{H}_2\text{S}+\text{COS}+\text{SH})/(\text{SO}_2+\text{SO})]$  від коефіцієнта витрати окисника наведено на рисунку 4.2.

Отримана залежність має монотонний спадний характер у всьому досліджуваному діапазоні коефіцієнта витрати окисника, що свідчить про послідовне зміщення окислювально-відновної рівноваги системи в бік окислювальних процесів зі збільшенням витрати окисника. При малих значеннях коефіцієнта витрати окисника до 0,3 значення логарифмічного

показника є високими, що відповідає різко вираженому відновному режиму та домінуванню  $H_2S$ ,  $COS$  і  $SH$  у складі генераторного газу.

У діапазоні коефіцієнта витрати окисника 0,3 - 0,45 спостерігається найбільш інтенсивне зниження показника, що відображає суттєву перебудову процесу та перехід до умов, у яких значення окислювальних компонентів ( $SO_2$ ,  $SO$ ) швидко зростає та спостерігається наближення до області рівноваги між відновними та окислювальними формами сірки.

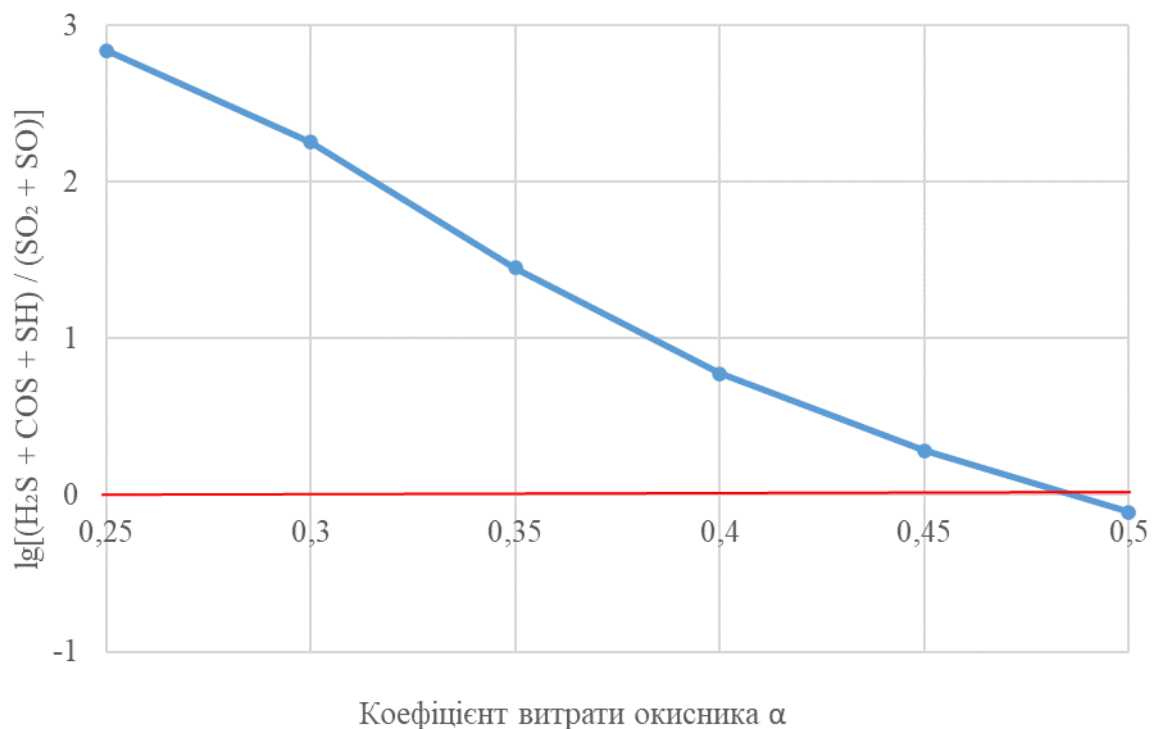


Рисунок 4.2 - Залежність  $lg[(H_2S + COS + SH)/(SO_2 + SO)]$  від коефіцієнта витрати окисника при повітряній газифікації вугілля

Перетин графіком рівня  $lg = 0$  при коефіцієнті витрати окисника 0,48 відповідає умовам, за яких  $(H_2S + COS + SH)$  дорівнює  $(SO_2 + SO)$ , тобто реалізується межа зміни домінуючих форм зв'язування сірки. Подальше збільшення коефіцієнта витрати окисника призводить до переходу в окислювальний режим, у якому переважають  $SO_2$  та  $SO$ .

Результати дослідження впливу коефіцієнта витрати окисника на формування азотовмісних компонентів генераторного газу при повітряній

газифікації наведено на рисунку 4.3.

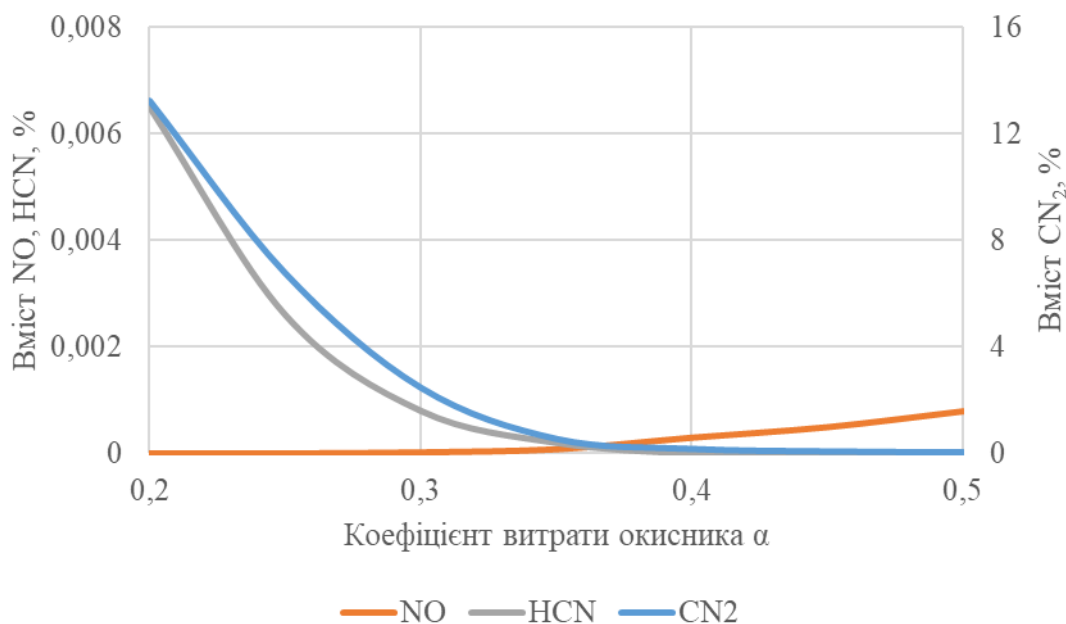


Рисунок 4.3 - Формування азотовмісних компонентів генераторного газу залежно від коефіцієнта витрати окисника при повітряній газифікації

Як видно з отриманих даних, в області малих значень коефіцієнта витрати окисника до 0,3 спостерігається домінування відновних форм азоту, насамперед CN<sub>2</sub> та HCN, що відповідає умовам вираженого відновного середовища, за яких азот переважно зв'язується у вигляді молекулярних та ціановмісних сполук.

Зі збільшенням коефіцієнта витрати окисника відбувається різке зниження концентрацій CN<sub>2</sub> та HCN. При значеннях коефіцієнта витрати окисника близько 0,3–0,35 їх вміст зменшується майже до нуля, що свідчить про високу чутливість цих компонентів до зміни окислювально-відновного стану системи. Така поведінка вказує на їх нестійкість у більш окислювальних умовах та перехід до інших форм зв'язування азоту. У той же час концентрація NO у низькотемпературній (відновній) області практично відсутня, що підтверджує обмеженість його утворення за дефіциту окисника. Починаючи зі значень коефіцієнта витрати окисника 0,35–0,4 спостерігається поява та

подальше зростання концентрації NO, що свідчить про активацію механізмів окиснення азоту при переході до більш окислювальних умов.

Вперше дослідженнями встановлено, що коефіцієнт витрати окисника визначає узгоджену зміну форм зв'язування як сірки, так і азоту, причому перехід від відновних до окислювальних форм реалізується в одному й тому самому діапазоні значень, який дорівнює 0,3–0,35.

Характер залежностей формування сірко- та азотовмісних компонентів генераторного газу від значення коефіцієнта витрати окисника має аналогічний характер для інших видів окисника. Причому значення коефіцієнта витрати окисника, при яких спостерігаються екстремуми вмісту компонентів у генераторному газі, збігаються, змінюється тільки вміст компонентів у генераторному газі.

#### 4.2 Дослідження впливу температури на формування сірковмісних та азотовмісних компонентів генераторного газу

Дані, отримані при дослідженні впливу температури в реакторі в діапазоні температур 1473–2473 К на утворення сірковмісних компонентів при повітряній газифікації, представлені у вигляді графічних залежностей на рисунку 4.4.

Під час досліджень відзначено, що при температурах 1100–1250 К можливе зв'язування сірки компонентами золи з утворенням сульфіду кальцію CaS. Зола, що містить сульфід кальцію CaS, не можна вивозити на золівдали або відправляти споживачеві, тому що у вологому середовищі з CaS утворюватиметься сірководень, що може викликати вторинне забруднення навколишнього середовища. При високотемпературній газифікації утворення CaS у конденсованій фазі немає.

В області температур 1473–1773 К домінуючою формою зв'язування сірки є  $H_2S$ , що відповідає відновним умовам газифікації, за яких сірка переважно переходить у газову фазу у вигляді сірководню.

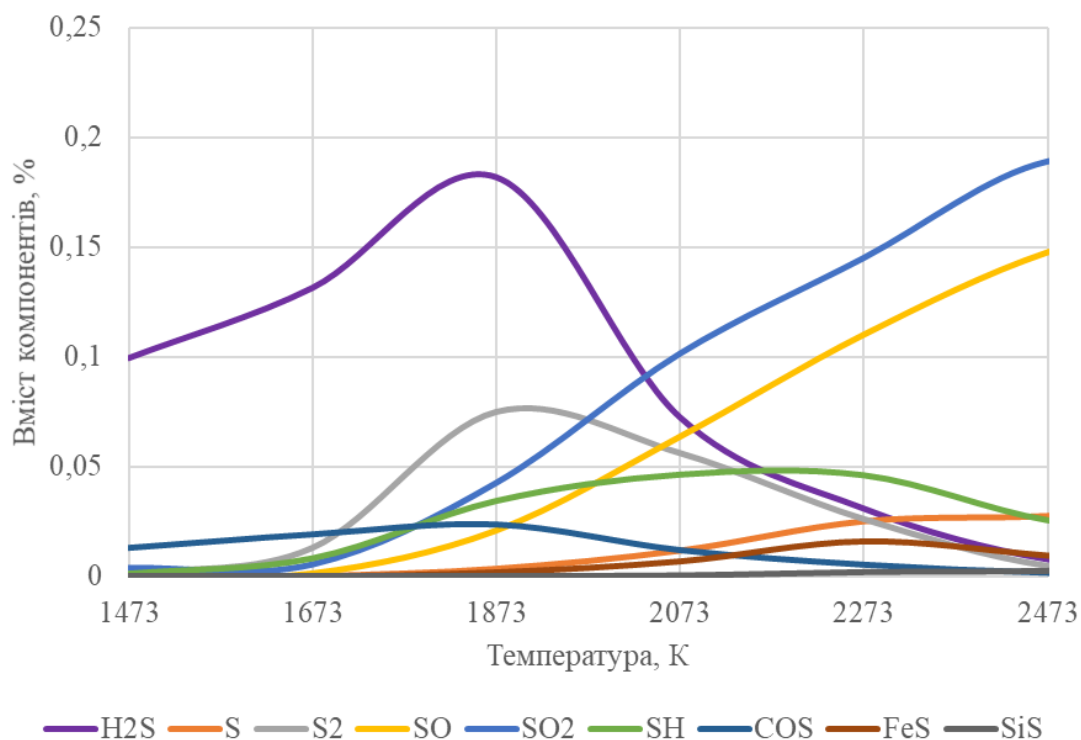


Рисунок 4.4 – Формування сірковмісних компонентів генераторного газу залежно від температури процесу повітряної газифікації

В області температур 1473–1773 К домінуючою формою зв'язування сірки є  $\text{H}_2\text{S}$ , що відповідає відновним умовам газифікації, за яких сірка переважно переходить у газову фазу у вигляді сірководню. Подальше підвищення температури призводить до різкого зниження вмісту  $\text{H}_2\text{S}$  і одночасного зростання концентрацій  $\text{SO}_2$  та  $\text{SO}$ , що свідчить про перехід до більш окислювального режиму. Концентрація  $\text{SO}_2$  монотонно зростає в усьому досліджуваному діапазоні температур, що вказує на його стабілізацію як домінуючої форми сірки за високотемпературних умов.

Компоненти проміжного характеру демонструють локальні екстремуми, зокрема,  $\text{S}_2$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{COS}$  досягають максимуму при певних температурах, що відповідає перехідній області між відновними та окислювальними умовами. Твердофазні або малолеткі сполуки ( $\text{FeS}$ ,  $\text{SiS}$ ) характеризуються незначними концентраціями, однак їх поява в окремих температурних інтервалах вказує на

можливість зв'язування сірки в конденсованій фазі, що має значення для оцінки шлакоутворення та втрат сірки.

Інтегральний показник  $\lg[(\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{SH}) / (\text{SO}_2 + \text{SO})]$  розподілу форм сірки залежно від температури наведено на рисунку 4.5.

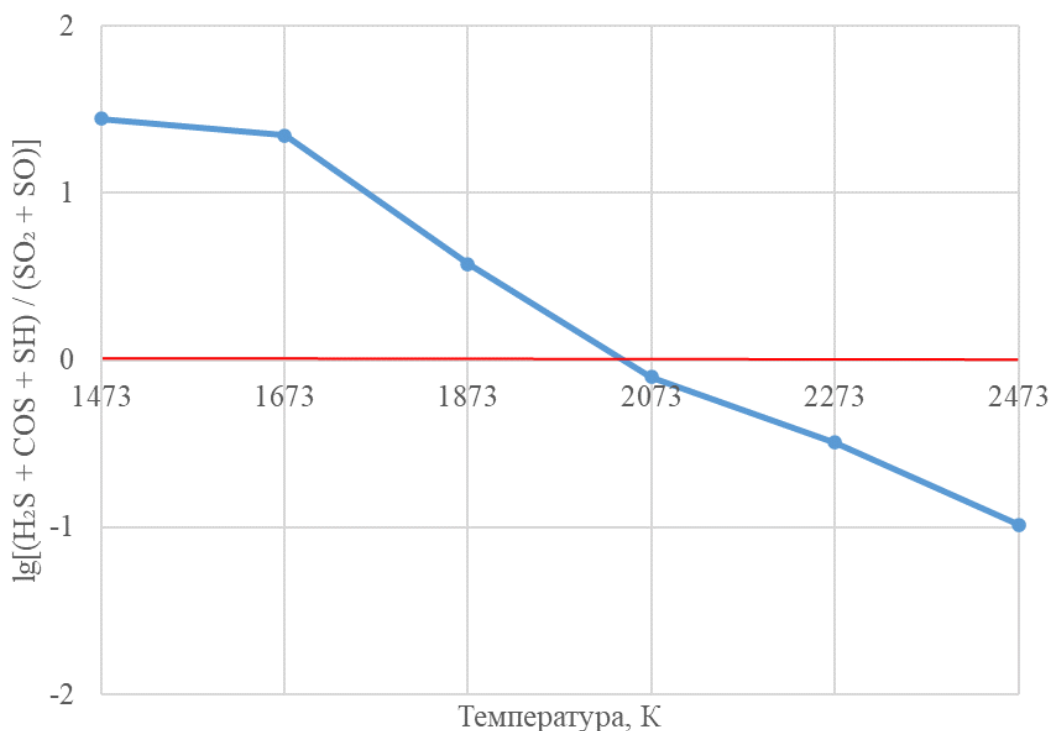


Рисунок 4.5 - Залежність  $\lg[(\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{SH}) / (\text{SO}_2 + \text{SO})]$  від температури при повітряній газифікації вугілля

Отримана залежність має чітко виражений спадний характер, що свідчить про послідовне зміщення окислювально-відновної рівноваги системи в бік окислювальних процесів зі зростанням температури. У більш низькотемпературній області (1473–1673 К) значення логарифмічного показника є додатними, що відповідає домінуванню відновних форм сірки ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{SH}$ ) у складі генераторного газу.

У діапазоні температур 1873–2073 К спостерігається найбільш інтенсивне зниження показника, що відображає перехідну область, у якій відбувається зміна домінуючих форм сірки.

Перетин залежності з рівнем  $\lg = 0$  при температурі близько 2000 К відповідає умовам рівності сумарного вмісту відновних та окислювальних форм, тобто є термодинамічною межею переходу між режимами. При подальшому зростанні температури значення показника стає від'ємним, що свідчить вже про стійке домінування окислювальних форм сірки ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}$ ).

Наведений на рисунку 4.6 графік залежності  $\lg[(\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{SH}) / (\text{SO}_2 + \text{SO})]$  від коефіцієнта витрати окисника при різних температурах відображає узгоджений вплив коефіцієнта витрати окисника як керуючого параметра на співвідношення відновних та окислювальних форм зв'язування сірки в генераторному газі.

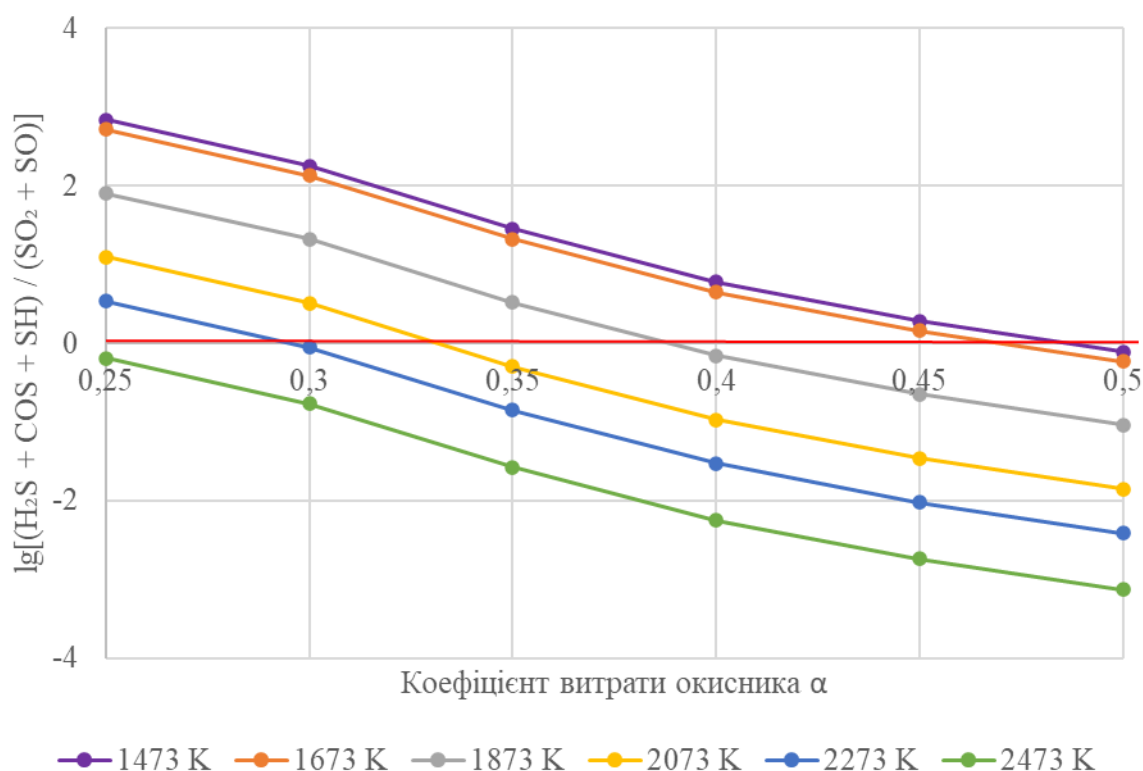


Рисунок 4.6 – Режимна карта утворення сірковмісних компонентів при газифікації вугілля

Для всіх досліджуваних температур залежність має монотонний спадний характер, що свідчить про систематичне зміщення окислювально-відновної рівноваги в бік окислювальних процесів зі збільшенням коефіцієнта витрати

окисника, що показує визначальну роль коефіцієнта витрати окисника у формуванні хімічного стану сірки.

При малих значеннях коефіцієнта витрати окисника до 0,3 значення показника є додатними для всіх температур, що відповідає домінуванню відновних форм сірки. При цьому зростання температури призводить до зниження рівня кривих, що свідчить про ослаблення відновного характеру середовища.

У діапазоні значень коефіцієнта витрати окисника 0,3-0,4 спостерігається найбільш інтенсивна зміна показника, саме в цьому інтервалі відбувається перехід від відновного до перехідного режиму, причому положення цієї області залежить від температури.

Перетин кожною з кривих рівня, за якого показник дорівнює нулю, визначає значення коефіцієнта витрати окисника, при якому відбувається зміна домінуючих форм сірки. Як встановлено з досліджень, зі зростанням температури це граничне значення коефіцієнта витрати окисника зміщується в область менших значень, що свідчить про зростання окислювального потенціалу системи при підвищенні температури.

