

## ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИКОРИСТАННЯ ВУГІЛЛЯ З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ НАТРІЮ ТА ХЛОРУ

Фатєєв А.І.,<sup>1</sup> Ясинецький А.О.,<sup>1</sup> Лазарєв Є.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут теплоенергетичних технологій Національної академії наук України  
вул. Андріївська, 19, 04070, м. Київ,

<sup>2</sup>Національний технічний інститут України «Київський політехнічний інституту  
імені Ігоря Сікорського»  
вул. Політехнічна, 6, 03056, м. Київ  
antonfateev86@gmail.com, aoyasin@gmail.com, stalkerov14091998@gmail.com

Солоне вугілля українських родовищ у переліку непроектних палив є перспективним джерелом енергії в Україні. Це пов'язано насамперед із високими енергетичними (паливними) характеристиками цього вугілля, а також умовами залягання та запасами. Основні перепони використання родовищ солоного вугілля пов'язані із підвищеним вмістом у ньому домішок (Na та Cl). Ці домішки, з одного боку, можуть призводити до низки проблем під час спалювання (шлакування, корозія, екологічні проблеми), але й можуть мати позитивний ефект у разі використання такого вугілля у сумішах з іншим, менш реакційним паливом. Встановлено, що під час спалювання композиційного палива солоного та пісного вугілля відбувається не тільки зменшення загального вмісту натрію у суміші, а й утворення нових, більш складних та насамперед тугоплавких мінеральних фаз золи (в основному нефелінів), що унеможливають надмірне шлакування поверхонь нагріву. Найбільш оптимальний вміст солоного вугілля у суміші при цьому не більше 50%. Однак використання суміші солоного вугілля з іншим видом палива не забезпечує дотримання вимог із викиду хлору. У зв'язку з цим пропонується одночасне зв'язування сполук хлору та сірки у установці десульфуризації димових газів із використанням кальцієвих сорбентів, таких як вапно та вапняк. Експериментально доведено, що за одночасного контакту реагенту з хлороводнем та діоксидом сірки першим зв'язується буде саме хлороводень. Ця особливість пов'язана із більшою реакційною здатністю хлороводню порівняно із сірчистою кислотою. Для забезпечення повного зв'язування хлору без зниження ефективності сіркоочищення димових газів рекомендовано збільшити мольну витрату кальцієвих реагентів на величину половини мольного вмісту хлору у димових газах. Ці рекомендації дозволяють ефективно, безпечно та екологічно використовувати солоне вугілля в енергетичній галузі, що дасть змогу розширити паливну базу та підвищить енергетичну безпеку України. *Ключові слова:* солоне вугілля, натрій, хлор, суміш, сіркоочищення, десульфуризація димових газів.

### **Environmental aspects of coal use with high sodium and chlorine content. Fateiev A., Yasynetskyi A., Lazariyev Ye.**

Salt coal of Ukrainian deposits in the list of non-project fuels is a promising source of energy in Ukraine. This is primarily due to the high energy (fuel) characteristics of this coal, as well as conditions and reserves. The main obstacles to the use of salt coal deposits are associated with the increased content of impurities (Na and Cl). These impurities on the one hand can lead to a number of combustion problems (slag, corrosion, environmental problems), but can also have a positive effect when using such coal in mixtures with other less reactive fuels. It is established that the combustion of composite fuel of salt and lean coal not only reduces the total sodium content in the mixture, but also the formation of new more complex and primarily refractory mineral phases of ash (mainly nepheline), which prevents excessive slagging of heating surfaces. The most optimal content of salt coal in the mixture is not more than 50%. However, the use of a mixture of salted coal with other fuels does not ensure compliance with chlorine emissions. In this regard, it is proposed to simultaneously bind chlorine and sulfur compounds in a flue gas desulfurization plant using calcium sorbents such as lime and limestone. It has been experimentally proven that hydrogen chloride will be the first to bind when the reagent is in simultaneous contact with hydrogen chloride and sulfur dioxide. This feature is due to the greater reactivity of hydrogen chloride compared to sulfuric acid. To ensure complete binding of chlorine without reducing the efficiency of flue gas desulfurization, it is recommended to increase the molar consumption of calcium reagents by half the molar content of chlorine in flue gases. These recommendations allow for efficient, safe and environmentally friendly use of salted coal in the energy sector, which will expand the fuel base and increase Ukraine's energy security. *Key words:* salt coal, sodium, chlorine, mixture, flue gas desulfurization.

