



НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КОРАБЛЕБУДУВАННЯ
ІМЕНІ АДМІРАЛА МАКАРОВА

В. П. ШОСТАК, Б. М. ЛИЧКО

ПАЛИВО: РОЗПОВСЮДЖЕННЯ, ЗГОРЯННЯ, ВИКОРИСТАННЯ



Підручник

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова

В. П. ШОСТАК, Б. М. ЛИЧКО

**П А Л И В О:
РОЗПОВСЮДЖЕННЯ, ЗГОРЯННЯ,
ВИКОРИСТАННЯ**

Підручник

За редакцією професора FRINA В. П. Шостака

Затверджено Вченою радою НУК



ВИДАВНИЦТВО
НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
КОРАБЛЕБУДУВАННЯ
ІМ. АДМІРАЛА МАКАРОВА

2026

УДК 621.431:629.5(075)

Ш78

Рецензенти:

А. В. Букетов, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри транспортних технологій і механічної інженерії ХДМА;

А. П. Шевцов, доктор технічних наук, професор НУК ім. адм. Макарова;

О. М. Шумило, доктор технічних наук, проректор з навчально-організаційної роботи ОНМУ

*Затверджено Вченою радою НУК імені адмірала Макарова як підручник
(протокол № 4 від 30 квітня 2026 р.)*

Шостак В. П.

Ш78 Паливо: розповсюдження, згоряння, використання : підручник / В. П. Шостак, Б. М. Личко ; за ред. професора FRINA В. П. Шостака. – Миколаїв : НУК, 2026. – 194 с.

ISBN 978-966-321-507-5

У підручнику викладено матеріал про тверде, рідке, газоподібне та ядерне паливо. Значну увагу приділено поширенню покладів вугілля, нафти, газу й урану як сировинної бази для основних енергоносіїв, які наразі широко застосовують для отримання теплової енергії. Розглянуто питання теорії згоряння палива в повітряному середовищі, а також окиснення вуглецю та вуглеводнів на атомно-молекулярному рівні. Крім того, наведено систематизовану інформацію щодо сучасного виробництва й використання деревного палива як доступного та традиційного джерела енергії. Автори вважали за необхідне нагадати читачеві деякі відомості щодо хімічного складу паливної сировини та нафтопродуктів, а також відомості щодо ядерних реакцій у водо-водяному атомному реакторі. Поряд з цим підручник містить значну кількість ексклюзивного ілюстративного матеріалу.

Підручник призначений для здобувачів вищої освіти, які навчаються за спеціальностями енергетичного спрямування, насамперед на магістерському рівні. Видання стане в пригоді й майбутнім бакалаврам, а також фахівцям стаціонарної, транспортної та суднової енергетики, які працюють у сфері проєктування, виготовлення, технічного обслуговування й експлуатації паливно-енергетичних об'єктів.

УДК 621.431:629.5(075)

ISBN 978-966-321-507-5

© В. П. Шостак, Б. М. Личко, 2026

© Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова, 2026

ЗМІСТ

Передмова	6
1. Загальні відомості про паливо	8
<i>Що таке «паливо» простими словами</i>	16
<i>Питання для самоконтролю до розділу 1</i>	16
2. Вугілля	17
2.1. Вугілля – корисна копалина.....	17
2.2. Основні елементи та їх сполуки при згорянні вугілля й вуглеводнів.....	21
2.2.1. Хімічні та фізичні властивості вуглецю.....	22
2.2.2. Кисень та його сполуки з вуглецем.....	26
2.2.3. Водень і вода у вугіллі та їх властивості.....	33
2.2.4. Сірка у вугіллі та її властивості.....	35
2.2.5. Азот повітря та його оксиди.....	38
2.3. Спалювання вугілля.....	42
2.3.1. Повітря і його складові.....	44
2.3.2. Вугілля і його складові.....	45
2.3.3. Речовини після спалювання вугілля.....	46
2.3.4. Згоряння вугілля у повітряному середовищі.....	48
<i>Основні етапи використання вугілля</i>	51
<i>Питання для самоконтролю до розділу 2</i>	52
3. Нафтове паливо	54
3.1. Розповсюдження нафтового палива.....	54
3.2. Нафта: визначення, властивості, видобуток, розповсюдження.....	58
3.3. Сорти нафтового палива.....	62
3.4. Згоряння нафтового палива і утворення оксидів азоту.....	67
3.4.1. Хімічні процеси при взаємодії гексадекану з киснем.....	69
3.4.2. Утворення оксидів азоту при спалюванні дизельного палива.....	71
3.5. Використання нафтового палива.....	79
<i>Від видобутку нафти до використання рідкого палива</i>	85
<i>Питання для самоконтролю до розділу 3</i>	86