При збільшенні коефіцієнта витрати окисника для всіх температур значення показника стають від'ємними, що відповідає стійкому домінуванню окислювальних форм сірки. У цій області вплив температури проявляється у подальшому посиленні окислювального характеру.

Дані, отримані при дослідженні впливу температури в реакторі в діапазоні температур 1473-2473 К на вихід азотовмісних компонентів при повітряній газифікації, представлені у вигляді графічних залежностей на рисунку 4.7.

Представлені температурні залежності показують, що в області температур 1273–1473 К склад газової фази визначається переважно продуктами неповного розкладу азотовмісних структур палива. За цих умов спостерігається підвищений вміст радикалу  $\text{CN}_2$ ,  $\text{HN}_3$  та  $\text{HCN}$ , що вказує на збереження азоту у вигляді відносно стабільних проміжних сполук,

характерних для відновного середовища. При подальшому підвищенні температури HCN та  $\text{HN}_3$  не утворюються, а вміст  $\text{CN}_2$  різко зменшується, що свідчить про інтенсифікацію термохімічних перетворень і руйнування проміжних форм азоту.

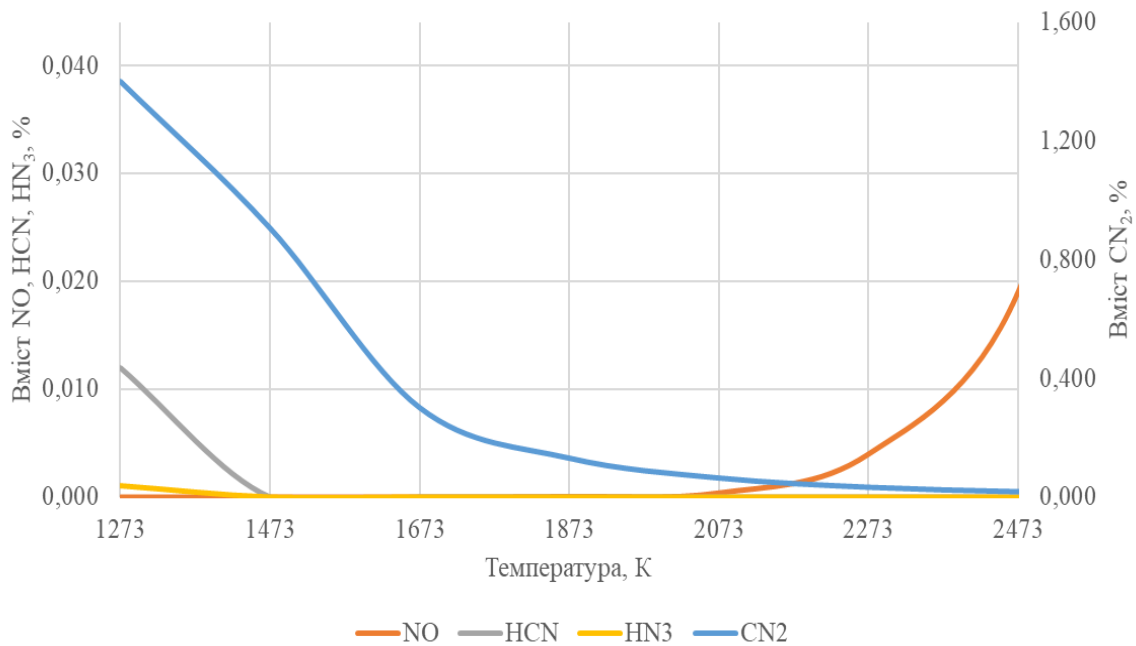


Рисунок 4.7 – Формування азотовмісних компонентів генераторного газу залежно від температури процесу повітряної газифікації

У діапазоні температур 1800–2100 К характерні мінімальні концентрації всіх розглянутих азотовмісних сполук, що відповідає умовам, коли швидкість утворення нових форм азоту та швидкість їх подальшого перетворення є зрівноваженими, що призводить до відсутності вираженого домінування окремих компонентів. При подальшому підвищенні температури починається інтенсивне утворення NO, тобто спостерігається окислювальний механізм перетворення азоту.

Характер залежностей формування сірко- та азотовмісних компонентів генераторного газу від значення температури має аналогічний характер для інших видів окисника.

### 4.3 Дослідження впливу вмісту кисню в окиснику на формування сірковмісних та азотовмісних компонентів генераторного газу

Результати досліджень впливу вмісту кисню в окиснику на утворення сірковмісних компонентів наведено на рисунку 4.8.

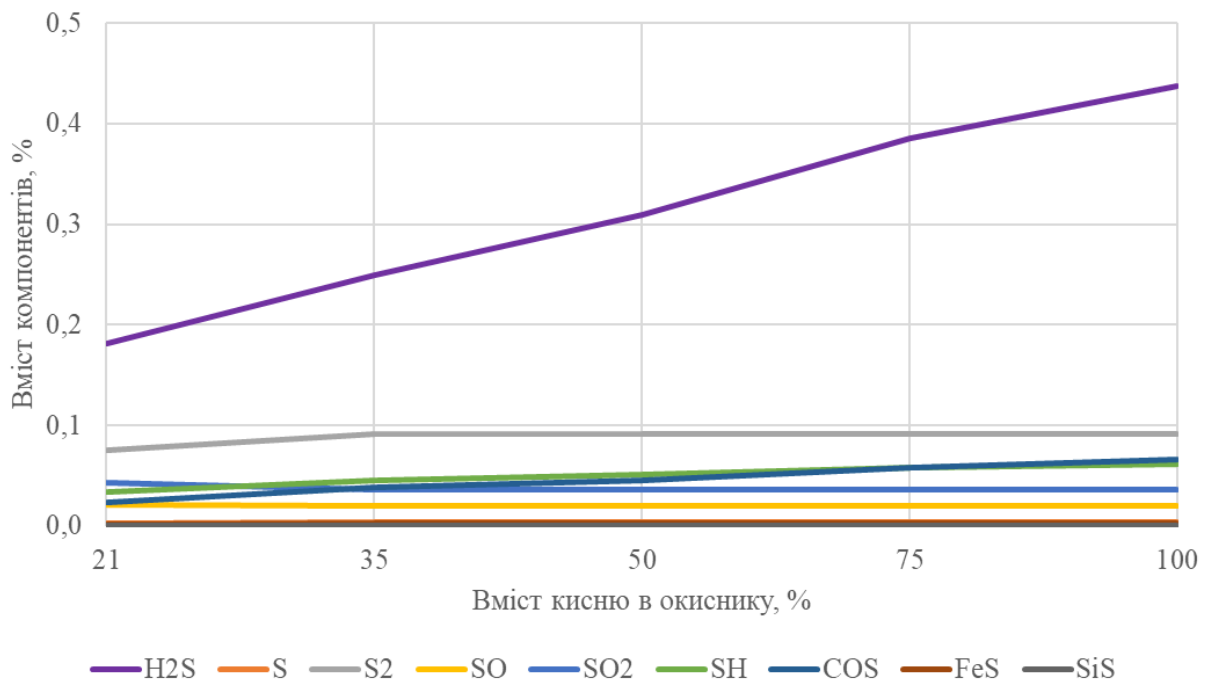


Рисунок 4.8 - Формування сірковмісних компонентів генераторного газу залежно від вмісту кисню в окиснику

Отримана залежність свідчить про перебудову окислювально-відновних умов газифікації при переході від повітряного до кисневого дуття. Домінуючою формою зв'язування сірки в усьому діапазоні вмісту кисню є H<sub>2</sub>S, вміст якого монотонно зростає, що свідчить про інтенсифікацію процесів газифікації та підвищення температурного рівня системи при збагаченні окисника киснем.

Концентрації SH та COS також демонструють тенденцію до зростання зі збільшенням вмісту кисню, однак їх зміна є більш плавною за рахунок того, що ці компоненти формуються як супутні продукти, але не визначають

загальний баланс сірки.

Вміст  $S_2$  практично не змінюється в досліджуваному діапазоні, що вказує на його термодинамічну стабільність у заданих умовах та відносну нечутливість до зміни складу окисника.

Окислювальні форми сірки  $SO_2$  та  $SO$  характеризуються низькими концентраціями та слабкою залежністю від вмісту кисню. Незважаючи на збільшення окисного потенціалу, їх частка залишається обмеженою, що свідчить про переважання відновного характеру середовища навіть при високих концентраціях кисню. Це пов'язано з тим, що при газифікації значна частина кисню витрачається на реакції з вуглецем і воднем, що обмежує його участь у прямому окисненні сірки.

Твердофазні або малолеткі сполуки  $FeS$ ,  $SiS$  мають незначні концентрації і практично не змінюються при варіюванні складу окисника, що свідчить про їх другорядну роль у формуванні газової фази за досліджуваних умов.

Тобто, як видно, склад окисника впливає переважно на кількість сірковмісних компонентів у генераторному газі, але не змінює принципово тип домінуючих форм зв'язування сірки.

Отримана залежність  $\lg[(H_2S + COS + SH)/(SO_2 + SO)]$  від вмісту кисню в окиснику має монотонно зростаючий характер у всьому досліджуваному діапазоні (рисунок 4.9).

Принципово важливо, що в усьому діапазоні зміни вмісту кисню значення показника залишаються додатними ( $\lg > 0$ ), тобто відновні форми сірки домінують незалежно від складу окисника, збільшення частки кисню не призводить до переходу в окислювальний режим за формами зв'язування сірки.

Зростання показника зі збільшенням вмісту кисню свідчить про посилення реакцій газифікації та підвищення температурного рівня, що призводить до інтенсифікації переходу сірки в газову фазу у вигляді летких відновних сполук. При цьому утворення  $SO_2$  та  $SO$  залишається обмеженим,

що вказує на збереження відновного характеру навіть при високому вмісті кисню.

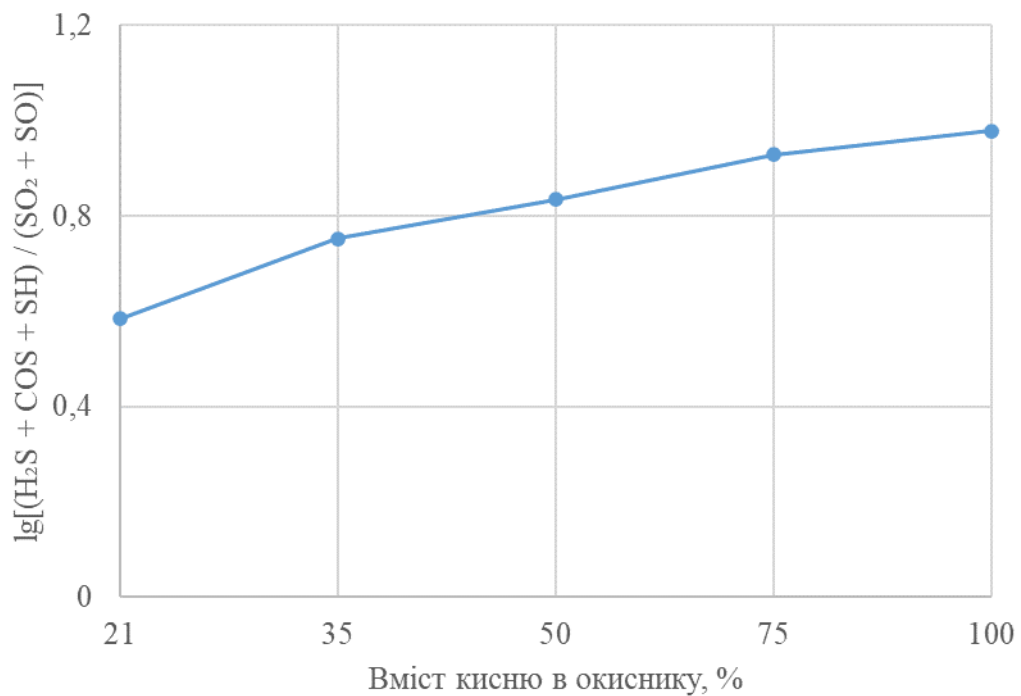


Рисунок 4.9- Залежність  $\lg[(H_2S + COS + SH)/(SO_2 + SO)]$  від вмісту кисню в окиснику

Таким чином, дослідженнями встановлено, що коефіцієнт витрати окисника визначає тип режиму розподілу між відновними та окислювальними формами сірки в процесі газифікації, а вміст кисню в окиснику визначає інтенсивність процесу в межах заданого режиму.

Дані, отримані при дослідженні впливу вмісту кисню в окиснику на утворення азотовмісних компонентів, представлені на рисунку 4.10.

Вміст радикалу  $CN_2$  монотонно знижується у всьому досліджуваному діапазоні. Аналогічний характер має залежність для  $NO$ , вміст якого також поступово зменшується зі збільшенням частки кисню в окиснику. Відсутність зростання  $NO$  при підвищенні вмісту кисню свідчить про обмеженість його утворення в умовах газифікації та відсутність прямого зв'язку між

концентрацією кисню в дутті та формуванням окислених форм азоту. Зближення значень концентрацій NO та  $CN_2$  в області високих значень вмісту кисню свідчить про вирівнювання інтенсивностей процесів утворення та руйнування різних форм азоту, що відповідає стану, в якому жодна з форм не має вираженого домінування.

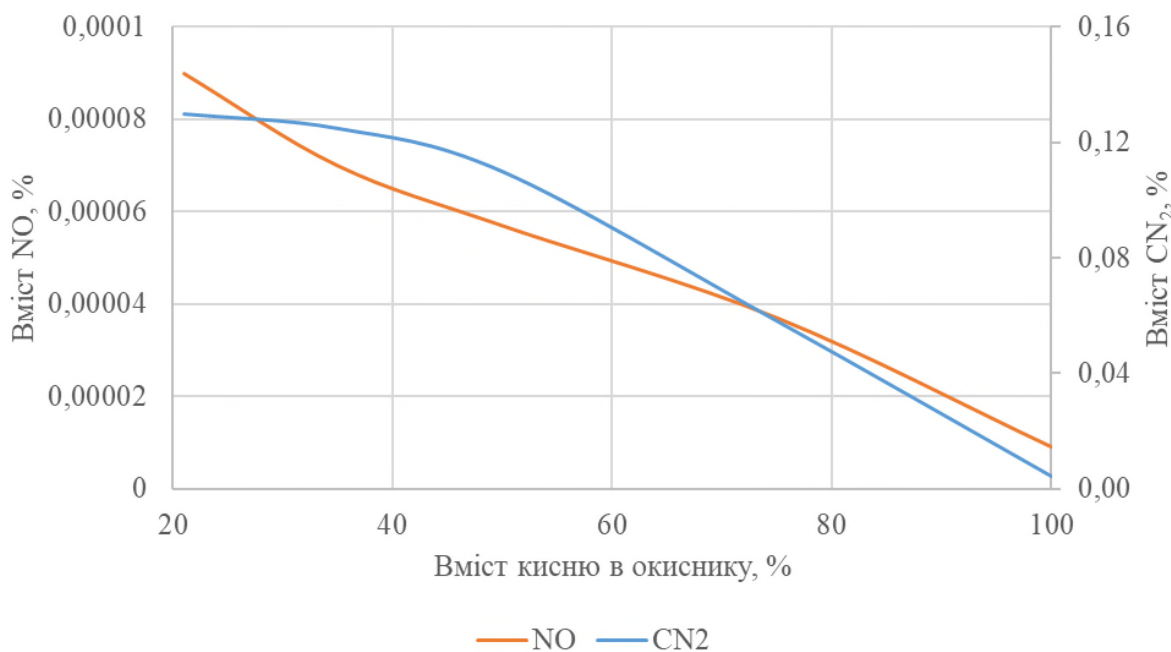


Рисунок 4.10 – Формування азотовмісних компонентів генераторного газу залежно від вмісту кисню в окиснику

Отримані результати вказують на те, що варіювання вмісту кисню в окиснику не забезпечує переходу до окислювального режиму за формами зв'язування азоту, а супроводжується лише зниженням концентрацій як відновних, так і окислювальних компонентів.

Наведені результати дають підстави стверджувати, що з погляду екології газифікація є більш прийнятною, ніж традиційне спалювання твердого палива. Отримані дані мають принципове практичне значення, оскільки очищення генераторного газу від сірководню є технологічно більш відпрацьованим і, як правило, простішим, ніж видалення оксидів сірки з димових газів після спалювання. На відміну від  $SO_x$ , які вилучаються вже з великих об'ємів

розбавлених продуктів згоряння,  $\text{H}_2\text{S}$  може бути видалений на стадії підготовки генераторного газу до спалювання або подальшого використання. Це не лише спрощує газоочистку, а й створює передумови для більш ефективного керування екологічними показниками всього процесу. Саме тому при обґрунтуванні раціональних режимів газифікації доцільно розглядати мінімізацію утворення небажаних сірковмісних домішок у поєднанні з подальшим цілеспрямованим очищенням генераторного газу від  $\text{H}_2\text{S}$  як основний шлях зниження сірчаного навантаження на наступні стадії процесу.

Методи очищення горючих газів від сірководню поділяються на сухі та рідинні (абсорбційні). Сухі методи очищення газів від  $\text{H}_2\text{S}$  базуються на використанні твердих сорбентів, зокрема активованого вугілля, оксидів заліза, цинку та інших пористих матеріалів. Вони доцільні для газів з відносно невисоким вмістом  $\text{H}_2\text{S}$  або для стадій доочищення. Мокрі абсорбційні методи використовують розчини хімічних поглиначів, зокрема амінові розчини, і застосовуються при вищих концентраціях  $\text{H}_2\text{S}$  та значних витратах газу [125-127]. Також необхідно відзначити, що сучасні способи очищення технологічних газів від сірководню дозволяють утилізувати елементарну сірку, яка утворюється в процесі обробки різних хімічними реагентами.

Крім того, того слід враховувати, що вугілля містить значну кількість мікроелементів, деякі з яких є токсичними або потенційно токсичними. При термохімічній переробки вугілля сполуки цих елементів можуть переходити в газову фазу або рідку фазу [128].

Розроблені практичні рекомендації щодо вибору екологічно доцільних режимів газифікації високозольного вугілля передані для подальшого використання до Департаменту житлово-комунального господарства та будівництва Дніпропетровської обласної військової адміністрації (додаток А).

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Встановлено узгоджену закономірність формування сірко- та азотовмісних компонентів генераторного газу при газифікації високозольного вугілля в умовах одночасного варіювання основних керуючих параметрів: температури (1273–2473 К), вмісту кисню в окиснику (21–100 %) та коефіцієнта витрати окисника (0,2–0,5). Показано, що утворення екологічно небезпечних домішок визначається не дією окремого параметра, а зміною окислювально-відновного стану системи. Це дозволило перейти від опису концентрацій окремих компонентів до встановлення режимних областей їх переважного утворення.

2. Вперше показано, що коефіцієнт витрати окисника є основним параметром керування формами зв'язування сірки та азоту в генераторному газі. При значеннях коефіцієнта витрати окисника менше 0,3 переважають відновні умови, за яких сірка і азот переходять у форми  $H_2S$ ,  $COS$ ,  $SH$ ,  $CN_2$  та  $HCN$ . У діапазоні коефіцієнта витрати окисника 0,3–0,35 формується перехідна область, що характеризується інтенсивною перебудовою складу газу, зникненням частини проміжних азотовмісних сполук і максимальним утворенням окремих сірковмісних компонентів. При подальшому збільшенні коефіцієнта витрати окисника посилюється утворення  $SO_2$ ,  $SO$  та  $NO$ , що відповідає переходу до більш окислювального режиму. При цьому температура змінює енергетичний рівень процесу та термодинамічну стійкість окремих сполук, тим самим визначаючи глибину їх перетворення.

3. Вперше обґрунтовано можливість використання інтегрального показника  $lg[(H_2S + COS + SH)/(SO_2 + SO)]$  як критерію розподілу між відновними та окислювальними формами сірки в процесі газифікації та встановлено існування чіткої межі переходу між відновним, перехідним і окислювальним режимами газифікації. Запропонований показник дозволяє формалізувати вибір режимів газифікації з урахуванням екологічних вимог до складу генераторного газу.

4. Встановлено, що керування складом генераторного газу лише за рахунок збагачення окисника киснем у діапазоні 21-100 % є обмеженим, без зміни коефіцієнта витрати окисника не відбувається зміна режиму за формами зв'язування сірки та азоту, а спостерігається лише кількісна зміна концентрацій окремих компонентів у відновних формах. Тобто керування процесом газифікації за формами зв'язування сірки та азоту повинно базуватися передусім на зміні коефіцієнта витрати окисника як параметра першого рівня, тоді як вміст кисню в окиснику може використовуватися як параметр другого рівня для регулювання інтенсивності процесу без зміни його режимної природи.

5. Отримані результати підтверджують, що підвищення ефективності газифікації високозольного вугілля повинно розглядатися не лише через енергетичний оптимум процесу, але й через екологічно обґрунтований вибір режимів формування генераторного газу. Поєднання енергетичних критеріїв із критеріями утворення сірко- та азотовмісних компонентів дозволяє визначати режими, у яких забезпечується прийнятний склад газу, зменшується утворення небажаних сполук і створюються умови для більш ефективного подальшого очищення.

Основні положення розділу 4 опубліковано в [128, 129].

## РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ СХЕМ ПЕРЕРОБКИ  
ВУГІЛЛЯ ШЛЯХОМ ЕКСЕРГЕТИЧНОГО АНАЛІЗУ

У загальному вигляді до теплоенергетичної установки підводяться і відводяться різні за якістю і види і кількості енергії. Єдиний показник якості енергії в ексергетичному методі – ексергія. Відповідно до цього методу будь-яку теплоенергетичну установку можна умовно представити у вигляді так званого «термодинамічного ящика», до якого підводяться і від якого відводяться різні по якості види і кількості енергії. Завдання ексергетичного методу – підрахунок потоків ексергії і їхніх відгалужень в установці. Для оцінки ефективності теплотехнічної установки в цьому методі використовується система ексергетичних ККД [130-133].