Споживання первинних енергоресурсів безперервно зростає, що змушує країни залучати до енергетичного використання все менш якісне паливо (вуглецевмісні відходи, торф, низькоякісне низькокалорійне вугілля, вуглецеві суміші різного походження тощо). Водночас протягом останніх 20 років пильна увага світової громадськості спрямована до питань екології. Україна є членом Європейського Енергетичного співтовариства (ЄЕС) та взяла зобов'язання дотримуватися умов Договору ЄЕС та його Додатків. Згідно з Додатком II до Договору всі великі установки повинні були після 31.12.2017 р. відповідати вимогам Директиви

2001/80/ЄС [1] про обмеження викидів деяких забруднюючих речовин в повітря, але через великий обсяг робіт та обмежені фінансові ресурси ці вимоги виконані не були. Національний план скорочення викидів відтермінував дію директиви 2001/80/ЄС, однак наступна директива 2010/75/ЄС [2] про промислові викиди ще посилила вимоги ЄС до викидів діоксиду сірки, оксидів азоту та пилу.

Жорсткіші вимоги щодо викидів шкідливих речовин поставили перед вугільною енергетикою нові економічні та технологічні завдання і водночас відкрили нові можливості для пошуку та впрова-

дження інноваційних розробок у галузі переробки альтернативних видів палива. Відомо, що за більш ніж 200 років експлуатації вугільних басейнів країни потужні і доступні вугільні пласти вже відпрацьовані, а ті, що залишилися, мають малу потужність (0,8–1,2 м), залягають на глибинах понад 1000 м, а також характеризуються здебільшого високим вмістом сірки. Тому залучення доступних джерел позабалансових енергоресурсів залишається вельми актуальним. Таким енергоресурсом може стати вугілля з підвищеним вмістом лужних і лужно-земельних металів, яке має загальну назву «солоне вугілля», що займає чинне місце серед резервних джерел енергії не тільки в Україні, але й у багатьох країнах світу. Поклади солоного вугілля України мають надзвичайно потужний потенціал, основні поклади розташовані в Західному та Північному Донбасі, розвідані запаси близько 10–12 млрд т (прогнози – до 25 млрд т). Нині це вугілля не видобувається, хоча поклади вугілля характеризуються невеликими глибинами залягання (300–600 м), значними потужностями пластів (інколи до 3–5 м), прийнятну теплоту згоряння (близько 7000 ккал/кг на суху беззольну масу) і помірну зольність (10–15%) [3–4].

Основні перепони освоєння і використання родовищ солоного вугілля пов'язані підвищеним вмістом у ньому низки шкідливих домішок. Такими домішками є усі легкоплавкі сполуки натрію та хлору (насамперед галіт), які ускладнюють експлуатацію котлоагрегатів, сприяючи швидкому шлакуванню та корозії поверхонь нагріву. Хлор поряд із сіркою виступає як основний кородуючий агент, а також такий, що забруднює навколишнє середовище.

Аналіз літературних даних останніх років свідчить, що дослідження з розроблення ефективної та економічно доцільної технології використання солоного вугілля продовжуються і сьогодні. Серед розробок, що стосуються залучення солоного вугілля до реального енергобалансу країни, які нині активно продовжуються, можна виділити дослідження китайських учених [5–10]. Ними за останні роки були запропоновані кілька методів вирішення проблеми використання солоного вугілля, таких як: газифікація та піроліз (визначено можливість та перспективність газифікації/піролізу солоного вугілля родовища Zhundong) [6–7]; використання різних добавок, що дають змогу перевести Na та Ca у більш тугоплавкі сполуки [8]; попереднє відмивання водою або обробка різними хімічними розчинами (вилуговування) [9] та спалювання у суміші з іншим вугіллям [10].

Розглядаючи питання сумісного спалювання, нещодавні публікації випробування сумісного спалювання солоного вугілля родовища Zhundong провінції Xinjiang (Китай) з його потужними покладами

свідчать, що, знаючи мінеральний склад солоного вугілля, можна знайти оптимальні співвідношення солоного вугілля і типового кам'яного (бітумінозного) вугілля, за яких проблеми шлакування та корозії не виникатимуть.

Усвідомлюючи актуальність та перспективність використання у тепловій енергетиці сумішевих палив, а також зважаючи на високі енергетичні (паливні) характеристики солоного вугілля перспективним шляхом використання солоного вугілля є його спільне спалювання з іншим вугіллям, яке має вищу температуру плавлення золи та не викликає надмірного шлакування поверхонь нагріву. Під час спалювання сумішей тільки деколи спостерігаються адитивні залежності реакційної здатності від їхнього складу, а значно частіше – ефекти синергізму або антагонізму [11]. Це зумовлює необхідність експериментального дослідження взаємного впливу вугілля одне на одного. Важливими факторами впливу тут є співвідношення компонентів, реакційна здатність обох палив (структура органічної маси, метаморфізм) та склад мінеральної частини.