У теплотехніці звичайно використовуються установки, що працюють у стаціонарному режимі, тому в розрахунках використовується ексергія потоку речовини.

Результати ексергетичного аналізу подають у формі балансу (маючи на увазі, що ексергія не підкоряється закону збереження), що дозволяє оцінити точність розрахунків, є наочними та є основою графічної інтерпретації. Баланс замикають введенням у видаткову частину внутрішніх втрат ексергії, викликаних необоротними перетвореннями усередині балансової основи [130-133]. У найзагальнішому виді ексергетичний баланс теплотехнічного агрегату має вигляд:

$$\sum E_{\text{пр}} = \sum E_{\text{вит}} + \sum E_{\text{вт}}, \quad (5.1)$$

де  $\sum E_{\text{пр}}$  – ексергія прибутку, МДж;

$\sum E_{\text{вит}}$  – ексергія витрати, МДж;

$\sum E_{\text{вт}}$  – ексергетичні втрати (втрати ексергії означають повне знищення, пов'язане з дисипацією енергії внаслідок необоротності процесів, що

протікають), МДж.

Ексергія потоку речовини складається із двох величин. Перша з них – фізична ексергія, що пов'язана з розбіжністю тисків і температури речовини від стану навколишнього середовища. Вона вимірюється кількістю роботи, яка може бути отримана в оборотному процесі встановлення рівноваги потоку речовини із середовищем за допомогою енергетичної взаємодії, але без обміну матерією (формула 5.2). Друга – хімічна ексергія, що пов'язана з установленням рівності хімічних потенціалів між відповідними компонентами робочого тіла й навколишнього середовища. Вона вимірюється кількістю роботи, яка може бути отримана в оборотному процесі встановлення рівноваги компонентів робочого тіла з відповідними компонентами навколишнього середовища при  $P_0$  і  $T_0$  (формула 5.3) [10-133].

Фізична ексергія потоку речовини:

$$E_{\phi} = \sum m_j \cdot ex_{\phi j} = \sum m_j \cdot \left\{ C_{pj}|_{T_0}^T \cdot (T - T_0) - T_0 \cdot \left[ C_{pj}|_{T_0}^T \cdot \ln \frac{T}{T_0} - R_j \cdot \ln \frac{P}{P_0} \right] \right\}, \quad (5.2)$$

де  $m_j$  – масова витрата  $j$  компонента речовини, кг/кг речовини;

$ex_{\phi j}$  – питома фізична ексергія  $j$  компонента речовини, МДж/кг;

$C_{pj}|_{T_0}^T$  - середня питома ізобарна теплоємність  $j$  компонента речовини в

інтервалі температур  $T_0$  й  $T$ , МДж/кг·К;

$T_0$  - температура навколишнього середовища, К;

$P_0$  - тиск навколишнього середовища, МПа;

$T$  - температура речовини, К;

$P$  - тиск речовини, МПа;

$R_j$  – газова постійна  $j$  компонента речовини, МДж/кг·К.

Хімічна ексергія потоку речовини:

$$E_x = \sum m_j \cdot ex_{xj}, \quad (5.3)$$

де  $m_j$  – масова витрата  $j$  компонента речовини, кг/кг речовини;

$e_{x_j}$  – питома хімічна ексергія  $j$  компонента речовини, МДж/кг.

Для складання ексергетичного балансу та його наступного аналізу процесів термічної обробки вугілля необхідно знати ексергію вихідних і кінцевих продуктів (ексергію палива, окисника, їхніх продуктів згоряння) при різних температурах і складах. Цей розрахунок повинен проводитися таким чином, щоб урахувати всю роботу, що може бути отримана при оборотному переході палива в продукти його згоряння й потім при переході цих продуктів згоряння до рівноваги із навколишнім середовищем. Хімічна ексергія палива визначається максимальною роботою, одержаною в оборотному процесі, у якому беруть участь досліджуване паливо з параметрами стану навколишнього середовища (тиск і температура) і підведений із навколишнього середовища окисник [130-133]. Нормальна хімічна ексергія вугілля (коксу) обчислюється за формулою [130-133]:

$$E_{\text{вуг}} = \left\{ \left\{ Q_p^H + r_n \cdot W \right\} \cdot \left( 1,0437 + 0,1896 \cdot \frac{H}{C} + 0,0617 \cdot \frac{O}{C} + 0,0428 \cdot \frac{N}{C} \right) + (e_{ns} - W_{ds}) \cdot S \right\}, \quad (5.4)$$

де  $Q_p^H$  – теплота згоряння вугілля (коксу), МДж/кг;

$r_n$  – ентальпія випару води, МДж/кг;

$C, H, O, N, S, W$  - масові частки вуглецю, водню, кисню, азоту, сірки й води в паливі;

$e_{ns}$  – хімічна ексергія сірки, МДж/кг;

$W_{ds}$  - цінність горючої сірки, МДж/кг;

$S, W$  - кількість сірки й води в паливі.

Хімічна ексергія шлаків розраховується по формулі:

$$E_{\text{шл}} = (\sum q_j \cdot t_{bj} + \Delta e_{x_m}), \quad (5.5)$$

де  $q_j$  – масові частки компонентів у шлаку;

$t_{bj}$  – коефіцієнт ентальпії девальвації  $j$  компонента шлаків, МДж/кг.

У всіх явищах природи обов'язково діє закон збереження енергії, але не існує закону збереження ексергії. Прикладом збереження ексергії може бути тільки ідеальний оборотний процес, що протікає без тертя при нескінченно малих різницях концентрації й нескінченно малих різницях температур. Практично всі процеси протікають необоротно, у зв'язку із чим властиві безповоротні втрати ексергії. Особливо велики втрати ексергії спостерігаються при горінні, які складаються із втрат від необоротності процесу горіння, втрат із віднесенням вугільних часток і крапель шлаку [130-133].

Ексергетичні втрати розраховуються за формулою:

$$\Delta E_{\text{вт}} = E_{\text{пр}} - E_{\text{вит}} \quad (5.6)$$

Різниця між  $E_{\text{пр}}$  і  $E_{\text{вит}}$  у процесах горіння завжди є власною втратою, неминуче пов'язаною з переходом хімічної ексергії палива в ексергію потоку продуктів згорання. Власними називаються втрати, пов'язані з необоротними явищами, органічно властиві даному процесу; ці втрати не можуть бути усунуті або знижені без радикальної зміни самого процесу. Ця різниця може бути тільки трохи зменшена підвищенням температури й тиску в процесі спалювання. Причина виникнення втрат в ексергетичному балансі не тільки однозначно визначається за величиною, але вона зв'язується із конкретними факторами, що визначають недосконалість процесу.

Одна із цілей ексергетичного аналізу складається в оптимізації тих або інших параметрів для того, щоб одержати найбільшу можливу термодинамічну ефективність системи, тобто максимальний ексергетичний ККД, що дозволяє більш детально проаналізувати ефективність використання енергії різної якості в розглянутих процесах, більш точно встановити місця та величини втрат ексергії.

ККД ексергетичної досконалості – універсальна міра термодинамічної досконалості технічної системи, що визначається за формулою:

$$\eta = ( E_{\text{вит}} / E_{\text{пр}} ) \cdot 100\%. \quad (5.7)$$

ККД ексергетичної досконалості процесу більш правильно відображає енергетичну досконалість технологічного процесу.

ККД ексергетичної досконалості процесу з одержання хімічної ексергії являє собою відношення сумарної хімічної ексергії видаткової частини балансу до ексергії приходу:

$$\eta_x = ( E_{\text{хім}} / E_{\text{пр}} ) \cdot 100\% \quad (5.8)$$

ККД ексергетичної досконалості процесу з одержання фізичної ексергії визначається виразом:

$$\eta_f = ( E_{\text{фіз}} / E_{\text{пр}} ) \cdot 100\% \quad (5.9)$$

Слід зазначити, що фізична ексергетична досконалість величина непостійна і залежить від термодинамічних факторів і ступеня утилізації фізичної ексергії продуктів переробки.

Підвищити ексергетичний ККД процесу горіння можна тільки підвищенням температури горіння. Шляхи здійснення: наближення до адіабатного горіння, зниження коефіцієнта витрати повітря й підвищення температури підігріву повітря. Ці міри за інших рівних умов знижують також втрати із газами, що відходять, і дотепер такі міри застосовувалися переважно із цього погляду. Але з позицій термодинаміки їхнє використання можна вважати ефективним тільки в тому випадку, якщо збільшення ексергії в поліпшеному процесі горіння цілком може бути передано робочому тілу або

якщо продукти згоряння самі є робочим тілом [130-133].

Ексергетичний аналіз дозволяє оцінити кількісну і якісну сторону процесів і визначити придатність продуктів переробки для конкретних технологій, процесів і установок. Отримані результати можуть бути основою для подальшої роботи з удосконалення систем і порівняння їх з іншими системами, призначеними для тих же або аналогічних цілей [130-133].

За результатами дослідження наукового керівника визначено [97], що газифікація вугілля є більш раціональним методом його термохімічної переробки порівняно з традиційним спалюванням, оскільки найбільші втрати спостерігаються в процесі згоряння вугілля, ексергетичний ККД якого становить 64,8%. При згоранні вугілля необоротні втрати процесу становлять 35% його вихідної ексергії. При цьому ККД ексергетичної досконалості процесу кисневої газифікації складає 68,3-71,2%, а для повітряної – 70,2-76,3%.

Для комплексної оцінки технологічних схем використання вугілля досліджено такі варіанти схем термохімічної переробки вугілля: газифікація із наступним спалюванням генераторного газу, піроліз із наступним спалюванням коксового залишку і піролізного газу, піроліз із наступною газифікацією коксового залишку та з наступним спалюванням генераторного і піролізного газу.

### 5.1 Ексергетичний аналіз двостадійного процесу термохімічної переробки вугілля «газифікації - згорання генераторного газу»

Досліджено дві схеми двостадійного процесу термохімічної переробки вугілля, що включає повітряну газифікацію з подальшим спалюванням генераторного газу без попереднього охолодження та з його охолодженням перед камерою згоряння до температури 120 °С. Залежно від способів (в щільному, киплячому шарі або в потоці) та режимів повітряної газифікації температура генераторного газу становить 800-1800 °С (1073-2073 К). При

згорянні генераторного газу утворюються продукти згоряння такого складу (% об.):  $N_2=72,4-72,7$ ;  $CO_2=14,9-15,8$ ;  $H_2O=9,6-10$ ;  $O_2=1,3-0,5$ ;  $SO_2=0,4-0,1$ ; інші –  $0,9-1,4$ . Схема процесу без попереднього охолодження генераторного газу перед спалюванням наведена на рисунку 5.1.

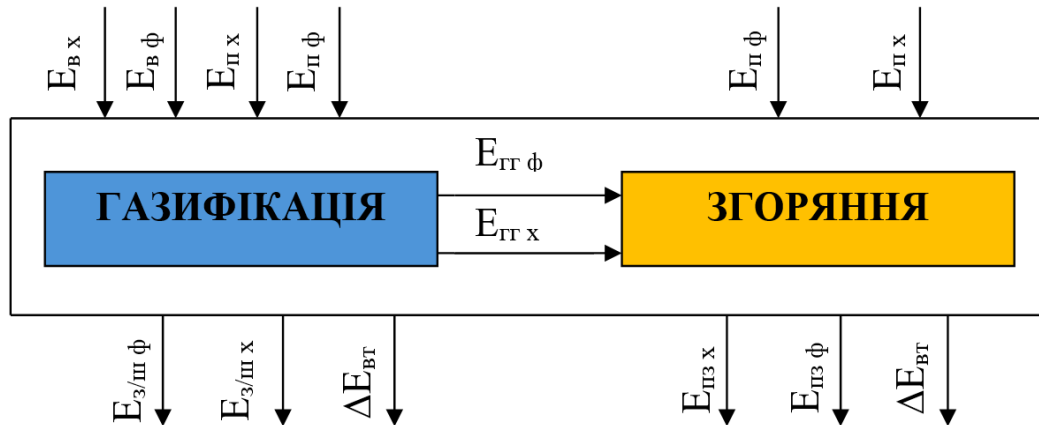


Рисунок 5.1 – Схема процесу повітряної газифікації вугілля з наступним згорянням генераторного газу без його охолодження перед камерою згоряння

Ексергетичний баланс процесів газифікації і згорання без охолодження генераторного газу, МДж/кг вугілля:

$$E_{Вх} + E_{Вф} + E_{Пх} + E_{Пф} = E_{з/шх} + E_{з/шф} + E_{пзх} + E_{пзф} + E_{вт}, \quad (5.10)$$

де  $E_{Вх}$  – хімічна ексергія вугілля;

$E_{Вф}$  – фізична ексергія вугілля;

$E_{Пх}$  – хімічна ексергія повітря;

$E_{Пф}$  – фізична ексергія повітря;

$E_{з/шх}$  – хімічна ексергія золи або шлаку;

$E_{з/шф}$  – фізична ексергія золи або шлаку;

$E_{пзх}$  – хімічна ексергія продуктів згоряння;

$E_{пзф}$  – фізична ексергія продуктів згоряння;

$\Delta E_{вт}$  – ексергетичні втрати.

Відповідно до формул (5.1)-(5.6) визначені значення ексергії продуктів на вході системи та на її виході, складені матеріальний і ексергетичний баланси процесу газифікації з наступним згоранням генераторного газу в діапазоні температур від 800 °С до 1800 °С. Результати ексергетичного балансу процесу газифікації з наступним згоранням генераторного газу з температурою 1000 °С наведено на рисунку 5.2 у вигляді Sankey-діаграми.

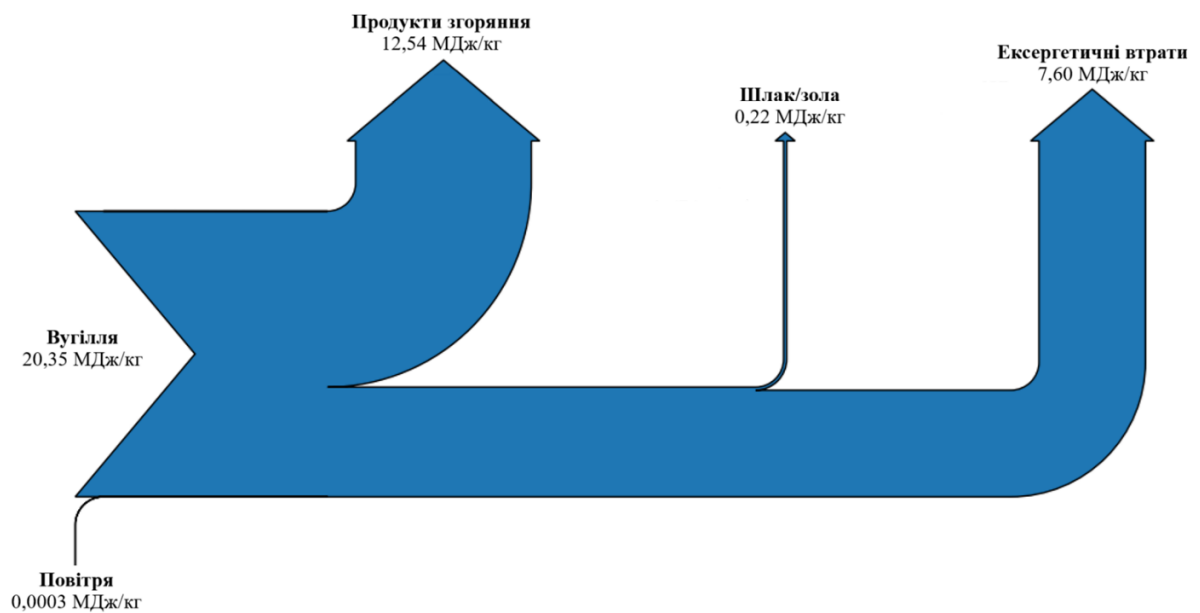


Рисунок 5.2 – Ексергетичний баланс процесу повітряної газифікації вугілля з наступним згоранням генераторного газу без його охолодження перед камерою згорання

З результатів дослідження видно, що при спалюванні генераторного газу без його охолодження перед камерою згорання ексергію приходу на 99,9 % становить хімічна ексергія вугілля, що перетворюється в ексергію продуктів згорання і золи/шлаку. Структура витратної частини процесу газифікації з наступним спалюванням генераторного газу представлена на рисунку 5.3.

Фізична ексергія продуктів згорання становить більше половини витратної частини балансу, що уможливорює її використання для вироблення

носія енергії (пари, гарячої води). Хімічна ексергія шлаку незначна, але можливе її використання як сировини в подальших виробничих процесах. Крім втрат від необоротності згорання, мають місце втрати в навколишнє середовище, втрати в результаті віднесення вугільних часток і крапель шлаку.

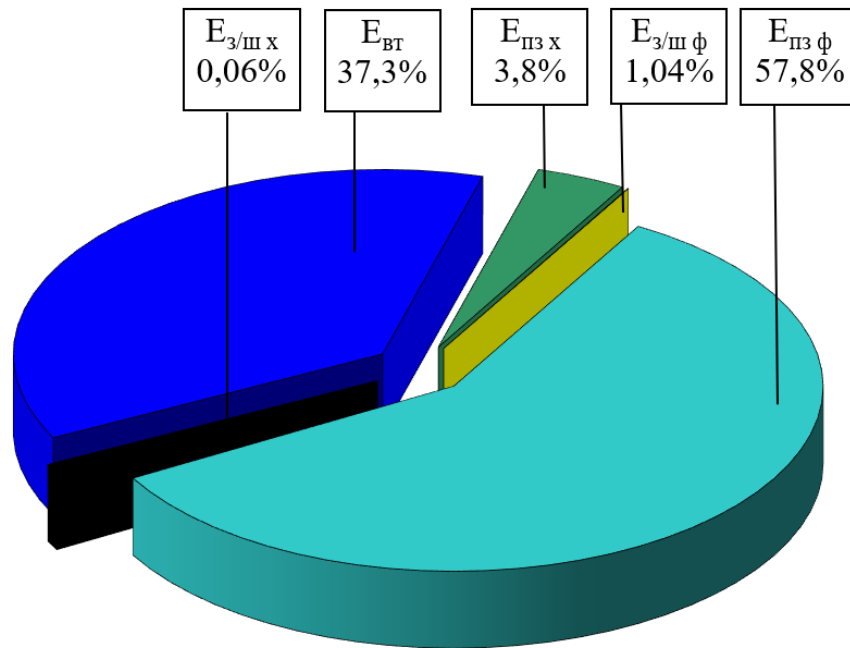


Рисунок 5.3 – Структура витратної частини процесу повітряної газифікації з наступним спалюванням генераторного газу без його охолодження перед камерою згорання

Температура генераторного газу перед камерою згорання несуттєво впливає на витратну частину ексергетичного балансу. Підвищення температури генераторного газу на 100 °С приводить до зміни складу продуктів згорання і зниження їхньої фізичної ексергії на 97 кДж/кг вугілля. Фізична ексергія золи/шлаку за рахунок підвищення температури генераторного газу незначно зростає: збільшення температури на 100 °С підвищує фізичну ексергію золи/шлаку у середньому на 29 кДж/кг вугілля. Оскільки склад і вихід золи/шлаку залежно від температури газифікації не змінюється, незмінною залишається і хімічна ексергія шлаку, що становить 5 кДж/кг вугілля. За рахунок реакції горіння незначно збільшуються втрати від

необоротності процесу згоряння (збільшення температури генераторного газу на 100 °С призводить до збільшення втрат у середньому на 143 кДж).

Встановлено, що значення ексергетичних ККД досконалості процесу газифікації вугілля з наступним спалюванням генераторного газу без його охолодження перед камерою згоряння становлять:  $ККД_{заг} = 57-63\%$ ,  $ККД_{хім} = 1-4\%$ ,  $ККД_{фіз} = 57-59\%$  залежно від температури газу перед спалюванням.

Схема процесу з попереднім охолодженням генераторного газу до 120 °С перед спалюванням представлена на рисунку 5.4.

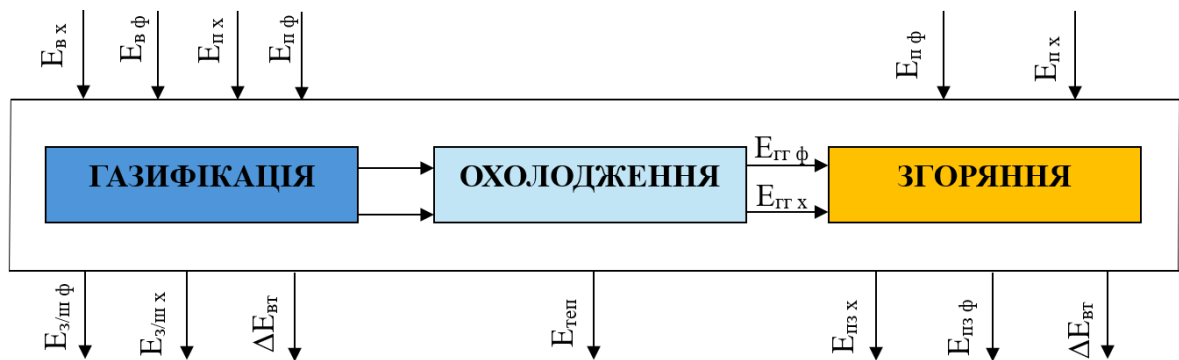


Рисунок 5.4 – Схема процесу повітряної газифікації вугілля з наступним спалюванням генераторного газу з його охолодженням перед камерою згоряння

Ексергетичний баланс процесів газифікації і згоряння генераторного газу з його охолодженням, МДж/кг вугілля:

$$E_{вх} + E_{вф} + E_{пх} + E_{пф} = E_{з/шх} + E_{з/шф} + E_{пзх} + E_{пзф} + E_{теп} + \Delta E_{вт}, \quad (5.11)$$

де  $E_{вх}$  – хімічна ексергія вугілля;

$E_{вф}$  – фізична ексергія вугілля;

$E_{пх}$  – хімічна ексергія повітря;

$E_{пф}$  – фізична ексергія повітря;

$E_{з/шх}$  – хімічна ексергія золи або шлаку;

$E_{з/ш ф}$  – фізична ексергія золи або шлаку;

$E_{пз х}$  – хімічна ексергія продуктів згоряння;

$E_{пз ф}$  – фізична ексергія продуктів згоряння;

$E_{теп}$  – фізичне тепло, отримане від охолодження генераторного газу;

$\Delta E_{вт}$  – ексергетичні втрати.