Для визначення змін мінеральної складової частини солоного вугілля в процесі взаємодії з іншим вугіллям, що входить у суміш, були проведені дослідження сумісного спалювання з наступним аналізом мінералів зольних залишків за допомогою дифрактометра ДРОН-4М (з Cu (Co) K $\alpha$  – випроміненням). Напівкількісний фазовий аналіз дифрактограм проводився за допомогою програмного забезпечення МАТСН!

У таблиці 1 наведені характеристики (елементний та технічний аналіз) зразків солоного вугілля та пісного вугілля, що були використані у досліджах.

Були відібрані два зразки солоного вугілля Богданівського родовища, що мали середній та високій вміст Na<sub>2</sub>O в золі ~ 3,6% та ~ 7% відповідно. Ці зразки характеризуються невисокою зольністю 10% та 5% та значним вмістом Cl ~ 1%. Для проведення експерименту зразки вугілля були подрібнені до фракції 0–0,2 мм. Після чого наважки зразків солоного та пісного вугілля (окремо), а також їх сумішей піддавалися термічній обробці у прямокутних лодочках протягом 3 годин (1 година нагрівання до 850 °С, 2 години витримки при 850 °С). Порівнюючи отримані в результаті експерименту маси золи сумішей із теоретично розрахованими за правилом адитивності було встановлено, що зольного залишку із сумішей в експерименті утворюється більше, ніж теоретично розраховано. Тобто має місце відчутний, хоч і невеликий, синергетичний ефект, що може свідчити про утворення у процесі термолізу сумішей нових мінеральних сполук.

Аналіз дифрактограм мінеральних фаз золи зразків солоного вугілля показав, що більшість

Таблиця 1

Характеристика солоного вугілля та пісного

Родовище	Елементний склад, %					Технічний аналіз, %			Na <sub>2</sub> O у золі	Cl
	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	N <sup>daf</sup>	S <sup>daf</sup>	O <sup>daf</sup>	W <sup>a</sup>	V <sup>daf</sup>	A <sup>d</sup>		
Богд. (№ 1)	68,2	5,4	1,3	3,3	21,9	9,6	41,0	10,2	3,32 – 3,89	0,91
Богд. (№ 2)	70,9	5,2	2,4	1,3	20,5	12,7	42,8	5,07	6,62 – 7,22	0,8
Пісне	87,1	4,2	2,3	0,41	6,0	1,1	17,9	12,2	0,7	0,042

інтенсивних рефлексів відповідають мінеральним фазам, що відносяться до групи оксидів ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). У значній кількості також виявлено ангідрит  $\text{CaSO}_4$  та алюмосилікат  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , в меншій кількості силікати, складні силікати та сульфати. Основна частина Na перебуває у вигляді сульфатів  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$  та силікатів  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ , що мають низькі температури плавлення і є основними чинниками, що викликають шлакування. Аналіз дифрактограми пісного вугілля дозволив встановити такі групи мінеральних фаз, що сформувалися в процесі термолізу вугілля: оксиди –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (найбільш інтенсивні рефлекси),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (менш інтенсивні рефлекси), різноманітні силікати –  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{MgSiO}_3$  та складні алюмосилікати –  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ .

Аналіз дифрактограм (рис. 1) зольних залишків сумішей дозволив установити, що більшість інтенсивних рефлексів відповідають мінеральним фазам, що відносяться до групи оксидів –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . У значній кількості визначені ангідрит ( $\text{CaSO}_4$ ), силікат кальцію ( $\text{CaSiO}_3$ ), алюмосилікат ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ). Однак найбільшої уваги заслуговують результати з визначення мінеральних фаз, до яких входить Na. У порівнянні з аналізом дифрактограми Богд. № 1 та Богд. № 2 у зольному залишку суміші спостерігається значно менша кількість силікату натрію ( $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ ) та сульфату натрію ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Натомість констатуємо появу більш складних та насамперед тугоплавких мінералів – нефеліну ( $\text{NaAlSiO}_4$ ,  $\text{KNa}_3(\text{AlSiO}_4)_4$ ) та ультрамарину ( $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$ ), а також інших сполук – комбіту ( $\text{NaCaSiO}_4$ ) та алюмінату натрію ( $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ).

Отримані результати з утворення нефелінів, ультрамаринів та інших мінералів підтверджуються дослідженнями вчених інших країн. Так, у роботі [12] описано механізм утворення подібних мінералів під час спалювання солоного вугілля родовища Xinjiang:

1) нефеліну:  $2\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NaAlSiO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3(\text{g})$

2) утрамарину:  $6\text{NaAlSiO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$

3) алюмінату натрію:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$

При варіації співвідношення солоного та пісного вугілля (40:60, 60:40) спостерігається превалювання тих чи інших сполук. Так, у суміші, де переважає солоне вугілля, поряд зі значною кількістю мінералів, до складу яких входить Al та Si, виявлені досить значні рефлекси, що відповідають мінералам, до яких входить Fe та Ca. Водночас у суміші, де превалює пісне вугілля, основні піки відповідають силікатам та алюмосилікатам, а піки, до яких входять Fe та Ca, мають значно меншу інтенсивність. Що стосується сполук, до яких входить Na, кількість утворених нових мінералів залежить від вмісту Na у суміші. Так, у суміші, де превалює солоне вугілля, виявлені подібні мінерали, як і у суміші 50 на 50, а також мінерали з іншою структурою, а саме більшим вмістом Na ( $\text{Na}_2\text{AlSiO}_3$  та  $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$ ). Тобто зі збільшенням вмісту Na у суміші його кількість, що переводиться у тугоплавкі з'єднання, також збільшується. У суміші, де превалює пісне вугілля, подібна ситуація, за рахунок меншого вмісту Na відбувається утворення меншої кількості мінералів (нефелінів та ультрамаринів).

Одержані результати дають реальні підстави вважати, що перспективним напрямом використання вітчизняного солоного вугілля може стати його спільне спалювання з іншим вугіллям, яке не має в своєму складі підвищеного вмісту Na та Cl. При цьому вирішуються такі питання, як зниження у паливній суміші загального вмісту солей, формування під час спалювання тугоплавких натрієвих сполук та підвищення загальної реакційної здатності сумішевого палива.

Однак навіть під час спільного спалювання солоного вугілля із звичайним викиди хлору будуть підвищеними. Першочергово вони залежать від кількох факторів – початкового вмісту хлору у суміші палива, умов горіння (температура, час перебування в зоні

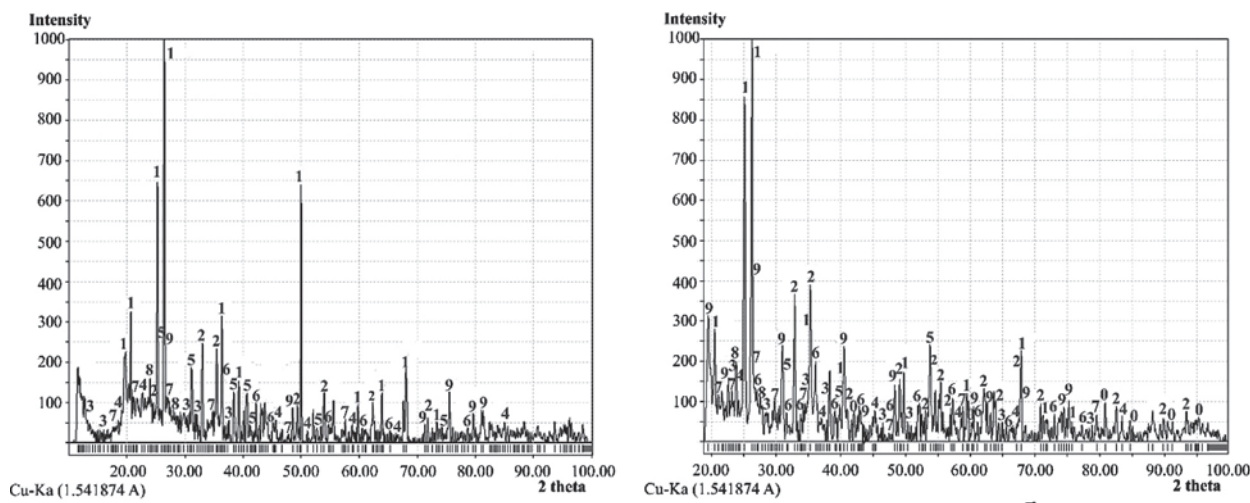
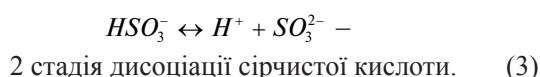
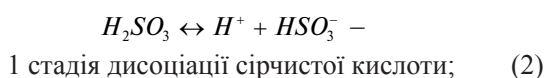
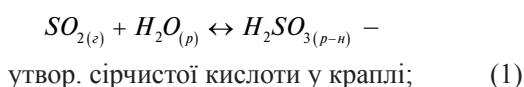


Рис. 1. Дифрактогр. сумішей (50:50) Богд. № 1: Пісне (а) та Богд. № 2: Пісне (б)  
 1 –  $\text{SiO}_2$ ; 2 –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 3 –  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ ; 4 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 5 –  $\text{CaSO}_4$ ; 6 –  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ;  
 7 –  $(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$ ; 8 –  $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$ ; 9 –  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ; 0 –  $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$

горіння тощо) – та використання різних технологій очищення димових газів. Ефективними заходами для скорочення викидів хлору під час спалювання палива є технології контролю викидів діоксиду сірки або технології десульфуризації димових газів (ДДГ), у яких хлор поглинається разом із сірчистим ангідридом [13].