Відповідно до формул (5.1)-(5.6) визначені значення ексергії на вході і виході із системи, складені матеріальний і ексергетичний баланси процесу. Результати ексергетичного балансу процесу газифікації з наступним згорянням генераторного газу з його попереднім охолодженням перед камерою згоряння від температури 1000 °С до 120 °С наведено на рисунку 5.5 у вигляді Sankey-діаграми.

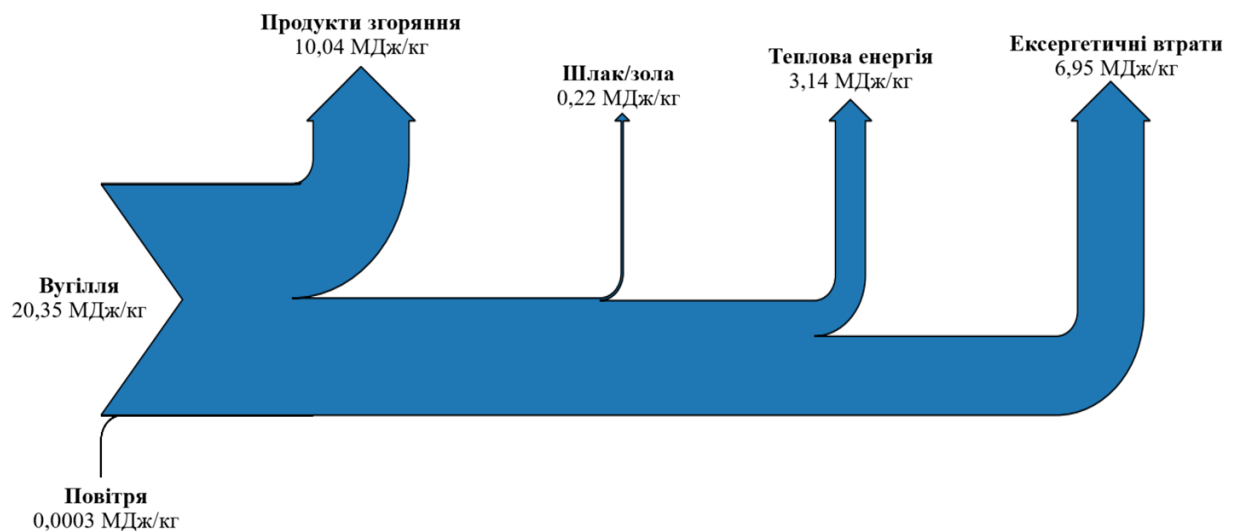


Рисунок 5.5 – Ексергетичний баланс процесу повітряної газифікації вугілля з наступним згорянням генераторного газу з його охолодженням перед камерою згоряння

З результатів дослідження видно, що при згорянні генераторного газу, ексергію приходу на 99,9% становить хімічна ексергія вугілля, що перетворюється в ексергію продуктів згоряння і золи/шлаку. Структура

витратної частини процесу газифікації з наступним спалюванням генераторного газу з його охолодженням перед камерою згоряння представлена на рисунку 5.6.

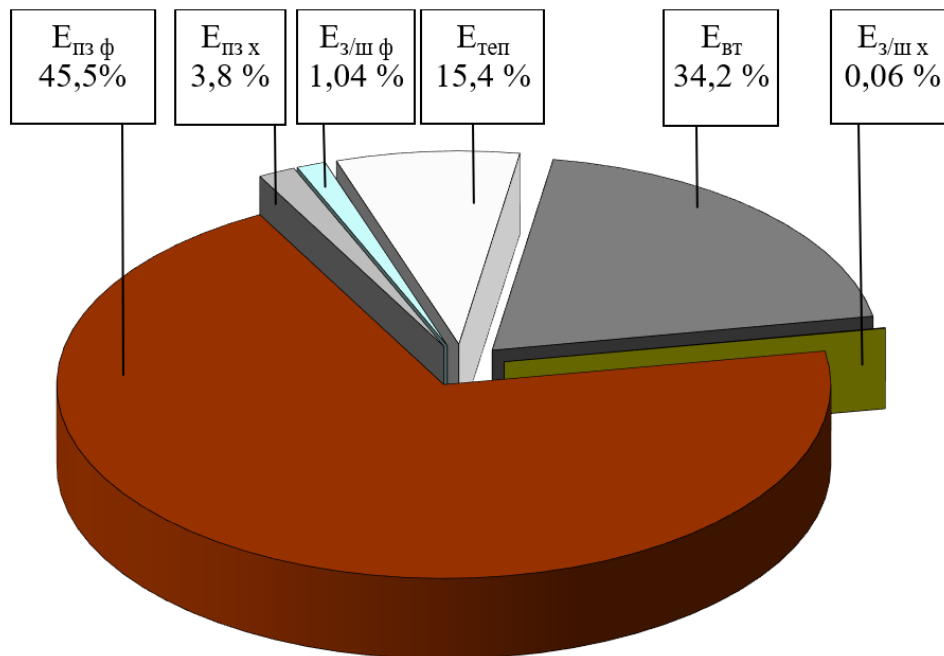


Рисунок 5.6 – Структура витратної частини процесу газифікації з наступним спалюванням генераторного газу з його попереднім охолодженням перед камерою згоряння

У витратну частину балансу процесу згоряння генераторного газу при його попередньому охолодженні входить фізична ексергія теплоти, отримана при охолодженні генераторного газу до 120 °С, що становить 15,4% від ексергії приходу. Зі збільшенням температури газифікації потенціал фізичної ексергії збільшується за рахунок різниці температури генераторного газу на виході з газифікатора та охолодженого генераторного газу до 120 °С перед камерою згоряння (збільшення температури газу на 100 °С призводить до збільшення фізичного потенціалу ексергії в середньому на 700 кДж/кг вугілля), що призводить до зменшення необоротних втрат і, отже, до збільшення загального ККД процесу.

Встановлено, що значення ексергетичних ККД процесу газифікації вугілля з наступним згорянням генераторного газу з його охолодженням перед

камерою згоряння, які становлять:  $\text{ККД}_{\text{заг}} = 61,4-63,5\%$ ,  $\text{ККД}_{\text{хім}} = 1-4\%$ ,  $\text{ККД}_{\text{фіз}} = 59-62,5\%$ .

Проведено порівняльний аналіз запропонованих схем двостадійної переробки вугілля «газифікація - спалювання генераторного газу». На рисунках 5.7-5.9 наведені отримані залежності ККД ексергетичної досконалості цих схем переробки з урахуванням складу та температури генераторного газу після газифікації.

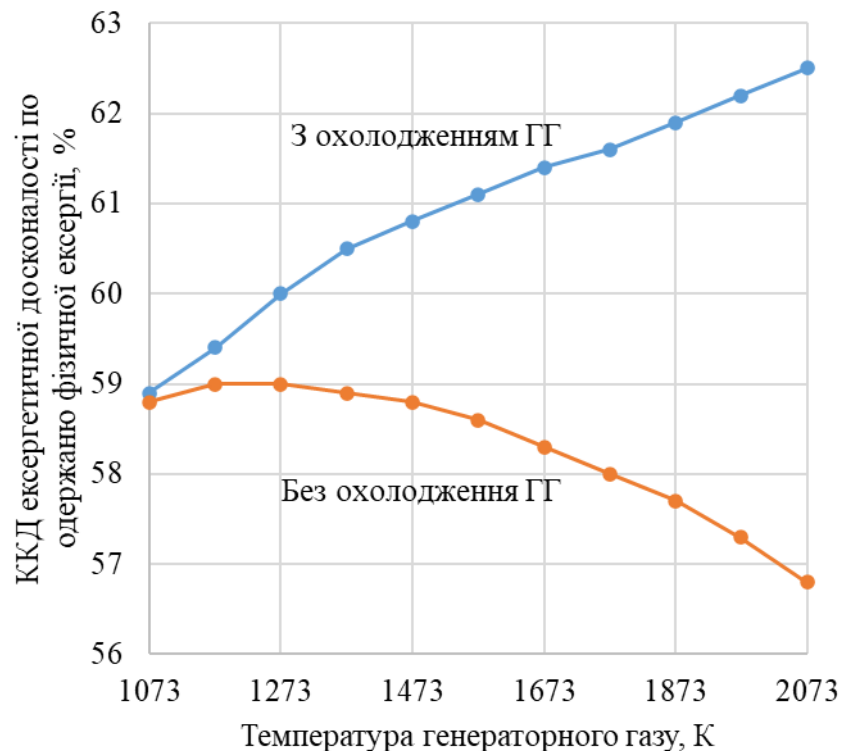


Рисунок 5.7 – ККД ексергетичної досконалості двостадійної схеми «газифікація - спалювання генераторного газу» з одержання фізичної ексергії

Аналіз отриманих залежностей показує суттєвий вплив початкової температури генераторного газу та умов його охолодження на ексергетичну ефективність процесу. Згідно з графіком (рис. 5.7), ексергетичний ККД, пов'язаний з одержанням фізичної ексергії, у разі охолодження генераторного газу монотонно зростає з підвищенням температури від 59,0% до 62,5%, тоді як без охолодження після досягнення максимуму на рівні приблизно 59,0% при початковій температурі газу 1173-1273 К спостерігається поступове

зниження до 57,0% при 2073 К. Це свідчить про суттєве зростання фізичних втрат при високих температурах за відсутності охолодження.

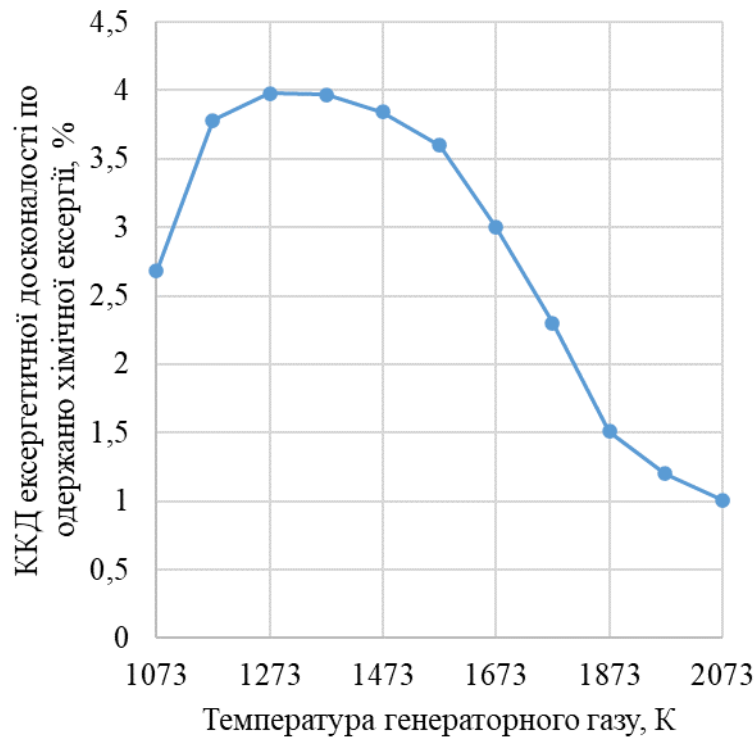


Рисунок 5.8 – ККД ексергетичної досконалості двостадійної схеми «газифікація - спалювання генераторного газу» з одержання хімічної ексергії

При згорянні генераторного газу відбувається перетворення продуктів реакції переважно у діоксид вуглецю і водяної пари, тобто відбувається перетворення генераторного газу в продукти, непридатні для хімічного використання. ККД по одержанню хімічної ексергії не залежить від використання попереднього охолодження генераторного газу, тому що вплив термодинамічних факторів не впливає на хімічну ексергію та становить 1-4 % (рис. 5.8)

При інтегральній оцінці (рис. 5.9) встановлено наявність оптимуму ексергетичного ККД процесу газифікації без охолодження генераторного газу в області 1273- 1373 К, де ККД досягає максимального значення близько 63 %.

Подальше підвищення температури до 2073 К супроводжується зниженням ефективності до 57-58 % внаслідок зростання ексергетичних втрат.

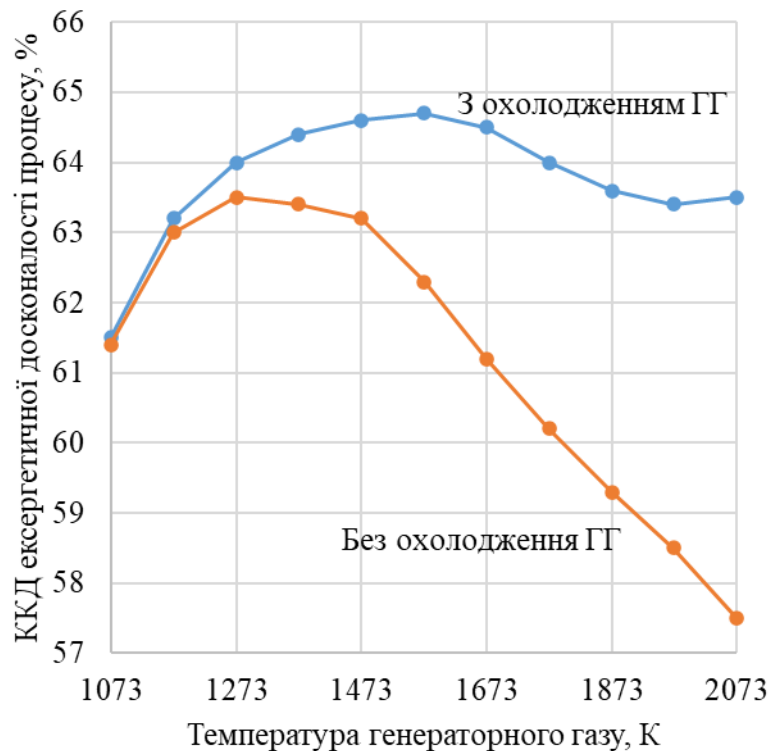


Рисунок 5.9 – Загальний ККД ексергетичної досконалості двостадійної схеми «газифікація - спалювання генераторного газу»

У разі застосування охолодження генераторного газу максимум ККД зміщується в область 1373-1573 К і досягає близько 65,0%, при цьому зниження ефективності при високих температурах є значно менш вираженим. Таким чином, охолодження забезпечує підвищення ексергетичного ККД на 1,5-2,0% в зоні оптимуму та на 5,0-7,0% більше при високих температурах. Охолодження генераторного газу дозволяє не лише підвищити рівень ексергетичної ефективності та використати фізичну ексергію генераторного газу для подальшого вироблення теплової енергії (пари, гарячої води), але й розширити діапазон вибору технології газифікації та параметрів отриманого генераторного газу.

## 5.2 Ексергетичний аналіз двостадійного процесу термохімічної переробки вугілля «піроліз - згорання продуктів піролізу»

Досліджено двостадійний процес термохімічної переробки, що включає піроліз вугілля з наступним згоранням коксового залишку і піролізного газу з одержанням продуктів згорання наступного складу (% об.):  $N_2=76,0$ ;  $CO_2=15,1$ ;  $H_2O=7,5$ ;  $O_2=0,7$ ;  $SO_2=0,2$ ; інші – 0,5. Вихід продуктів згорання становить  $10,4 \text{ м}^3/\text{кг}$  вугілля. Схема процесу представлена на рисунку 5.10.

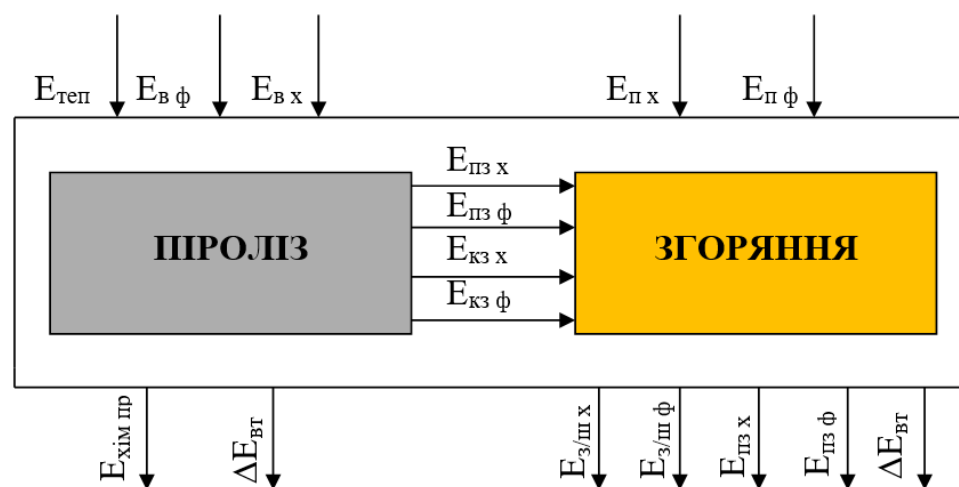


Рисунок 5.10 – Схема двостадійного процесу термохімічної переробки вугілля «піроліз – згорання продуктів піролізу»

Ексергетичний баланс процесу піролізу з наступним згоранням коксового залишку і піролізного газу, МДж/кг вугілля:

$$E_{\text{теп}} + E_{\text{в х}} + E_{\text{в ф}} + E_{\text{п х}} + E_{\text{п ф}} = E_{\text{пз х}} + E_{\text{пз ф}} + E_{\text{з/ш х}} + E_{\text{з/ш ф}} + E_{\text{хім пр}} + \Delta E_{\text{вт}}, \quad (5.12)$$

де  $E_{\text{теп}}$  – фізична ексергія на ведення процесу піролізу;

$E_{\text{в х}}$  – хімічна ексергія вугілля;

$E_{\text{в ф}}$  – фізична ексергія вугілля;

$E_{\text{п х}}$  – хімічна ексергія повітря;

$E_{\text{п ф}}$  – фізична ексергія повітря;

$E_{пз\ x}$  – хімічна ексергія продуктів згорання коксового залишку і піролізного газу;

$E_{пз\ ф}$  – фізична ексергія продуктів згорання коксового залишку і піролізного газу;

$E_{з/ш\ х}$  – хімічна ексергія золи або шлаку;

$E_{з/ш\ ф}$  – фізична ексергія золи або шлаку;

$E_{хім\ пр}$  – ексергія хімічних продуктів, одержаних при піролізі;

$\Delta E_{вт}$  – ексергетичні втрати.

Відповідно до формул (5.1)-(5.6) визначені показники ексергетичної досконалості процесу піролізу вугілля з наступним згоранням продуктів піролізу, на основі отриманих результатів складені матеріальний і ексергетичний баланси. Результати ексергетичного балансу процесу наведено на рисунку 5.11 у вигляді Sankey-діаграми.

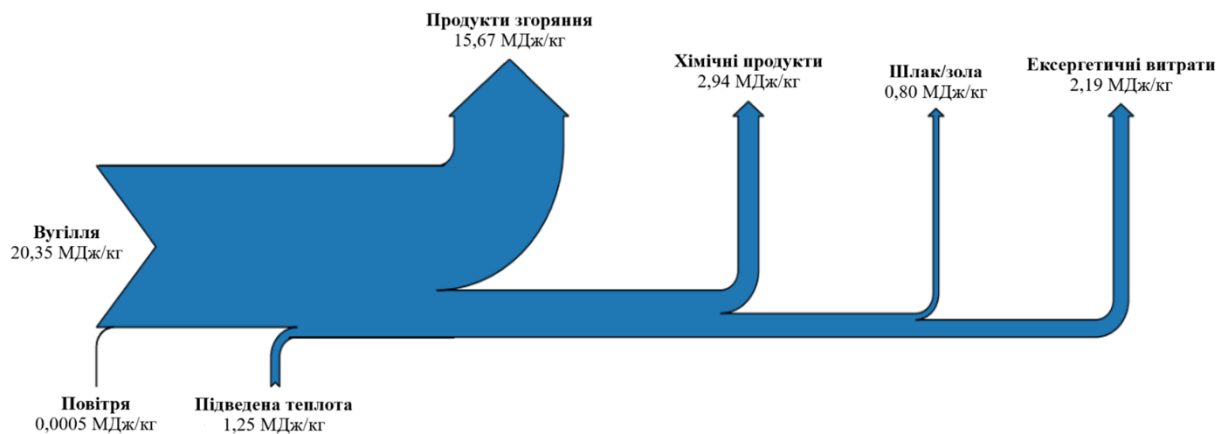


Рисунок 5.11 – Ексергетичний баланс двостадійного процесу термохімічної переробки вугілля «піроліз - згорання продуктів піролізу»

Видно, що формування ексергії на вході визначається переважно хімічною ексергією вугілля, частка якої становить 94,2%, тоді як внесок ексергії повітря є незначним, а підведене тепло забезпечує 5,8% загальної

ексергії. Ексергетичні втрати становлять приблизно 10,2%. Порівняно з одностадійними схемами термічної переробки, така величина втрат є відносно невисокою і обумовлена розподілом процесу на стадії з різними термодинамічними умовами.

Структура витратної частини ексергетичного балансу процесів піролізу з наступним згоранням продуктів піролізу представлена на рисунку 5.12.

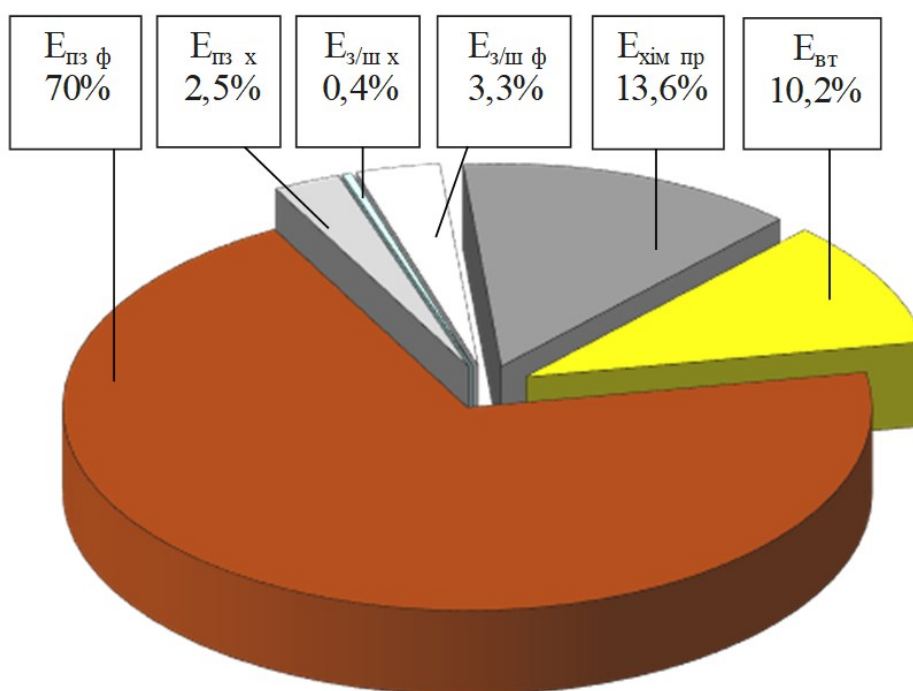


Рисунок 5.12 – Структура витратної частини ексергетичного балансу процесів піролізу і згорання

При піролізі з наступним згоранням отриманих продуктів основна частина ексергії концентрується у фізичній ексергії продуктів згорання, частка якої становить 70% витратної частини балансу. Це свідчить про переважне перетворення хімічного потенціалу вугілля у високотемпературні продукти згорання, придатні для подальшої утилізації під час вироблення пари або гарячої води. Слід зазначити, що фізична ексергетична досконалість величина непостійна й залежить від термодинамічних факторів і ступеня утилізації фізичної ексергії продуктів переробки. Водночас у схемі зберігається частина

хімічної ексергії продуктів піролізу, яка становить 13,6%, що відрізняє цей процес від прямого згоряння вугілля. Ексергетичні втрати становлять 10,2%, що характеризує відносно невисокий рівень необоротності двостадійної схеми порівняно з процесами, де хімічний потенціал палива безпосередньо переходить у продукти повного згоряння. Основними джерелами втрат є необоротність процесів піролізу та згоряння, втрати в навколишнє середовище, а також винесення вугільних часток, крапель шлаку, вугільного пилу і пірогенетичної води.

Відповідно до формул (5.7)-(5.9) визначені значення ексергетичних ККД процесу піролізу з наступною газифікацією при повному використанні фізичної ексергії (утилізація фізичної ексергії продуктів згоряння і фізичної ексергії шлаку), які склали:  $\text{ККД}_{\text{заг}} = 89,9\%$ ,  $\text{ККД}_{\text{хім}} = 16,7\%$ ,  $\text{ККД}_{\text{фіз}} = 73,2\%$ .

### 5.3 Ексергетичний аналіз тристадійного процесу термохімічної переробки вугілля «піроліз - повітряна газифікація - згоряння»

Досліджено схему тристадійного процесу термохімічної переробки: процесу піролізу вугілля з наступною повітряною газифікацією коксового залишку і з наступним згорянням генераторного і піролізного газу з одержанням продуктів згоряння. Схема процесу представлена на рисунку 5.13.

Ексергетичний баланс процесу піролізу з наступною газифікацією і згорянням генераторного і піролізного газу, МДж/кг вугілля:

$$E_{\text{теп}} + E_{\text{в х}} + E_{\text{в ф}} + E_{\text{п х}} + E_{\text{п ф}} = E_{\text{пз х}} + E_{\text{пз ф}} + E_{\text{з/ш х}} + E_{\text{з/ш ф}} + E_{\text{хім пр}} + \Delta E_{\text{вт}}, \quad (5.13)$$

де  $E_{\text{теп}}$  – фізична ексергія на ведення процесу піролізу;

$E_{\text{в х}}$  – хімічна ексергія вугілля;

$E_{\text{в ф}}$  – фізична ексергія вугілля;

$E_{\text{п х}}$  – хімічна ексергія повітря;

$E_{\text{п ф}}$  – фізична ексергія повітря;

$E_{пз\ x}$  – хімічна ексергія продуктів згоряння;

$E_{пз\ ф}$  – фізична ексергія продуктів згоряння;

$E_{з/ш\ x}$  – хімічна ексергія золи або шлаку;

$E_{з/ш\ ф}$  – фізична ексергія золи або шлаку;

$E_{хім\ пр}$  – ексергія хімічних продуктів, одержаних при піролізі;

$\Delta E_{вт}$  – ексергетичні втрати.

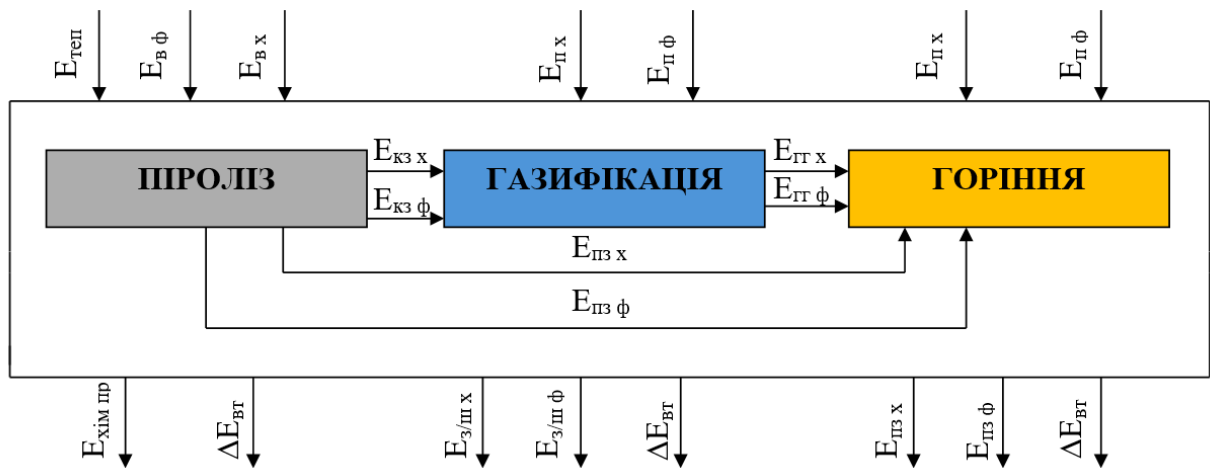


Рисунок 5.13 – Схема тристадійного процесу термічної переробки вугілля «піроліз - повітряна газифікація - згоряння»

Відповідно до формул (5.1)-(5.6) визначені показники ексергетичної досконалості процесу піролізу вугілля з наступною повітряною газифікацією і згоранням, на основі отриманих результатів складені матеріальний і ексергетичний баланси. Результати ексергетичного балансу процесу наведено на рисунку 5.14 у вигляді Sankey-діаграми.

При піролізі з наступною повітряною газифікацією коксового залишку та згоранням отриманих горючих газів ексергію приходу на 94,2% становить хімічна ексергія вугілля, що переходить у ексергію продуктів згоряння, шлаку/золи і хімічних продуктів.

Порівняно зі схемою піролізу з наступним згоранням коксового залишку і піролізного газу, введення в технологічну схему додаткової стадії повітряної газифікації коксового залишку призводить до збільшення необоротних

ексергетичних втрат. Водночас частка хімічної ексергії продуктів залишається сталою, що вказує на збереження хімічного потенціалу продуктів піролізу в обох схемах.

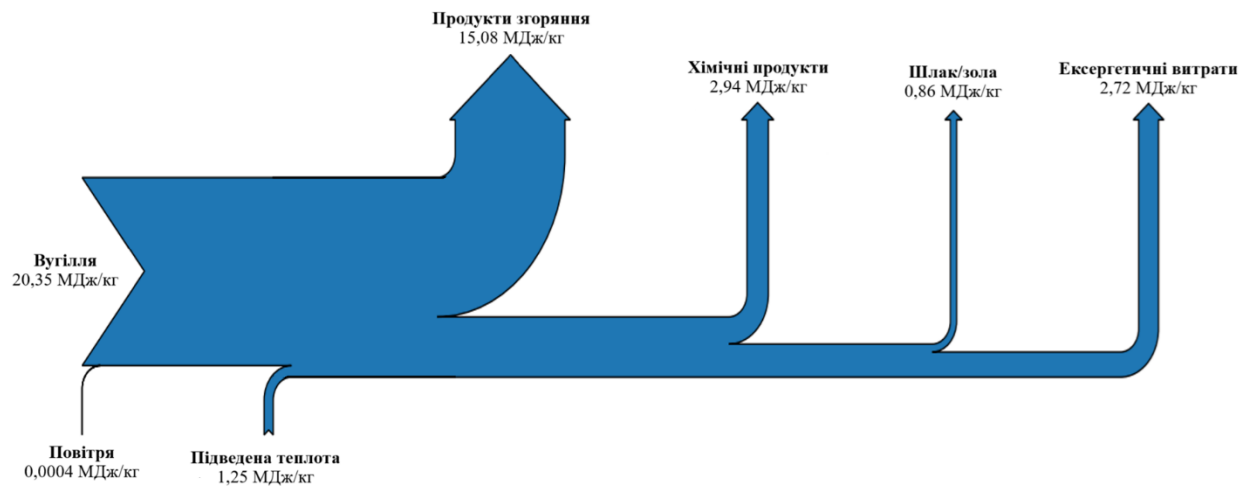


Рисунок 5.14 – Ексергетичний баланс тристадійного процесу термохімічної переробки «піроліз - повітряна газифікація - згоряння»

Структура витратної частини ексергетичного балансу представлена на рисунку 5.15.

Аналіз структури витратної частини ексергетичного балансу тристадійного процесу термохімічної переробки «піроліз - повітряна газифікація - згоряння» показує, що домінуючою складовою є фізична ексергія продуктів згоряння, частка якої становить 68%, що визначає основний напрям використання енергетичного ресурсу процесу. Хімічна ексергія продуктів згоряння становить 1,8%, що свідчить про практично повне перетворення хімічної ексергії палива в процесі згоряння.

Частка хімічної ексергії продуктів переробки становить 13,6%, що відображає збереження частини хімічного потенціалу в проміжних продуктах переробки. Ексергетичні втрати досягають 12,6% і визначаються сукупною дією необоротностей на стадіях піролізу, газифікації та згоряння, а також

втратами з винесенням твердих і рідких частинок та тепловими втратами в навколишнє середовище.

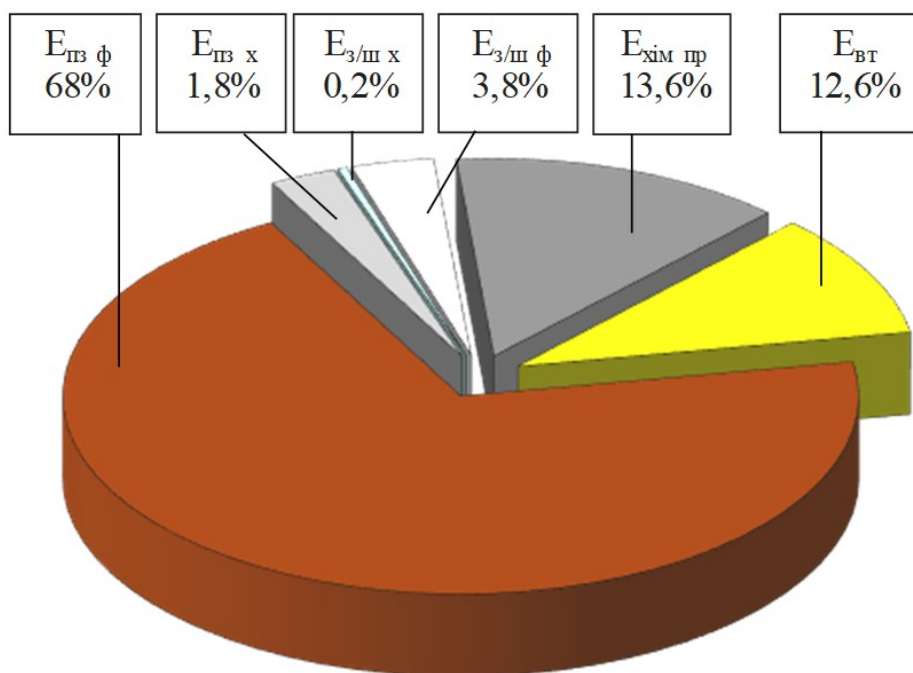


Рисунок 5.15 – Структура витратної частини ексергетичного балансу тристадійного процесу термохімічної переробки «піроліз - повітряна газифікація - згорання»

Визначено значення ексергетичних ККД процесу піролізу з наступною повітряною газифікацією та згоранням при повному використанні фізичної ексергії (утилізація фізичної ексергії продуктів згорання і фізичної ексергії шлаку), які склали:  $ККД_{заг} = 87,4\%$ ,  $ККД_{хім} = 16,2\%$ ,  $ККД_{фіз} = 71,2\%$ .

#### 5.4 Ексергетичний аналіз тристадійного процесу термохімічної переробки «піроліз - киснева газифікація - згорання»

Досліджено схему тристадійного процесу термохімічної переробки: процес піролізу вугілля з наступною кисневою газифікацією коксового

залишку і з наступним згорянням генераторного і піролізного газу з одержанням продуктів згорання. Схема процесу представлена на рисунку 5.16.

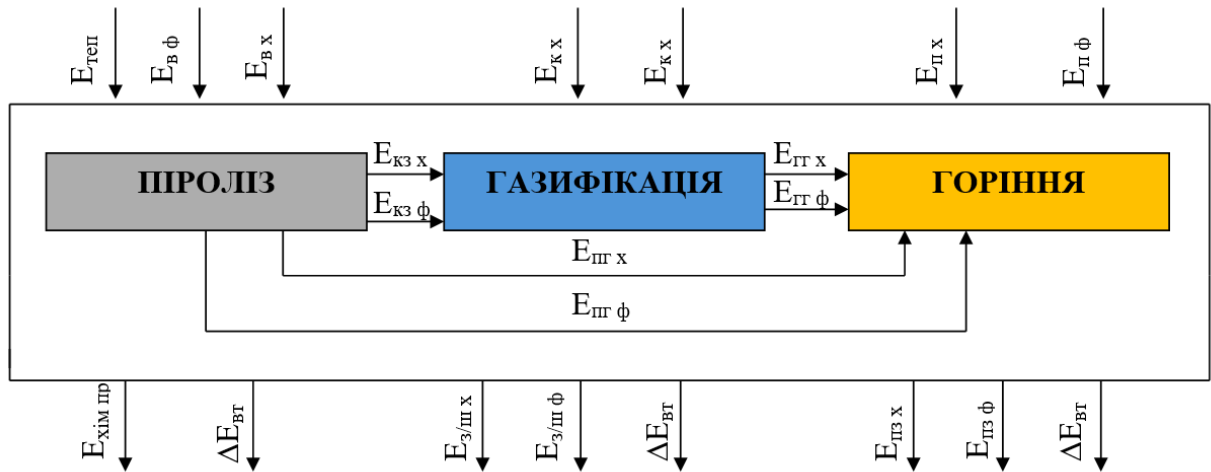


Рисунок 5.16 - Схема тристадійного процесу термохімічної переробки вугілля «піроліз - киснева газифікація - згорання»

Ексергетичний баланс процесу піролізу з наступною кисневою газифікацією і згоранням генераторного і піролізного газів, МДж/кг вугілля:

$$E_{\text{теп}} + E_{\text{вх}} + E_{\text{вф}} + E_{\text{пх}} + E_{\text{пф}} + E_{\text{кх}} + E_{\text{кф}} = E_{\text{пзх}} + E_{\text{пзф}} + E_{\text{з/шх}} + E_{\text{з/шф}} + E_{\text{хімпр}} + E_{\text{вт}}, \quad (5.14)$$

де  $E_{\text{теп}}$  – фізична ексергія на ведення процесу піролізу;

$E_{\text{вх}}$  – хімічна ексергія вугілля;

$E_{\text{вф}}$  – фізична ексергія вугілля;

$E_{\text{пх}}$  – хімічна ексергія повітря;

$E_{\text{пф}}$  – фізична ексергія повітря;

$E_{\text{кх}}$  – хімічна ексергія кисню;

$E_{\text{кф}}$  – фізична ексергія кисню;

$E_{\text{пзх}}$  – хімічна ексергія продуктів згорання;

$E_{\text{пзф}}$  – фізична ексергія продуктів згорання;

$E_{\text{з/шх}}$  – хімічна ексергія золи або шлаку;

$E_{з/ш\ \phi}$  – фізична ексергія золи або шлаку;

$E_{хім\ пр}$  – ексергія хімічних продуктів, одержаних при піролізі;

$\Delta E_{вт}$  – ексергетичні втрати.

Відповідно до формул (5.1)-(5.6) визначені показники ексергетичної досконалості процесу піролізу вугілля з наступною кисневою газифікацією і згоранням, на основі отриманих результатів складені матеріальний і ексергетичний баланси. Результати ексергетичного балансу процесу наведено на рисунку 5.17 у вигляді Sankey-діаграми.

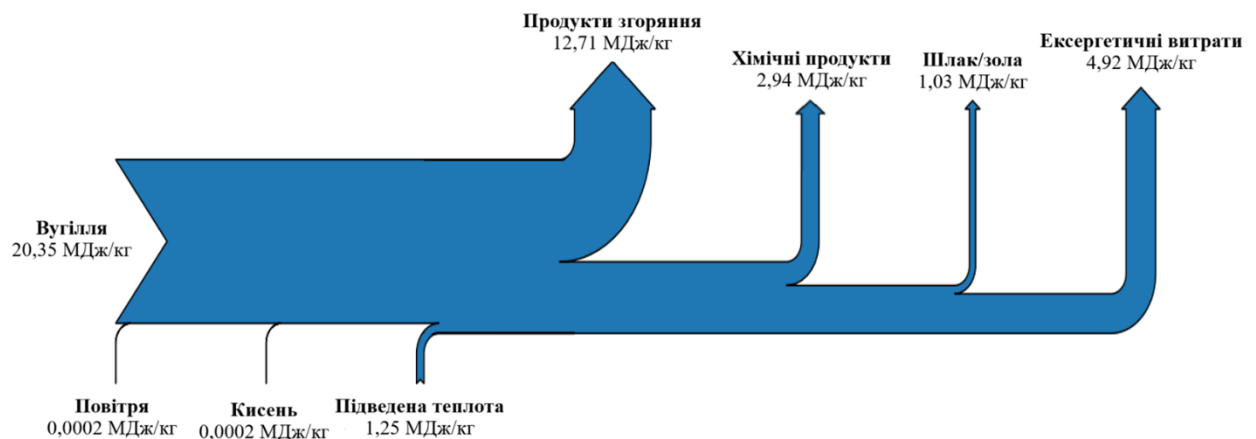


Рисунок 5.17 – Ексергетичний баланс трьохстадійного процесу термохімічної переробки «піроліз - киснева газифікація - згорання»

Структура витратної частини ексергетичного балансу процесу піролізу з наступною кисневою газифікацією та подальшим згоранням генераторного і піролізного газів представлена на рисунку 5.18.

Як видно з отриманих результатів, порівняно з трьохстадійною схемою «піроліз - повітряна газифікація - згорання», використання кисневої газифікації призводить до зменшення частки ексергії продуктів згорання з 69,8% до 58,8%, що свідчить про зниження рівня концентрації ексергії у фізичній складовій газового потоку. Одночасно спостерігається істотне зростання ексергетичних втрат з 12,6% до 22,8%, що вказує на підвищення

необоротності процесу. Також збільшується частка ексергії шлаку/золи з 4,0% до 4,8%, внаслідок більш високої температури процесу кисневої газифікації.