Поширеними технологіями ДДГ як для комунальних, так і для промислових котлів є системи, що використовують у кальцієві сорбенти вапно або вапняк. Димовий газ вступає у контакт з розпиленним вапняним розчином або суспензією вапняку та відбуваються зв'язування діоксиду сірки за таким механізмом:

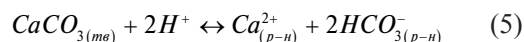
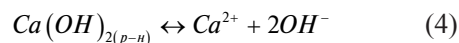
1. Абсорбція діоксиду сірки технологічною водою, що вводиться у реакційну. Утворення сірчистої кислоти та її двостадійна дисоціація з утворенням аніонів гідросульфїту та сульфїту:



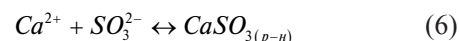
2. Дисоціація у розчині гідроксиду кальцію, що міститься у гашеному вапні, або розчинення під дією кислого середовища карбонату кальцію, що міститься у вапняку з утворенням іонів кальцію:

2. Дисоціація у розчині гідроксиду кальцію, що міститься у гашеному вапні або розчинення під

дією кислого середовища карбонату кальцію, що міститься у вапняку з утворенням іонів кальцію:



3. Реагування іонів кальцію з іонами сульфїту та гідросульфїту з утворенням сульфїту та гідросульфїту кальцію:



У мокрих технологіях ДДГ димові гази спочатку можна промивати в попередньому скрубєрі, що зупиняє потенційне накопичення хлоридів у циркуляційному контурі абсорбера ДДГ. У попередньому скрубєрі більшість летючої золи та розчинних газів, таких як  $HCl$ , уловлюється, а стоки видаляються на станцію очищення стічних вод [13].

Для дослідження процесів взаємодії діоксиду сірки з кальцієвими реагентами у присутності хлорводню було проведено цикл експериментальних досліджень на установці мокрого газоочищення (рис. 2) [14]. Основою установки мокрого газоочищення є реактор-барботер 7, в якому відбуваються абсорбція діоксиду сірки з модельного газу та хімічна реакція з розчином або суспензією реагенту. Модельний газ, що подається у реактор-барботер з балона 1, є сумішшю азоту з  $SO_2$ . Витрата модельного газу балона регулюється за допомогою газового редуктора 2 та контролюється манометром 3. Витрата модельного газу вимірюється реометром 5.

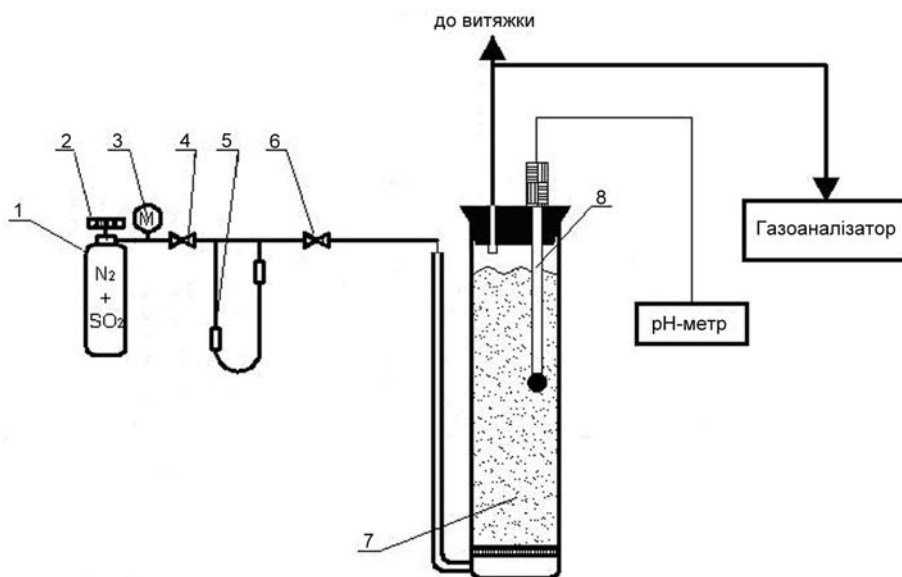


Рис. 2. Схема установки мокрого газоочищення  
1 – балон з газовою сумішшю, 2 – редуктор балона, 3 – манометр,  
4 – кран-регулятор, 5 – реометр, 6 – кран, 7 – реактор-барботер,  
8 – електрод pH-метра

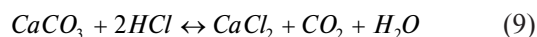
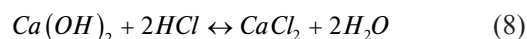
Після регулюючих та вимірювальних пристроїв модельний газ подається у нижню частину реактора-барботера через пористий скляний фільтр (для розпилення газу на дрібні бульбашки) та потрапляє у розчин або суспензію реагенту. Як реагент використовується  $CaCO_3$  або  $Ca(OH)_2$ , що додаються у реактор. Маса наважки реагентів була вибрана таким чином, щоб забезпечити однакову кількість кальцію у реакторі незалежно від вибору реагенту. Для визначення впливу хлороводню на ефективність зв'язування сірчистого ангідриду були проведені експериментальні дослідження, у яких дистильована вода була замінена на водний розчин  $HCl$ . Після проходження реактора газ подається до газоаналізатора, у якому вимірюється вихідна концентрація  $SO_2$ , лишок його відводиться до витяжки. Датчик іономіра 9 дає можливість реєструвати у часі показник рН та температуру розчину. Всі основні параметри експериментів наведені у табл. 2. Схема процесу абсорбції при всіх способах контакту реагентів може бути представлена таким чином: зустрічаються потоки газу та рідини; є межа розділу фаз; компоненти переносяться через поверхню розділу фаз. Реакція протікає у рідкій фазі. При цьому немає принципової різниці між способами контакту фаз «газ – рідина»: чи відбувається барботаж (диспергований газ у вигляді бульбашок піднімається у шарі рідини) або зрошення (диспергована у вигляді крапель рідина рухається у газовому середовищі). Лабораторна модель

у газовій фазі є моделлю реактора ідеального витіснення, у рідкій фазі – моделлю реактора ідеального перемішування. Час контакту «газ – рідина» є часом підйому бульбашки.

Проведені шість експериментів: по три для кожного реагенту. Перший і четвертий експерименти дали можливість побачити проходження процесу зв'язування діоксиду сірки без наявності  $HCl$  у розчині. Другий і п'ятий дали змогу побачити зміну у процесі поглинання  $SO_2$  за наявності хлороводню у реакторі. Третій і шостий дали можливість оцінити проходження процесу поглинання діоксиду сірки при наявності хлороводню за збільшення сорбенту у 2 рази.

У результаті проведених експериментів було отримано характер зміни у часі вихідної концентрації діоксиду сірки (рис. 3 та рис. 5) та зміни показника рН розчину (рис. 4 та рис. 6) у разі використання як сорбенту відповідно  $Ca(OH)_2$  та  $CaCO_3$ .

Як можна побачити з наведених вище рисунків, наявність  $HCl$  суттєво зменшує ступінь поглинання діоксиду сірки. Це підтверджується відсутністю зони повного поглинання  $SO_2$  (рис. 3, рис. 5). Із графіків зміни показника рН видно, що показник рН за наявності  $HCl$  знижується за рахунок його реагування з лужними реагентами за реакціями:



Таблиця 2

Основні параметри експериментів

Параметр Реагент	Значення					
	$Ca(OH)_2$			$CaCO_3$		
№ експерименту	1	2	3	4	5	6
Маса наважки, г	0,06	0,06	0,12	0,08	0,08	0,16
Кількість $Ca$ у реакторі, моль	$8 \cdot 10^{-4}$		$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$		$1,6 \cdot 10^{-3}$
Концентрація $HCl$ у реакторі, г/л	0	0,425		0	0,425	
Об'єм рідини у реакторі, л	0,12					
Витрата модельного газу, л/хв	1,2					
Концентрація $SO_2$ у мод. газі, ppm	1978					
Температура у реакційній зоні, °C	15...25					

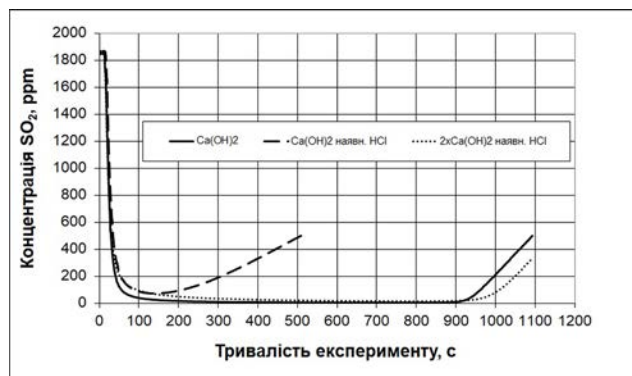


Рис. 3. Зміна у часі вихідної концентрації діоксиду сірки при використанні як сорбенту  $Ca(OH)_2$ .