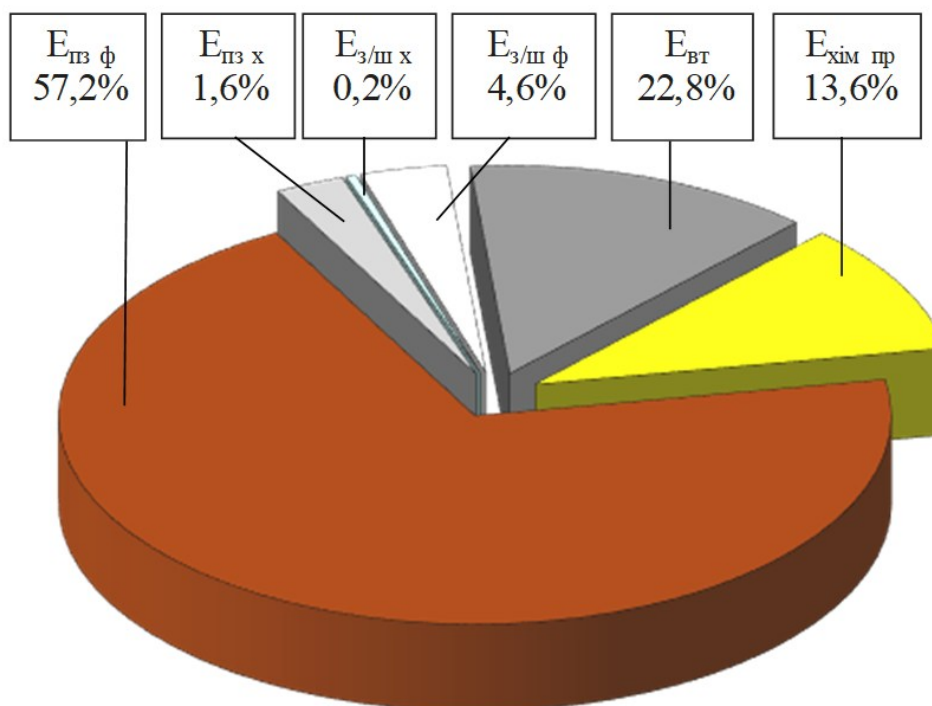


Рисунок 5.18 – Структура витратної частини ексергетичного балансу тристадійного процесу термохімічної переробки вугілля «піроліз - киснева газифікація – згоряння»

Отримані результати свідчать, що заміна повітряної газифікації на кисневу в межах тристадійної схеми не забезпечує підвищення ексергетичної ефективності процесу, а супроводжується зростанням втрат і зменшенням частки корисно використаної ексергії у продуктах згоряння.

Відповідно до формул (5.7)-(5.9) отримано значення ексергетичних ККД процесу піролізу з наступною кисневою газифікацією і згоранням при повному використанні фізичної ексергії (утилізація фізичної ексергії продуктів згоряння і фізичної ексергії шлаку), які склали:  $ККД_{заг} = 77,3\%$ ,  $КПД_{хім} = 15,7\%$ ,  $КПД_{фіз} = 61,6\%$ .

### 5.5. Порівняльний аналіз досліджуваних схем процесу термохімічної переробки вугілля

Узагальнені результати, отримані при дослідженні ексергетичних балансів різних схем термохімічної переробки вугілля, наведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Дані ексергетичних балансів досліджуваних схем термохімічної переробки вугілля

Статті балансу, МДж/кг вугілля	Схеми переробки вугілля				
	повітряна газифікація і згорання генераторного газу		піроліз, киснева газифікація і згорання	піроліз, повітряна газифікація і згорання	піроліз і згорання
	без охолодження газу	з охолодженням газу			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
<b>Прибуткова частина балансу</b>					
Вугілля	20,35	20,35	20,35	20,35	20,35
Кисень	-	-	0,0002	-	-
Повітря	0,0003	0,0003	0,0002	0,0004	0,0005
Фізична ексергія (для піролізу)	-	-	1,25	1,25	1,25
Сумарна ексергія прибуткової частини	20,35	20,35	21,60	21,60	21,60

Подовження табл. 5.1

<b>Витратна частина балансу</b>					
1	2	3	4	5	6
Шлак/зола	0,22	0,22	1,03	0,86	0,80
Хімічні продукти	-	-	2,94	2,94	2,94
Продукти згорання	12,54	10,04	12,71	15,08	15,67
Фізична ексергія (теплота)	-	3,14	-	-	-
Ексергетичні втрати	7,60	6,95	4,92	2,72	2,19
Сумарна ексергія витратної частини	20,35	20,35	21,60	21,60	21,60

На рисунку 5.19-5.20 наведені отримані залежності ККД ексергетичної досконалості (загальної, з одержання хімічної та фізичної ексергії) цих схем термохімічної переробки вугілля.

Аналіз отриманих залежностей показує, що для всіх розглянутих схем визначальну роль у формуванні загального ексергетичного ККД відіграє фізична складова, тоді як внесок хімічної ексергії є обмеженим і не перевищує 15-20% залежно від схеми. Найвищі значення загального ККД характерні для схем, що включають стадію піролізу, зокрема «піроліз - згорання», де ККД досягає максимальних значень серед розглянутих варіантів.

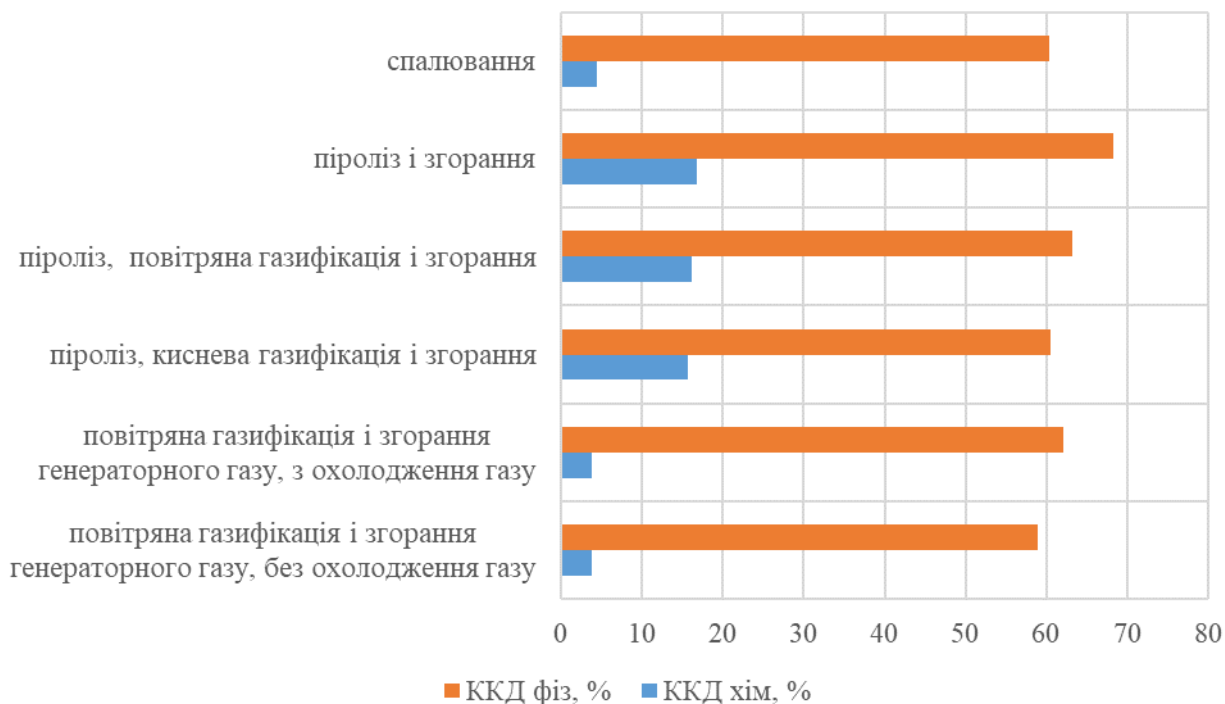


Рисунок 5.19 – ККД ексергетичної досконалості схем термохімічної переробки вугілля по одержанню фізичної ексергії  $ККД_{фіз}$  та по одержанню хімічної ексергії  $ККД_{хім}$

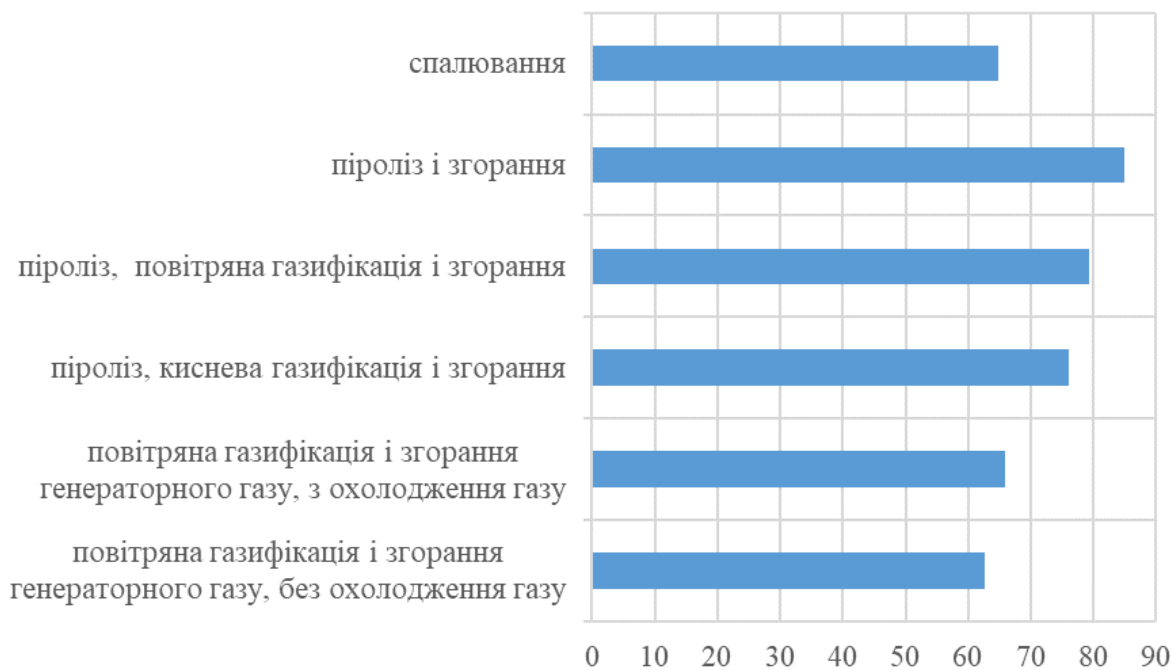


Рисунок 5.20 – Загальний ККД ексергетичної досконалості схем термохімічної переробки вугілля

Водночас двостадійна схема «повітряна газифікація - згорання генераторного газу» демонструє нижчі значення ККД, однак її модифікація із попереднім охолодженням генераторного газу перед камерою згорання забезпечує підвищення загального ККД та більш ефективного використання фізичної ексергії за рахунок формування додаткового теплового потенціалу. Це дозволяє зменшити частку ексергетичних втрат і підвищити рівень термодинамічної досконалості процесу в порівнянні з аналогічною схемою без охолодження.

Схеми, що включають стадію піролізу, характеризуються підвищеними значеннями ККД, що пов'язано з перерозподілом ексергії між фізичною та хімічною складовими. Однак наявність значної частки хімічної ексергії продуктів піролізу (на рівні близько 14%) вказує на необхідність їх подальшої утилізації або переробки. Без відповідної обробки такі продукти можуть виступати джерелом екологічних ризиків, що обмежує практичну реалізацію подібних схем без додаткових технологічних рішень.

Таким чином, з урахуванням як термодинамічних показників, так і технологічних та екологічних аспектів, найбільш раціональною є схема повітряної газифікації вугілля з наступним згоранням генераторного газу з його попереднім охолодженням перед камерою згорання. Вона забезпечує підвищення ексергетичної ефективності порівняно з базовою схемою газифікації та не потребує додаткових стадій утилізації хімічних продуктів, характерних для процесів піролізу.

Оскільки фізична ексергетична досконалість є величиною непостійною і залежить від термодинамічних факторів і ступеня утилізації фізичної ексергії продуктів переробки, з метою досягнення найвищої ефективності використання палива необхідно повне використання фізичної ексергії (утилізація фізичної ексергії продуктів згорання і фізичної ексергії шлаку/золи) в комплексних енергетичних схемах використання вугілля [134].

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Виконано системне порівняльне ексергетичне дослідження комбінованих схем термохімічної переробки вугілля в єдиному методологічному полі, що дозволило зіставити пряме згоряння вугілля та багатостадійні схеми за єдиними показниками, а саме загальним ексергетичним ККД, ККД за одержанням фізичної ексергії, ККД за одержанням хімічної ексергії та рівнем ексергетичних втрат. Показано, що роздільна оцінка фізичної та хімічної ексергії змінює інтерпретацію ефективності схем переробки вугілля.

2. Досліджено та виконано порівняльний аналіз двох схем двостадійного процесу термохімічної переробки вугілля, що включає повітряну газифікацію з подальшим спалюванням генераторного газу без попереднього охолодження та з його охолодженням перед камерою згоряння до температури 120 °С. Залежно від способів та режимів повітряної газифікації температура генераторного газу становить 800-1800 °С.

Отримані результати показали, що ексергія надходження системи практично повністю формується хімічною ексергією вугілля (близько 99,9 %), яка трансформується переважно у фізичну ексергію продуктів згоряння. Для схеми без охолодження генераторного газу встановлено високий рівень ексергетичних втрат (до 37,3%), що обумовлено значною необоротністю процесу горіння, тоді як частка корисно використаної фізичної ексергії обмежується умовами її утилізації. Попереднє охолодження генераторного газу забезпечує формування додаткового потоку фізичної ексергії теплоти (до 15,4 %), що призводить до зниження ексергетичних втрат (до 34,2 %) та підвищення загального ексергетичного ККД процесу.

3. Вперше встановлено наявність оптимуму загального ексергетичного ККД двостадійного процесу газифікації вугілля з подальшим спалюванням генераторного газу. Показано, що за відсутності охолодження генераторного газу максимальне значення ККД досягається при температурі генераторного

газу 1273-1373 К і становить близько 63,0%, тоді як подальше підвищення температури призводить до його зниження. Встановлено, що застосування охолодження генераторного газу змінює характер залежності та зміщує оптимум початкової температури генераторного газу в область 1373-1573 К з підвищенням ККД до 65 %.

Охолодження генераторного газу перед спалюванням забезпечує підвищення ексергетичного ККД на 1,5-2 % в зоні оптимуму та на 5-7 % більше при високих температурах. Отримані результати свідчать про визначальний вплив умов теплової обробки генераторного газу на положення оптимуму та рівень ексергетичної ефективності процесу.

4. Виконано дослідження та порівняльну ексергетичну оцінку тристадійних схем термохімічної переробки вугілля з повітряною та кисневою газифікацією коксового залишку після стадії піролізу. Встановлено, що тип окисника на стадії газифікації істотно впливає на подальший розподіл ексергії в системі та визначає співвідношення між корисною фізичною ексергією продуктів згоряння і незворотними втратами процесу.

Для схеми «піроліз – повітряна газифікація – згоряння» характерним є вищий рівень концентрації ексергії у фізичній складовій продуктів згоряння (її частка становить 68 %) тоді як у схемі з кисневою газифікацією фізична ексергія становить 57,2 %. Одночасно перехід до кисневої газифікації супроводжується зростанням ексергетичних втрат з 12,6 % до 22,8 %, що вказує на збільшення необоротності сукупного тристадійного процесу.

Показано, що збереження однакової частки хімічної ексергії продуктів піролізу в обох схемах не компенсує зменшення фізичної ексергії продуктів згоряння та зростання втрат при кисневій газифікації. Тому з позицій ексергетичної досконалості більш обґрунтованою є схема «піроліз - повітряна газифікація - згоряння», для якої забезпечується більша частка корисного високотемпературного потоку продуктів згоряння, придатного для подальшої утилізації теплового потенціалу та нижчий рівень ексергетичних втрат.

5. Показано, що високі значення ексергетичного ККД схем із піролізом не можуть розглядатися як самодостатній критерій їх переваги без урахування подальшого використання продуктів процесу. Наявність хімічних продуктів піролізу з часткою хімічної ексергії близько 13,6% свідчить про збереження суттєвого хімічного потенціалу, реалізація якого потребує окремої стадії утилізації або переробки. За відсутності такої стадії частина ексергетичного потенціалу залишається технологічно не використаною, а поводження з хімічними продуктами піролізу ускладнює практичне застосування схеми.

За сукупністю ексергетичних, технологічних та екологічних критеріїв найбільш обґрунтованою серед розглянутих схем є повітряна газифікація вугілля з подальшим згорянням генераторного газу та його попереднім охолодженням перед камерою згоряння. Ця схема забезпечує підвищення загального ексергетичного ККД за рахунок утилізації фізичної ексергії генераторного газу, зменшує ексергетичні втрати порівняно з варіантом без охолодження та не потребує додаткової технологічної стадії для утилізації хімічних продуктів піролізу.

Основні положення розділу 5 опубліковано в [134, 135]

## ВИСНОВКИ

У дисертації розв'язано актуальну науково-технічну задачу підвищення ефективності газифікації високозольного вугілля на основі встановлення закономірностей формування енергетичного оптимуму процесу за результатами узгодженого дослідження температури, складу, теплоти згоряння та питомого виходу генераторного газу при зміні параметрів окисника, з урахуванням впливу мінеральної складової палива, екологічних характеристик генераторного газу та ексергетичної ефективності схем термохімічної переробки.

За результатами виконаної дисертаційної роботи можна сформулювати такі висновки:

1. Вперше встановлено, що коефіцієнт витрати окисника є визначальним неперервним керувальним параметром процесу газифікації високозольного вугілля, зміна якого зумовлює узгоджену трансформацію температури процесу, складу окисника, теплоти згоряння, складу та питомого виходу генераторного газу, причому енергетично оптимальний режим для всіх досліджених умов формується при коефіцієнті витрати окисника 0,3-0,32. Показано, що реакція зазначених параметрів на зміну коефіцієнта витрати окисника має стійку тристадійну структуру, яка включає область неповного перетворення, оптимальну область та область надлишкового окислення. Встановлено, що зі збільшенням вмісту кисню в окиснику положення оптимуму не зміщується, а використання запропонованого критерію за паливною складовою  $\lg((CO+H_2)/CO_2)$  дозволяє однозначно ідентифікувати область раціональних режимів газифікації.

2. Запропоновано інтегральний енергетичний показник, що одночасно враховує питомий вихід генераторного газу та його нижчу теплоту згоряння, і вперше встановлено, що цей показник має чітко виражений максимум при коефіцієнті витрати окисника 0,3 для всіх досліджених умов, незважаючи на протилежний характер зміни його складових при збільшенні подачі окисника.

Встановлено, що максимальні значення інтегрального енергетичного показника становлять 17,2–18,1 МДж/кг вугілля залежно від вмісту кисню в окиснику та показано, що повітряна газифікація при оцінці за інтегральним енергетичним показником не є принципово енергетично слабкою.

3. Встановлено, що підігрів окисника в дослідженому діапазоні від 273 К до 1273 К не змінює положення енергетичного оптимуму процесу газифікації, виконує переважно функцію, що інтенсифікує, посилюючи вже сформовані закономірності, тоді як вміст кисню в окиснику є більш визначальним та формує відновлювально-окислювальний склад генераторного газу. Підігрів окисника сприяє збільшенню відношення  $\text{CO}/\text{CO}_2$  на 20 %, але не призводить до аналогічного зростання  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

4. Отримано закономірності впливу деяких мінерально-хімічних компонентів палива на процес газифікації високосольного вугілля та встановлено, що підвищення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  зумовлює зниження температури газифікації приблизно на 100 К при повітряному та на 200–250 К при кисневому дутті. Для повітряної газифікації збільшення вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  від 2 до 16 % супроводжується зростанням сумарного вмісту  $\text{CO}+\text{H}_2$  майже на 40 % і зменшенням  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$  приблизно на 16 %, що свідчить про покращення відновлювального потенціалу та енергетичних характеристик генераторного газу. Встановлено, що введення Fe у кількостях 0,02 і 0,04 кг/кг не спричиняє істотної зміни температури газифікації і не зміщує положення оптимуму процесу, але забезпечує помірне підвищення інтегрального енергетичного показника.

5. Отримало подальший розвиток уявлення про технологічну роль сольового комплексу мінеральної частини лужного вугілля в процесі газифікації та встановлено, що зі збільшенням вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  і Cl зростають концентрації HCl, NaCl і KCl у продуктах газифікації, а в генераторний газ переходить 54–71 % натрію і 61–69 % хлору від їх вмісту у вихідному паливі.

6. Встановлено узгоджені закономірності формування сірко- та азотовмісних компонентів генераторного газу при газифікації високосольного

вугілля при одночасному варіюванні температури, вмісту кисню в окиснику та коефіцієнта витрати окисника. Показано, що визначальним параметром керування формами сполук сірки та азоту є саме коефіцієнт витрати окисника, при його значеннях менше 0,3 переважають відновні форми з'єднань, у діапазоні 0,3–0,35 формується перехідна область, а при подальшому зростанні відбувається перехід до окислювальних форм з'єднань. Обґрунтовано можливість використання запропонованого інтегрального показника  $\lg[(\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{SH})/(\text{SO}_2 + \text{SO})]$  як критерію розподілу між відновними та окислювальними формами сірки.

7. Встановлено наявність оптимуму загального ексергетичного ККД двостадійного процесу газифікації вугілля з подальшим спалюванням генераторного газу. Показано, що без попереднього охолодження генераторного газу максимум ККД досягається при температурі 1273–1373 К і становить близько 63 %, тоді як при охолодженні генераторного газу до 393 К оптимум зміщується в область 1373–1573 К, а ККД зростає до 65 %. При цьому ексергетичні втрати знижуються з 37,3 % до 34,2 %, а додатковий потік фізичної ексергії теплоти сягає 15,4 %.

8. Розроблені підходи до побудови режимних карт газифікації вугілля та практичні рекомендації щодо вибору екологічно доцільних режимів газифікації високосольного вугілля передані для подальшого використання до Департаменту житлово-комунального господарства та будівництва Дніпропетровської обласної військової адміністрації. Матеріали дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі кафедри енергетичних систем та енергоменеджменту Українського державного університету науки і технологій при викладанні дисциплін для студентів спеціальності G4 Енерговиробництво.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. International Energy Agency, World Energy Outlook 2026, IEA, Paris, France, Analytical Services <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2026> (дата звернення: 04.05.2026).
2. International Energy Agency. World Energy Outlook 2025. Paris : IEA, 2025. URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2025> (дата звернення: 04.05.2026).
3. Statistical Review of World Energy, 2025 <https://www.energyinst.org/statistical-review> (дата звернення: 04.05.2026)
4. International Energy Agency, Coal 2025. Analysis and forecast to 2030 IEA, Paris, France, Analytical Services <https://www.iea.org/reports/coal-2025> (дата звернення: 04.05.2026).
5. British Petroleum, BP Energy Outlook 2025, BP, London, UK, Market research, 2025, <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2025.pdf>. (дата звернення: 04.05.2026).
6. Tröndle, T., Melnyk, O., Tutova, O., Porieva, V., Neumann, F., Staffell, I., & Patt, A. (2024). Rebuilding Ukraine's energy supply in a secure, economic, and decarbonised way. *Environmental Research Infrastructure and Sustainability*, 4(3), 031002. <https://doi.org/10.1088/2634-4505/ad6738>
7. Boroujeni, R. B., Lak, S. Z., & Rahimpour, M. R. (2024). Coal gasification for syngas production. In *Elsevier eBooks* (pp. 235-249). <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-15740-0.00066-5>
8. Shadle, L. J., Indrawan, N., Breault, R. W., & Bennett, J. (2025). Gasification technology. In M. Lackner, B. Sajjadi, & W.-Y. Chen (Eds.), *Handbook of climate change mitigation and adaptation*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-84483-6\\_40](https://doi.org/10.1007/978-3-031-84483-6_40)

9. Yang, W., Wang, B., & Gupta, R. (2025). Coal and climate change. In *Energy and Climate Change* (pp. 153-194). <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-21927-6.00001-5>
10. Pradhan, P., Bal, D. K., Bhasarkar, J., Chaddha, M. J., & Agnihotri, A. (2025). Advances in Co-Gasification technology for biohydrogen production. In *Apple Academic Press eBooks* (pp. 75-105). <https://doi.org/10.1201/9781003561668-4>
11. Dziva, G., Weitzel, J., Cui, P., Yew, M., Ding, G., Zeng, L., & Li, S. (2025). Low-carbon, hydrogen-rich syngas from sorption-enhanced gasification: A review. *Carbon Capture Science & Technology*, 14, 100372. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2025.100372>
12. Yang, G., Yang, J., Hu, U., Liu, M., Lv, Y., Han, Y., Zheng, T., Cao, Y., Zhu, Y., Liu, W., Huo, Y., Liu, J., & Li, Q. (2025). Emission pathways and reduction strategies of greenhouse gases in coal chemical industry: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(3), 116208. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.116208>
13. Zheng, L., Jiang, X., Wang, S., He, J., Wang, Y., Hu, L., Xie, K., & Wang, P. (2025). Analysis of exergy flow and CCUS carbon reduction potential in coal gasification hydrogen production technology in China. *Energies*, 18(22), 5906. <https://doi.org/10.3390/en18225906>
14. Zhang, W., Li, R., Wu, Y., Wu, S., Huang, S., Mei, Y., Wen, X., & Zhang, A. (2025). Sludge gasification: Mineral behaviours and the high-value utilisation of gasification ash. *Journal of Environmental Management*, 379, 124857. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2025.124857>
15. Kareem, A. A., & Whitty, K. J. (2026). Influence of plastic co-feeding on oxygen utilization pathways in high-temperature coal gasification. *Journal of the Energy Institute*, 126, 102543. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2026.102543>
16. Zhang, F., Chen, W., Wang, S., Yang, J., & Li, Y. (2025). Investigation of the reaction mechanism for supercritical H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> gasification of coal. *Energy*, 320, 135441. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.135441>

17. Ofoe, J. T., Yusuf, M., & Ibrahim, H. (2025). A review on coal pyrolysis and gasification: understanding the chemistries and influence of operating conditions. *Clean Energy*, 9(5), 3-21. <https://doi.org/10.1093/ce/zkaf021>
18. Li, W., Wang, C., Yu, Z., & Song, Y. (2024). Catalytic coal gasification: mechanism, kinetics, and reactor model. *International Journal of Coal Science & Technology*, 11(1). <https://doi.org/10.1007/s40789-024-00712-x>
19. Zhu, L., Zhou, X., Alahakoon, Y., Wang, C., Xu, G., Abudula, A., & Guan, G. (2025). Development of staged fluidized-bed gasification systems in Japan: Advances and prospects. *Particuology*, 107, 327-338. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2025.10.019>
20. Li, W., Guo, N., Shang, T., Sun, Y., Li, D., Gao, X., Xiong, W., & Qiao, J. (2025). Knee point-guided heterogeneous surrogate-assisted optimization for multi-objective coal gasification system. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 90, 168-180. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2025.09.028>
21. Pribadi, G. a. D., & Noble, A. (2026). Gasification of Indonesia's Low-Rank coal: A Comparative review of technology options and contextual Considerations. *Fuel*, 414, 138280. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2026.138280>
22. Мірошніченко, Д. В., Пиш'єв, С. В., & Лисенко, Л. А. (2024). Родовища та показники якості бурого вугілля України. Теплова енергетика: шляхи реновації та розвитку (с. 32-37). ТОВ «Гнозіс».
23. Пиш'єв, С., Мірошніченко, Д., & Швед, М. (2024). Реєстр родовищ бурого вугілля України, які рекомендовано використовувати в «зелених» технологіях: довідник. СПОЛОМ.
24. Вольчин, І. А., Дунаєвська, Н. І., Чернявський, М. В., Топал, О. І., & Засядько, І. В. (2013). Перспективи впровадження чистих вугільних технологій в енергетику України. ГНОЗІС. 308 с.
25. Саїк, П. Б., Лисий, Н. Р., Дмитрук, О. О., & Лозинський, В. Г. (2026). Термохімічна утилізація відходів вуглевидобутку: виклики та технологічні можливості. *Науковий Журнал Метінвест Політехніки. Серія: Технічні науки.*, 6, 211-221. <https://doi.org/10.32782/3041-2080/2026-6-26>

26. Мірошніченко, Д. В., Ковальов, Є. Т., & Десна, Н. О. (2020). Термічний аналіз та кінетика газифікації твердих залишків вуглехімічного виробництва. *Питання хімії та хімічної технології*, (4), 108-117.
27. Miroshnichenko, D., Desna, N., & Shulga, I. (2019). Study of the solid residue of coal pressure gasification. *Vuhlekhimichnyi Zhurnal*, (4), 3-11.
28. Miroshnichenko, D., Koval, V., & Borisenko, O. (2025). Thermal degradation and gasification potential of low-rank coals. *Resources*, 14(1), Article 5.
29. Sharabura, T., Pinchuk, V., Pinchuk, S., & Chemerynskyi, M. (2025). Activation of carbon-containing raw materials in combustion and gasification processes (V. Pinchuk, Ed.). Lira LTD. <https://doi.org/10.23877/978-617-8778-37-8>
30. Дичковський, Р. О. (2013). Наукові засади синтезу технологій видобування вугілля у слабометаморфізованих породах. *Нац. гірн. ун-т*. 272 с.
31. Дичковський, Р. О. (2015). До питання керування гірським тиском при свердловинній підземній газифікації вугілля. *Геотехнічна механіка*, (122), 226-237.
32. Дичковський, Р. О., Табаченко, М. М., & Фальштинський, В. С. (2015). Зміни гірського масиву при фізико-хімічних геотехнологіях газифікації вугілля. *Нац. гірн. ун-т*. 238 с.
33. Falshtynskyi, V., Lozynskyi, V., Saik, P., Dychkovskyi, R., & Tabachenko, M. (2016). Substantiating parameters of stratification cavities formation in the roof rocks during underground coal gasification. *Mining of Mineral Deposits*, 10(1), 16-24. <https://doi.org/10.15407/mining10.01.016>
34. Dudnyk, O., Dunaevskaya, N., & Sokolovska, I. (2019). Application of the technologies of combined-cycle power plants with the integrated gasification of solid and liquid fuel in the global energy industry and prospects for their introduction in Ukraine. *The Problems of General Energy*, 2019(3), 37-44. <https://doi.org/10.15407/pge2019.03.037>

35. Dunaevska, N., Bondzyk, D., Nehamin, M., Miroshnichenko, Y., Beztsenny, I., Yevtukhov, V., & Shudlo, T. (2020). Technology of anthracite and solid biofuels Co-Firing in pulverized coal boilers of TPP and CHP. *Nauka Ta Innovacii*, 16(5), 86-96. <https://doi.org/10.15407/scin16.05.086>
36. Пат. 143010 Україна, МПК F23С 1/00, 7/00. Спосіб переобладнання газомазутного котлоагрегату великої потужності на спалювання кам'яного вугілля / Мірошніченко Є.С., Чернявський М.В.- № u201912048, заявл. 19.12.2019, опубл. 10.07.2020, Бюл. №13.
37. Aydar, E., Gul, S., Unlu, N., Akgun, F., & Livatyali, H. (2014). Effect of the type of gasifying agent on gas composition in a bubbling fluidized bed reactor. *Journal of the Energy Institute*, 87(1), 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2014.02.004>
38. Biswas, A. K., Sukswan, W., Phoungthong, K., & Wae-Hayee, M. (2021). Effect of equivalent ratio (ER) on the flow and combustion characteristics in a typical underground coal gasification (UCG) cavity. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 86(2), 28-38. <https://doi.org/10.37934/arfmts.86.2.2838>
39. Sher, F., Hameed, S., Omerbegović, N. S., Chupin, A., Hai, I. U., Wang, B., Teoh, Y. H., & Yildiz, M. J. (2024). Cutting-edge biomass gasification technologies for renewable energy generation and achieving net zero emissions. *Energy Conversion and Management*, 323, 119213. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.119213>
40. Zhu, D., Wang, Q., Xie, G., Ye, Z., Zhu, Z., & Ye, C. (2023). Effect of air equivalence ratio on the characteristics of biomass partial gasification for syngas and biochar co-production in the fluidized bed. *Renewable Energy*, 222, 119881. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119881>
41. Clemente-Castro, S., Palma, A., Ruiz-Montoya, M., Giráldez, I., & Díaz, M. (2023). Comparative study of the combustion, pyrolysis and gasification processes of *Leucaena leucocephala*: Kinetics and gases obtained. *Heliyon*, 9(7), e17943. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17943>

42. Habibollahzade, A., Ahmadi, P., & Rosen, M. A. (2020). Biomass gasification using various gasification agents: Optimum feedstock selection, detailed numerical analyses and tri-objective grey wolf optimization. *Journal of Cleaner Production*, 284, 124718. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124718>
43. Silva, I. P., Silva, B. R., Santana, H. E., Souza, W. L., Silva, G. F., Ruzene, D. S., & Silva, D. P. (2025). Operational assessment of downdraft gasification of agricultural residues from cassava cultivation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 114, 326-336. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.02.427>
44. Mastellone, M. L., Zaccariello, L., Santoro, D., & Arena, U. (2011). The O<sub>2</sub>-enriched air gasification of coal, plastics and wood in a fluidized bed reactor. *Waste Management*, 32(4), 733-742. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.005>
45. Yang, Z., Zhang, L., Peng, J., & Guo, M. (2015). Gasification of Inferior Coal with High Ash Content under CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Atmospheres. *International Journal of Green Energy*, 12(10), 1046-1053. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.962031>
46. Dave, P. P., Shah, P. D., Poonawala, T. Y., Channiwala, S. A., & Parikh, J. K. (2023). Determination of optimally feasible operating parameters for gasification of high-ash-content coal. *MRS Energy & Sustainability*, 10(1), 100-112. <https://doi.org/10.1557/s43581-022-00056-6>
47. Piazzzi, S., Patuzzi, F., & Baratieri, M. (2022). Energy and exergy analysis of different biomass gasification coupled to Fischer-Tropsch synthesis configurations. *Energy*, 249, 123642. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123642>
48. Yang, S., Ren, Q., Han, S., Cui, R., Hu, Y., Heng, Y., Dong, S., Li, L., Gong, M., Liang, C., Guo, S., Fang, N., & Li, W. (2025). Coal gasification-combustion system – Part I: Principle and nitrogen migration characteristics. *Fuel*, 398, 135527. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135527>
49. Siepmann, M., Yazhenskikh, E., & Müller, M. (2024). Investigations on the release of heavy metals during the gasification of simulated waste wood. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 25(8), 113-135. <https://doi.org/10.1615/interjenercleanenv.2024051708>

50. Li, L., Zhou, L., Ren, Q., Cui, R., Yang, S., Li, W., & Dong, S. (2025). Influence of ash composition on slag properties and network structure in coal gasification fine slag: A high-temperature melting perspective. *Energy*, 329, 136816. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.136816>
51. Zhang, B., Tian, Z., Wang, Q., Jia, R., Ma, D., & Guilin, X. (2025). Experimental and DFT investigation on the impact of red mud waste on syngas and char from lignite partial gasification. *Energy*, 327, 136352. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.136352>
52. Niu, Y., Han, S., Chi, Z., & Wang, L. (2025). Effect of La, Ce or Pr modified DoI-C dual-support catalysts on the co-gasification of coal gangue and biomass for the production of hydrogen-rich gas. *Renewable Energy*, 256, 124181. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2025.124181>
53. Yang, N., Xiong, S., Zhang, S., Lv, F., Zhang, Y., Wang, X., Li, Z., Wang, H., & Xu, J. (2024). Influence of pre-oxidization on the surface condition, pore structure and capacitance performance of activated carbon derived from coal gasification fine slag. *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, 709, 136078. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.136078>
54. Ivanova, A. (2020). High-chlorine coal as a deferred demand product. *Geological Journal*, 0(4), 34-42. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.4.206734>
55. Li, X., Li, J., Wu, G., Bai, Z., & Li, W. (2018). Clean and efficient utilization of sodium-rich Zhundong coals in China: Behaviors of sodium species during thermal conversion processes. *Fuel*, 218, 162-173. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.027>
56. Zi, J., Ma, D., Wang, X., Rahman, Z. U., Li, H., & Liao, S. (2020). Slagging behavior and mechanism of high-sodium-chlorine coal combustion in a full-scale circulating fluidized bed boiler. *Journal of the Energy Institute*, 93(6), 2264-2270. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.06.009>
57. Zi, J., Ma, D., Rahman, Z., Wang, X., Li, H., & Liao, S. (2020). Effects of temperature and additives on ash transformation and melting of high-alkali-

chlorine coal. *Thermal Science*, 24(6 Part A), 3501-3510.  
<https://doi.org/10.2298/tsci200313271z>

58. Дунаєвська, Н. І., Корчевий, Ю. П., Туз, В. О., & Неїло, Р. В. (2011). Солоне вугілля України. Стан та шляхи використання. Енергетика: економіка, технології, екологія, 1(28), 16-22.

59. Шендрік Т. Г. Структура, фізико-хімічні властивості та перспективи енергохімічного використання солоного вугілля : дис. ... д-ра хім. наук : 02.00.13 / Ін-т фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України. Донецьк, 1999. 524 с.

60. Fateiev, A., Yasynetskyi, A., & Lazariiev, Y. (2021). Environmental aspects of coal use with high sodium and chlorine content. *Ecological Sciences*, 6, 24-30. <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2021.eco.6-39.4>

61. Yu, S., Zhang, C., Zhang, X., Li, X., Wei, B., Tan, P., Fang, Q., Chen, G., & Xia, J. (2019). Release and transformation characteristics of Na/Ca/S compounds of Zhundong coal during combustion/CO<sub>2</sub> gasification. *Journal of the Energy Institute*, 93(2), 752-765. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.05.007>

62. Song, G., Yang, S., Song, W., & Qi, X. (2017). Release and transformation behaviors of sodium during combustion of high alkali residual carbon. *Applied Thermal Engineering*, 122, 285-296. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.04.139>

63. Bläsing, M., & Müller, M. (2012). Release of Alkali Metal, Sulfur, and Chlorine Species during High-Temperature Gasification of Coal and Coal Blends in a Drop Tube Reactor. *Energy & Fuels*, 26(10), 6311-6315. <https://doi.org/10.1021/ef301205j>

64. Peng, A., Lu, H., Zhao, W., Morvan, H., & Zhu, M. (2025). Characteristics of ash accumulation and alkali metal migration in Coal-Fired power station boilers under Low-Load combustion. *Processes*, 13(1), 242. <https://doi.org/10.3390/pr13010242>

65. Wei, B., Tan, H., Wang, Y., Wang, X., Yang, T., & Ruan, R. (2017). Investigation of characteristics and formation mechanisms of deposits on different

positions in full-scale boiler burning high alkali coal. *Applied Thermal Engineering*, 119, 449-458. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.02.091>

66. Liu, J., Ma, G., Du, Y., Wang, C., Zhao, Y., Wu, W., Shi, L., Zhao, L., & Che, D. (2025). Simulation study on mineral transformation behaviors and ash fusion characteristics during high-alkali coal combustion under deep peaking conditions. *Fuel*, 399, 135662. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135662>

67. Su, J., Zhuo, X., Zhang, L., Zhang, B., Wang, L., & Ni, Z. (2024). Efficient and accurate removal of Na from Xinjiang Zhundong coal with low concentration ammonium salts. *SHILAP Revista De Lepidopterología*. <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2023.0379>

68. Luo, J., Yi, H., Wang, J., Wang, Z., Shen, B., Xu, J., Liu, L., Shi, Q., & Huang, C. (2023). Effect of alkaline metals (Na, Ca) on heavy metals adsorption by kaolinite during coal combustion: Experimental and DFT studies. *Fuel*, 348, 128503. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128503>

69. Yang, S., Song, G., Na, Y., Qi, X., & Yang, Z. (2018). Experimental study on the recovery of sodium in high sodium fly ash from thermochemical conversion of Zhundong coal. *Fuel*, 229, 22-33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.020>

70. Xiao, R., Wang, Y., Zhang, Y., Xiong, Z., Zhang, J., & Zhao, Y. (2022). Effect of kaolinite additive on water-soluble sodium release and particle matter formation during Zhundong coal combustion. *Fuel*, 333, 126422. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126422>

71. Li, X., Zhi, L., Shi, W., Kong, L., Bai, J., Yu, J., Reinmüller, M., Guhl, S., Meyer, B., & Li, W. (2020). Effect of  $K_2O/Na_2O$  on fusion behavior of coal ash with high silicon and aluminum level. *Fuel*, 265, 116964. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116964>

72. Zhang, L., Huang, S., Lei, Z., Li, Z., Zhang, W., Kang, S., Wang, Z., Ren, S., Shui, H., & Yan, J. (2024). Slagging inhibition through co-firing of coal gangue and high sodium coal: An experimental and modelling study. *Fuel*, 378, 132897. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132897>

73. Zhang, H., Yu, K., & Zhu, Z. (2018). Steam gasification reactivity of a high-sodium coal fly ash obtained from a pilot scale CFB gasifier. *International Journal of Coal Science & Technology*, 5(2), 244-252. <https://doi.org/10.1007/s40789-018-0192-7>

74. Про оцінку впливу на довкілля : Закон України від 23.05.2017 № 2059-VIII : Відомості Верховної Ради України. 2017. № 29. Ст. 315. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2059-19#Text> (дата звернення: 04.05.2026).

75. Про затвердження Порядку проведення робіт, пов'язаних з видачею дозволів на викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря стаціонарними джерелами, обліку суб'єктів господарювання, які отримали такі дозволи : Постанова Кабінету Міністрів України від 13.03.2002 № 302 : станом на 04.05.2026. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/302-2002-%D0%BF#Text> (дата звернення: 04.05.2026).

76. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions - Integrated pollution prevention and control. Official Journal of the European Union. 2010. L 334. P. 17-119. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2010/75/oj/eng> (дата звернення: 04.05.2026).

77. Directive 2001/80/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from large combustion plants. Official Journal of the European Communities. 2001. L 309. P. 1-21. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2001/80/oj/eng> (дата звернення: 04.05.2026).

78. Directive (EU) 2016/2284 of the European Parliament and of the Council of 14 December 2016 on the reduction of national emissions of certain atmospheric pollutants, amending Directive 2003/35/EC and repealing Directive 2001/81/EC. Official Journal of the European Union. 2016. L 344. P. 1-31. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2016/2284/oj/eng> (дата звернення: 04.05.2026).