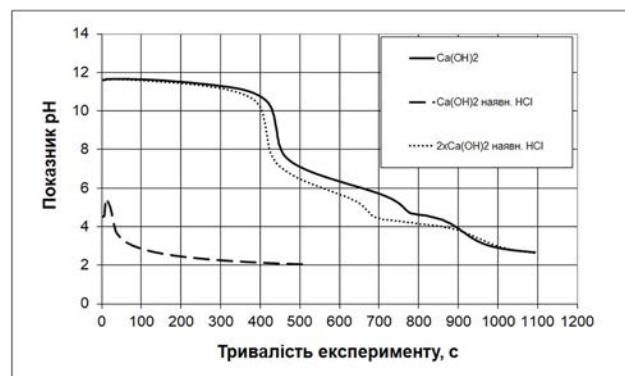


Рис. 4. Зміна у часі показника рН розчину при використанні як сорбенту  $Ca(OH)_2$ .

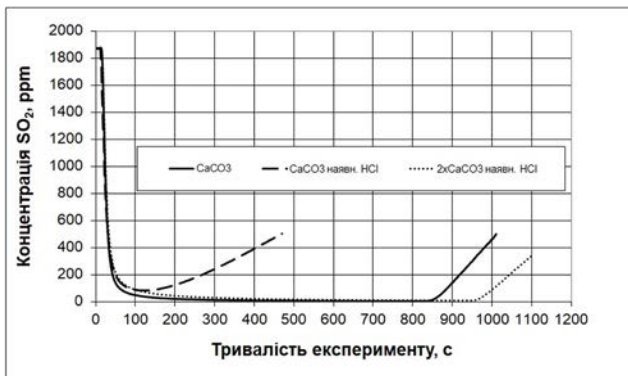


Рис. 5. Зміна у часі вихідної концентрації діоксиду сірки при використанні як сорбенту  $CaCO_3$ .

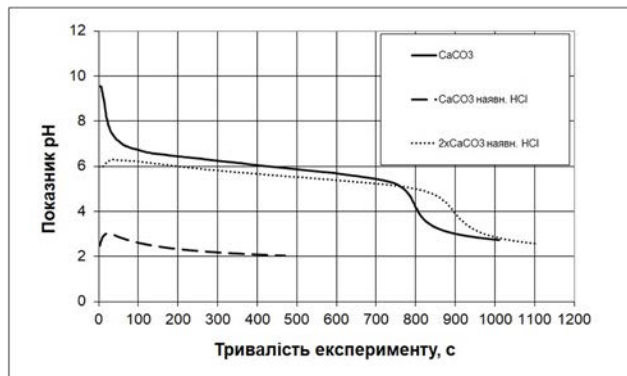


Рис. 6. Зміна у часі показника pH розчину при використанні як сорбенту  $CaCO_3$ .

Цей процес відбувається за рахунок того, що хлороводень є сильною кислотою, а  $H_2SO_3$  є кислотою середньою. Відповідно, іони кальцію будуть першочергово хімічно зв'язані з хлором, а потім будуть зв'язувати сірчистий ангідрид за реакціями (6) та (7). Кількість зв'язаного хлороводнем кальцію буде відповідно до реакцій (8) та (9) удвічі менша, ніж кількість  $HCl$ . Для оцінки залишкового кальцію для зв'язування з діоксидом сірки були проведені розрахунки, представлені у табл. 3. Оскільки кількість  $Ca$  у реакторі не залежала від типу реагенту, розрахунки представлені для трьох пар експериментів.

Таблиця 3

Розрахунок кальцію для зв'язування з  $SO_2$

Параметр	Значення			
	№ експерименту	1 та 4	2 та 5	3 та 6
Кількість $Ca$ у реакторі, моль		$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Кількість $HCl$ у реакторі, моль		0	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$
Залишок $Ca$ після реагування з $HCl$ , моль		$8 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$

Тобто у експериментах 1 та 4 і 3 та 6 кількість кальцію для зв'язування діоксиду сірки майже однакова. З рис. 3 та рис. 5 видно, що реєстрація на виході з реактора  $SO_2$  у експериментах без додавання  $HCl$  та з подвоєним вмістом реагенту відбувається майже одночасно, що підтверджує першочергове реагування кальцію з  $HCl$ .

Тому під час спалювання палива з підвищеним вмістом хлору першочергово рекомендується забезпечити установку спалювання заходами боротьби з викидами діоксиду сірки. Однак для виключення

негативного впливу хлору на ефективність десульфуризації димових газів кальцієвими реагентами рекомендується підвищити мольну витрату кальцію у системі ДДГ на величину половини мольного вмісту хлору у димових газах. Ця рекомендація забезпечить повне поглинання хлору у системі ДДГ без зниження ефективності сіркоочищення.