79. Lei, M., Zeng, Y., Hong, D., Zhao, Z., Tian, X., Zhang, L., & Zhang, Q. (2024). Experimental and ReaxFF MD study on the release characteristics of

gaseous nitrogen during pressurized bituminous coal gasification. *Fuel*, 367, 131428. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131428>

80. Cao, J., Zhang, H., Shi, K., Wen, S., Zhang, W., & Fan, W. (2025). Study on the reaction mechanism of nitrogen migration in pressurized oxy-fuel combustion. *Energy*, 342, 139526. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.139526>

81. Bai, Z., Jiang, X. Z., & Luo, K. H. (2022). A reactive molecular dynamics study of NO removal by nitrogen-containing species in coal pyrolysis gas. *Proceedings of the Combustion Institute*, 39(4), 4573-4581. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2022.07.154>

82. Liu, T., Ding, G., Xu, X., Zhu, L., Li, H., Xu, B., & Li, S. (2026). Nitrogen migration and transformation during municipal sewage sludge pyrolysis: in-situ control and selective formation of NH<sub>3</sub> and HCN. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 196, 107766. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2026.107766>

83. Lin, C., Wang, Y., Wang, X., Cui, B., & Tan, H. (2025). Numerical simulation of NO formation during combustion process of gasified fuel generated from partial gasification of pulverized coal. *Process Safety and Environmental Protection*, 201, 107484. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.107484>

84. Madzarevic, A., Jovancic, P., Djenadic, S., Miletic, F., Ristic, M., & Crnogorac, M. (2024). Anticipated sulfur dioxide emissions from coal-fired power plants. *Thermal Science*, 29(1 Part A), 145-158. <https://doi.org/10.2298/tsci240308167m>

85. Xian, S., Zhang, H., Chai, Z., Jiang, D., & Zhu, Z. (2021). Release Behavior of Sulfur during Fluidized Bed Gasification. *Journal of Thermal Science*, 30(5), 1731-1740. <https://doi.org/10.1007/s11630-021-1476-6>

86. Zhang, H., Zhang, Y., Zhu, Z., & Lu, Q. (2016). Circulating fluidized bed gasification of low rank coal: Influence of O<sub>2</sub>/C molar ratio on gasification performance and sulphur transformation. *Journal of Thermal Science*, 25(4), 363-371. <https://doi.org/10.1007/s11630-016-0872-9>

87. Xian, S., Zhang, H., Fan, Y., Chai, Z., & Zhu, Z. (2021). Effects of the ratio of O<sub>2</sub>/C and H<sub>2</sub>O/C on sulfur release behaviors during fluidized bed gasification. *Fuel*, 297, 120751. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120751>
88. Karuana, F., Prismantoko, A., Putra, H. P., Ruhayat, A. S., Darmawan, A., Saputra, I. N. a. A., Syahril, M., Vuthaluru, H. B., Muflikhun, M. A., & Hariana, H. (2024). Experimental investigation of sulfur and nitrogen oxide emissions and corrosion propensity during the combustion of coals and biomass fuels. *Combustion Science and Technology*, 197(17), 5002-5024. <https://doi.org/10.1080/00102202.2024.2392004>
89. Mihajlović, S., Đorđević, N., Matijašević, S., & Kašić, V. (2025). Treatment of flue gas and coal to reduce air pollution-overview. *Podzemni Radovi*, 46, 123-137. <https://doi.org/10.5937/podrad2501123m>
90. Xue, X., Li, G., Sun, Y., Han, W., Liu, Q., Wang, Y., Hou, Y., Yue, Y., & Wang, S. (2026). Proposal and evaluation of a hydrogen-power-heat cogeneration system using solar-driven supercritical water co-gasification of sludge and coal. *Energy*, 347, 140425. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2026.140425>
91. Li, Y., Xing, G., Xiong, R., Huang, Y., Ge, Z., & Guo, L. (2026). Thermodynamic, environmental, and economic analysis of an auto-thermal supercritical water gasification system of coal for synthesis gas cogeneration. *Energy*, 344, 139981. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2026.139981>
92. Yao, B., Han, X., Shi, H., Li, M., Wu, X., & Han, Z. (2025). Thermodynamic analysis and optimization of coal supercritical water gasification system. *Applied Thermal Engineering*, 279, 127882. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2025.127882>
93. Meng, S., Zulli, P., Yang, C., Wang, Z., Meng, Q., & Zhang, G. (2021). Energy and exergy analyses of an intensified char gasification process. *Energy*, 239, 122417. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122417>
94. Xing, G., Li, Y., Ren, C., Ge, Z., & Guo, L. (2025). Thermodynamic, economic, and environmental analysis of a supercritical water partial oxidation

autothermal cogeneration system of coal. *Journal of Cleaner Production*, 534, 147097. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.147097>

95. Cui, R., Yang, S., Ren, Q., Li, L., Han, S., & Hu, Y. (2026). Experimental study on material transformation and energy utilization in the high temperature purification of coal. *Journal of Cleaner Production*, 552, 147962. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2026.147962>

96. Cui, R., Ren, Q., Yang, S., Han, S., & Hu, Y. (2025). A novel coal purification-combustion system: Effects of activation atmosphere on product characteristics and system efficiency. *Applied Thermal Engineering*, 274, 126768. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2025.126768>

97. Пінчук, В. О., Шарабура, Т. А., Чемеринський, М. С., & Пінчук, С. А. (2024). Ексергетичний аналіз процесів термічної переробки вугілля. *Інтегровані технології та енергозбереження*, (4), 67-77. <https://doi.org/10.20998/2078-5364.2024.4.07>

98. Zheng, L., Jiang, X., Wang, S., He, J., Wang, Y., Hu, L., Xie, K., & Wang, P. (2025). Analysis of exergy flow and CCUS carbon reduction potential in coal gasification hydrogen production technology in China. *Energies*, 18(22), 5906. <https://doi.org/10.3390/en18225906>

99. Prins, M., & Ptasiński, K. (2004). Energy and exergy analyses of the oxidation and gasification of carbon. *Energy*, 30(7), 982-1002. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.08.010>

100. Zhang, Z., Yang, H., & Li, S. (2026). An efficient low-carbon hydrogen-electricity cogeneration system based on coal-biomass complementary gasification coupling with solid oxide fuel cells. *Applied Thermal Engineering*, 289, 129713. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2026.129713>

101. Deep, A. P., & Karmakar, S. (2025). Techno-economic analysis of 500 MWe supercritical thermal power plant with the integration of solid oxide fuel cell. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part a Journal of Power and Energy*, 240(2), 192-211. <https://doi.org/10.1177/09576509251391855>

102. Miao, Z., Tian, M., Wang, C., & Xu, J. (2025). Thermodynamic analysis of a novel high-efficiency coal-based sCO<sub>2</sub> power cycle combining semi-closed oxy-combustion cycle with sCO<sub>2</sub> Brayton cycle. *Energy*, 334, 137659. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.137659>
103. Duan, W., Li, R., Yang, S., Han, J., Lv, X., Wang, Z., & Yu, Q. (2024). Theoretical study on coal gasification behavior in CO<sub>2</sub> atmosphere driven by slag waste heat. *Energy*, 305, 132269. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.132269>
104. Ganzha, A., Zaiets, O., Pidkopai, V., & Marchenko, N. (2016). Analysis of the efficiency of Heat-Exchangers - heat recovery units for energy technology systems and units. *NTU KhPI Bulletin Power and Heat Engineering Processes and Equipment*, 0(10). <https://doi.org/10.20998/2078-774x.2016.10.08>
105. Yurko, V. V., & Ganzha, A. (2018). Improving Recuperative Air Heater to Enlarge its Application Area Provided that the Dust-Laden Heat Carrier is Used. *NTU KhPI Bulletin Power and Heat Engineering Processes and Equipment*, 0(13). <https://doi.org/10.20998/2078-774x.2018.13.08>
106. ДСТУ ISO 17246:2010. Вугілля. Технічний аналіз (ISO 17246:2010, IDT). Київ : Держспоживстандарт України, 2012.
107. ДСТУ ISO 589:2015. Вугілля кам'яне. Визначення загальної вологи (ISO 589:2008, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2018.
108. ДСТУ ISO 562:2015. Вугілля кам'яне та кокс. Визначення виходу летких речовин (ISO 562:2010, IDT). Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2016.
109. ДСТУ ISO 17247:2010. Вугілля. Елементний аналіз (ISO 17247:2006, IDT). Київ : Держспоживстандарт України, 2014.
110. ДСТУ 9045:2020. Паливо тверде. Методи визначення хімічного складу золи. Київ : ДП «УкрНДНЦ», 2020.
111. ДСТУ ISO 1928:2006. Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння (ISO 1928:1995, IDT). Київ : Держспоживстандарт України, 2008.

112. Chemical Equilibrium with Applications. NASA Glenn Research Center. URL: <https://www.nasa.gov/glenn/research/chemical-equilibrium-with-applications/> (дата звернення: 04.05.2026).

113. Ratnadhariya, J., & Channiwala, S. (2008). Three zone equilibrium and kinetic free modeling of biomass gasifier – a novel approach. *Renewable Energy*, 34(4), 1050-1058. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.08.001>

114. Pinchuk, V. A., & Sharabura, T. A. (2013). Computer modeling of coal-water fuel gasification process using an equilibrium thermodynamic model. In Information support of decision-making systems in economic, engineering and organizational fields (pp. 354-371). LONDON-XXI. [https://modern.science.triacon.org/valeriya.pinchuk/2013\\_12.pdf](https://modern.science.triacon.org/valeriya.pinchuk/2013_12.pdf)

115. Li, L., Zhou, L., Ren, Q., Cui, R., Yang, S., Li, W., & Dong, S. (2025). Influence of ash composition on slag properties and network structure in coal gasification fine slag: A high-temperature melting perspective. *Energy*, 329, 136816. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.136816>

116. Pinchuk V., Tutova O., Pinchuk S. (2023). Research of mode and design parameters of roller cooler for dry cooling of liquid slag. *Materials and Metallurgy : 16th International Symposium of Croatian Metallurgical Society. Metalurgija*. Vol. 62, № 3-4. p. 492. <https://hrcak.srce.hr/file/434355>

117. Пінчук В. О., Тутова О. В. (2025). Дослідження попередньої термічної активації вугілля. Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2025 р. / уклад. Д. В. Мірошніченко. Харків : НТУ «ХПІ», С. 77-80. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/e5437926-b3cd-4b76-a747-eba2c303bbc2/content>

118. Тутова О. В., Пінчук В. О. (2023). Дослідження механічної активації вугілля України різних стадій метаморфізму. Молода академія- 2023 : збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів і молодих учених. Дніпро : УДУНТ, Т. 1. С. 131. URL: [https://nmetau.edu.ua/file/tom\\_1\\_23.pdf](https://nmetau.edu.ua/file/tom_1_23.pdf)

119. Pinchuk, V., Tutova, O., Kuzmin, A., Pinchuk, S., Sharabura, T. A., & Chemerinskiy, M. (2026). Energy-optimal excess oxidizer ratio and activation effects in coal gasification. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 27(3), 1-18. <https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2025061343>
120. Тутова, О. В., & Пінчук, В. О. (2026). Термодинамічний аналіз формування енергетичного оптимуму газифікації вугілля. *Modern Problems of Metallurgy*, (29), 304-316. <https://doi.org/10.34185/1991-7848.2026.01.20>
121. Kamara, B., Von Kallon, D. V., & Mashinini, P. M. (2022). Fouling and Slagging Investigation on Ash Derived from Sasol Coal Using ICP and XRF Analytical Techniques. *Applied Sciences*, 12(22), 11560. <https://doi.org/10.3390/app122211560>
122. Garcia-Maraver, A., Mata-Sanchez, J., Carpio, M., & Perez-Jimenez, J. A. (2016). Critical review of predictive coefficients for biomass ash deposition tendency. *Journal of the Energy Institute*, 90(2), 214-228. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.02.002>
123. Ivanova, A. V. (2004). Saline Coals of the Ukraine. *Lithology and Mineral Resources*, 39(3), 254-258. <https://doi.org/10.1023/b:limi.0000027611.56637.0f>
124. Пінчук В. О., Чемеринський М. С., Тутова О. В. (2024). Дослідження процесу газифікації солоного вугілля України. Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції, 17-18 квітня 2024 р. / уклад. Д. В. Мірошніченко. Харків : НТУ «ХПІ», С. 37-40. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/79046>
125. Georgiadis, A., Charisiou, N., & Goula, M. (2020). Removal of hydrogen sulfide from various industrial gases: A review of the most promising adsorbing materials. *Catalysts*, 10(5), 521. <https://doi.org/10.3390/catal10050521>
126. Khabazipour, M., & Anbia, M. (2019). Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Streams Using Porous Materials: A Review. *Industrial & Engineering*

*Chemistry Research*, 58(49), 22133-22164.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b03800>

127. Choleva, E., Mitsopoulos, A., Dimitropoulou, G., Romanos, G. E., Kouvelos, E., Pilatos, G., Beltsios, K., Stefanidis, S., Lappas, A., & Sfetsas, T. (2023). Adsorption of Hydrogen Sulfide on Activated Carbon Materials Derived from the Solid Fibrous Digestate. *Materials*, 16(14), 5119. <https://doi.org/10.3390/ma16145119>

128. Пінчук В. О., Кузьмін А. В., Тутова О. В. (2023). Formation of trace elements during high-temperature coal gasification. Теорія та практика раціонального використання традиційних та альтернативних паливо-мастильних матеріалів : матеріали міжнародної науково-технічної конференції. Київ : Центр учбової літератури, С. 29-30. [https://aemk.kpi.ua/wp-content/uploads/2023/11/%D0%97%D0%B1%D1%96%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA-%D1%82%D0%B5%D0%B7\\_%D0%BE%D1%81%D1%82.pdf](https://aemk.kpi.ua/wp-content/uploads/2023/11/%D0%97%D0%B1%D1%96%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA-%D1%82%D0%B5%D0%B7_%D0%BE%D1%81%D1%82.pdf)

129. Тутова, О. В., & Пінчук, В. О. (2026). Керування утворенням сірко-та азотовмісних компонентів як основа екологічної оптимізації газифікації вугілля. Системні технології, 3(164), 246-258. <https://doi.org/10.34185/1562-9945-3-164-2026-20>

130. Terzi, R. (2018). Application of exergy analysis to energy systems. In *InTech eBooks*. Chapter 6. P. 109-123. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74433>

131. Michaelides, E. (2021). Exergy analysis for energy conversion systems. Cambridge University Press. 314 p. ISBN 978-1-108-48058-1.

132. Dincer I., Rosen M. A. (2020). Exergy: energy, environment and sustainable development. 3rd ed. Amsterdam : Elsevier, P. 23-35, 37-60, 167-210, 479-514. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-02067-3>

133. Kotas T. J. (2012). The exergy method of thermal plant analysis. Redding : Paragon Publishing, P. 29-56, 99-161. ISBN 978-1-908341-89-1.

134. Пінчук В. О., Тутова О. В., Пінчук С. А. (2023). Технологія комплексної переробки низькосортного вугілля і відходів вуглезбагачення. Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VI

Міжнародної науково-технічної конференції, 11-12 квітня 2023 р. / оргком.: Д. В. Мірошніченко та ін. Харків : НТУ «ХПІ», С. 45-48. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/65109>

135. Тутова, О. В., & Пінчук, В. О. (2026). Дослідження ексергетичної досконалості двостадійної схеми термохімічної переробки вугілля. *Системні технології*, 2(163), 227-237. <https://doi.org/10.34185/1562-9945-2-163-2026-21>



**ДНІПРОПЕТРОВСЬКА ОБЛАСНА ВІЙСЬКОВА АДМІНІСТРАЦІЯ  
ДЕПАРТАМЕНТ ЖИТЛОВО-КОМУНАЛЬНОГО  
ГОСПОДАРСТВА ТА БУДІВНИЦТВА**

пр. Олександра Поля, 2, м. Дніпро, 49101 тел. (056) 742-86-92; факс (056) 742-86-81  
e-mail: [gkh@adm.dp.gov.ua](mailto:gkh@adm.dp.gov.ua), код ЄДРПОУ 38598277

**РЕКОМЕНДАЦІЙНИЙ ЛИСТ**

*про використання результатів дисертаційної роботи  
Тутової Олени Валеріївни на тему: "Підвищення ефективності газифікації  
високозольного вугілля на основі встановлення закономірностей формування  
енергетичного оптимуму процесу"*

Департамент житлово-комунального господарства та будівництва Дніпропетровської обласної державної адміністрації розглянув результати дисертаційної роботи аспірантки Українського державного університету науки і технологій Тутової О.В.:

– розроблено підходи до побудови режимних карт газифікації високозольного вугілля, що враховують взаємозв'язок коефіцієнта витрати окисника, температури процесу, складу генераторного газу, його теплоти згоряння та питомого виходу, які можуть бути використані при налагодженні, оптимізації та експлуатаційному супроводі газифікаційних процесів;

– практичні рекомендації щодо вибору екологічно доцільних режимів газифікації високозольного вугілля з урахуванням закономірностей утворення сірко- та азотовмісних компонентів генераторного газу, що забезпечують зменшення утворення небажаних газоподібних сполук і полегшують подальше очищення газу.

Запропоновані результати дисертаційного дослідження Тутової О.В. є актуальними та мають важливе практичне значення при використанні місцевих видів твердого палива в житлово-комунальному господарстві та промисловості, що дозволяє підвищити енергоефективність і забезпечити відповідність сучасним екологічним вимогам. Зазначені матеріали становлять інтерес для подальшого використання при виконанні проектних, дослідно-конструкторських і технологічних робіт, пов'язаних із процесами переробки високозольного вугілля, та впровадженні на підприємствах різного профілю.

Заступник  
директора департаменту

Володимир ВЕРХОТУРЦЕВ

Дніпропетровська обласна державна адміністрація  
департамент житлово-комунального господарства та будівництва  
Вих. № 2205/0/112-26 від 05.05.2026



**Список публікацій за темою дисертації**

- включених до наукометричної бази Scopus або Web of Science із квантилем Q1 і Q2:

1. Pinchuk, V., Tutova, O., Kuzmin, A., Pinchuk, S., Sharabura, T. A., & Chemerinskiy, M. (2026). Energy-optimal excess oxidizer ratio and activation effects in coal gasification. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 27(3), 1-18.

<https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2025061343>

2. Tröndle, T., Melnyk, O., Tutova, O., Porieva, V., Neumann, F., Staffell, I., & Patt, A. (2024). Rebuilding Ukraine's energy supply in a secure, economic, and decarbonised way. *Environmental Research Infrastructure and Sustainability*, 4(3), 031002. <https://doi.org/10.1088/2634-4505/ad6738>

- включених до наукових фахових видань України категорії «Б»:

1. Тутова, О. В., & Пінчук, В. О. (2026). Термодинамічний аналіз формування енергетичного оптимуму газифікації вугілля. *Modern Problems of Metallurgy*, (29), 304-316. <https://doi.org/10.34185/1991-7848.2026.01.20>

2. Тутова, О. В., & Пінчук, В. О. (2026). Керування утворенням сірко-та азотовмісних компонентів як основа екологічної оптимізації газифікації вугілля. *Системні технології*, 3(164), 246-258. <https://doi.org/10.34185/1562-9945-3-164-2026-20>

3. Тутова, О. В., & Пінчук, В. О. (2026). Дослідження ексергетичної досконалості двостадійної схеми термохімічної переробки вугілля. *Системні технології*, 2(163), 227-237. <https://doi.org/10.34185/1562-9945-2-163-2026-21>

- які засвідчують апробацію матеріалів дисертації на наукових конференціях та семінарах:

1. Pinchuk V., Tutova O., Pinchuk S. (2023). Research of mode and design parameters of roller cooler for dry cooling of liquid slag. *Materials and Metallurgy : 16th International Symposium of Croatian Metallurgical Society. Metalurgija*. Vol. 62, № 3-4. p. 492. <https://hrcak.srce.hr/file/434355>

2. Пінчук В. О., Чемеринський М. С., Тутова О. В. (2024). Дослідження процесу газифікації солоного вугілля України. Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VII Міжнародної науково-технічної конференції, 17-18 квітня 2024 р. / уклад. Д. В. Мірошніченко. Харків : НТУ «ХП», С. 37-40. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/79046>

3. Пінчук В. О., Тутова О. В. (2025). Дослідження попередньої термічної активації вугілля. Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2025 р. / уклад. Д. В. Мірошніченко. Харків : НТУ «ХП», С. 77-80. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/e5437926-b3cd-4b76-a747-eba2c303bbc2/content>

4. Тутова О. В., Пінчук В. О. (2023). Дослідження механічної активації вугілля України різних стадій метаморфізму. Молода академія- 2023 : збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів і молодих учених. Дніпро : УДУНТ, Т. 1. С. 131. URL: [https://nmetau.edu.ua/file/tom\\_1\\_23.pdf](https://nmetau.edu.ua/file/tom_1_23.pdf)

5. Пінчук В. О., Кузьмін А. В., Тутова О. В. (2023). Formation of trace elements during high-temperature coal gasification. Теорія та практика раціонального використання традиційних та альтернативних паливо-мастильних матеріалів : матеріали міжнародної науково-технічної конференції. Київ : Центр учбової літератури, С. 29-30. [https://aemk.kpi.ua/wp-content/uploads/2023/11/%D0%97%D0%B1%D1%96%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA-%D1%82%D0%B5%D0%B7\\_%D0%BE%D1%81%D1%82.pdf](https://aemk.kpi.ua/wp-content/uploads/2023/11/%D0%97%D0%B1%D1%96%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA-%D1%82%D0%B5%D0%B7_%D0%BE%D1%81%D1%82.pdf)

6. Пінчук В. О., Тутова О. В., Пінчук С. А. (2023). Технологія комплексної переробки низькосортного вугілля і відходів вуглезбагачення. Сучасні технології переробки паливних копалин : тези доповідей VI Міжнародної науково-технічної конференції, 11-12 квітня 2023 р. / оргком.: Д. В. Мірошніченко та ін. Харків : НТУ «ХП», С. 45-48. URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/65109>