**Висновки:**

1. Залучення соляного вугілля до паливної бази є актуальним завдяки його високим енергетичним характеристикам та значним покладам на території України. Однак його використання пов'язане з утворенням забруднень на теплообмінних поверхнях, що призводить до зниження ефективності процесу теплообміну, а також погіршення екологічних показників, що пов'язано з викидом хлору.

2. Перспективним напрямом використання вітчизняного соляного вугілля може стати його спільне спалювання з іншим вугіллям, яке не має в своєму складі підвищеного вмісту  $Na$  та  $Cl$ . Доцільним буде вміст соляного вугілля у суміші до 50%.

3. Однак навіть під час спалювання суміші соляного та звичайного вугілля викиди хлору будуть підвищеними. У світовій практиці ефективними заходами для скорочення викидів хлору під час спалювання палива є технології контролю викидів діоксиду сірки.

4. Рекомендується підвищити мольну витрату кальцієвого реагенту у системах сіркоочищення на величину половини мольного вмісту хлору у димових газах. Це дасть змогу забезпечити повне поглинання хлору у системі ДДГ без зниження ефективності зв'язування  $SO_2$ .

**Література**

1. 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. L 309. 27.11.2001. P. 1–21.
2. 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, L 334. Vol.53. 17.12.2010. P.17–119.
3. Іванова А.В. Генезис і еволюція соляного вугілля України та проблеми його освоєння: Дис. на здобуття наукового ступеня доктора геологічних наук: 04.00.01. Київ. 2016. 336 с.
4. Шендрік Т.Г., Саранчук В.І. Солёные угли. ДонГТУ, Донецк: «Східний видавничий дім», 2003. 296 с.

5. Guoliang Song, Xiaobin Qi, Shaobo Yang, Zhao Yang. Investigation of ash deposition and corrosion during circulating fluidized bed combustion of high-sodium, high-chlorine Xinjiang lignite, *Fuel*. 2018. Volume 214. p. 207–214.
6. K. Zhang, Y. Li, Z.H. Wang, Q. Li, R. Whiddon, Y. He, K.F. Cen. 2016. Pyrolysis behavior of a typical Chinese sub-bituminous Zhundong coal from moderate to high temperatures, *Fuel*. Volume 185. p. 701–708.
7. Yukui Zhang, Haixia Zhang. Gasification Characteristics and Sodium Transformation Behavior of High-Sodium Zhundong Coal. *Energy Fuels*. 2017. 31. p. 6435–6444.
8. Dai B, Wu X, De Girolamo A, Zhang L. Inhibition of lignite ash slagging and fouling upon the use of a silica-based additive in an industrial pulverised coal-fired boiler. Part 1. Changes on the properties of ash deposits along the furnace. *Fuel*. 2015 Volume 139. p. 720–732.
9. Yaxin Gao, Lizhi Ding, Xian Li, Wenhui Wang, Yi Xue, Xianqing Zhu, Hongyun Hu, Guangqian Luo, Ichiro Naruse, Zongqing Bai, Hong Yao. Na & Ca removal from Zhundong coal by a novel CO<sub>2</sub>-water leaching method and the ashing behavior of the leached coal. *Fuel*. 2017. Volume 210. p. 8–14.
10. Renhui Ruan, Houzhang Tan, Xuebin Wang, Yan Li, Shuaishuai Li, Zhongfa Hu, Bo Wei, Tao Yang. Characteristics of fine particulate matter formation during combustion of lignite riched in AAEM (alkali and alkaline earth metals) and sulfur *i*. 2018. Volume 211. p. 206–213.
11. David Tillman, Dao Duong and N. Stanley Harding. Solid Fuel Blending. Principles, Practices, and Problems. *Publisher Elsevier/ Butterworth Heinemann*. 2012. 352 p.
12. Bo Wei, Xuebin Wang, Houzhang Tan, Limeng Zhang, Yibin Wang, Zhao Wang. Effect of silicon–aluminum additives on ash fusion and ash mineral conversion of Xinjiang high-sodium coal. *Fuel*. 2016. Volume 181. p. 1224–1229.
13. T. Lecomte, J. Félix Ferrería de la Fuente, F. Neuwahl, M. Canova, A. Pinasseau, I. Jankov, T. Brinkmann, S. Roudier, L. Delgado Sancho. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants. 2017. P. 940
14. Вольчин І.А., Мезин С.В., Руденко Л.Н., Ясинецкий А.А. 2015 Исследование поглощения диоксида серы в растворе карбамиды. *Энергетик*. № 6. С. 24–26.