4. Природний газ метан.....	88
4.1. Застосування метану.....	88
4.2. Визначення природного газу і його розповсюдження в земній корі.....	89
4.3. Властивості метану.....	92
4.4. Горіння метану у повітряному середовищі.....	95
4.5. Особливості використання природного газоподібного палива.....	97
<i>Від родовища до споживача найзручнішого палива</i>	<i>101</i>
<i>Питання для самоконтролю до розділу 4.....</i>	<i>102</i>
5. Ядерне паливо.....	103
5.1. Застосування ядерного палива.....	103
5.2. Склад і структура ядерного палива.....	110
5.3. Уран і ядерні реакції.....	111
5.4. Водно-водяний ядерний реактор.....	115
5.5. Природний уран, його розповсюдження.....	119
5.6. Видобуток і збагачення урану.....	120
5.7. Особливості ядерного палива.....	127
<i>Від руди до ядерного палива.....</i>	<i>131</i>
<i>Питання для самоконтролю до розділу 5.....</i>	<i>132</i>
6. Деревне паливо.....	133
6.1. Основні властивості деревини.....	135
6.1.1. Деякі фізичні властивості деревини.....	135
6.1.2. Хімічні властивості деревини.....	136
6.1.3. Горіння деревини.....	138
6.2. Деревні тріски та пелети.....	144
6.3. Доставка, зберігання та поводження з деревним паливом.....	151
6.4. Котли, що працюють на біомасі.....	153
6.4.1. Котли з механічним топковим пальником.....	154
6.4.2. Котли з рухомими колосниковими ґратками.....	156
6.4.3. Котли з нижньою паливоподачею.....	158
6.4.4. Котли зі спалюванням палива у псевдозрідженому шарі.....	159
6.4.5. Видалення золи та шлаку.....	160
6.4.6. Димоходи та шкідливі викиди.....	160
<i>Від деревини до пелет, золи та добрив.....</i>	<i>162</i>
<i>Питання для самоконтролю до розділу 6.....</i>	<i>163</i>

7. Альтернативні палива	165
7.1. Рідке та газоподібне альтернативні палива.....	166
7.2. Тверде альтернативне паливо з рослинної сировини.....	168
<i>Від сировинних відходів до раціонального палива</i>	172
<i>Питання для самоконтролю до розділу 7</i>	173
8. Паливопідготовка	174
8.1. Підготовка твердого палива до спалювання.....	174
8.2. Підготовка рідкого палива до спалювання.....	178
8.3. Особливості підготовки газоподібного палива до спалювання.....	182
<i>Від висушування хмизу до присадок у рідкому паливі</i>	188
<i>Питання для самоконтролю до розділу 8</i>	189
Література	190

Не вір словам. Відкрий очі і дивись.
Галілео Галілей (?)

«Я бачу» – найсильніший аргумент.

- *Я знаю все*, – сказала Вікіпедія.
- *У мене все можна знайти!* – похвалився Гугл.
- *Я найголовніший у світі!!* – заявив Інтернет.
- *Без мене ви ніщо!!!* – осадилла Електрика.
- *Ну-ну...* – тихо промовило Паливо.

ПЕРЕДМОВА

Майже на всій території земної суші люди потребують додаткового тепла – локально сонячних променів виявляється недостатньо. Тож за сивої давнини вони використовували паливо, тобто те, що можна знайти і воно горітиме, випромінюючи теплову енергію. З плином часу людство потребувало все більше цієї енергії, бо саме вона є альфою та омегою існування кожної людини та задовільнення її дедалі більших потреб. Проте це має свою ціну. Отже, постає питання, як задовольняти ці потреби з найменшими витратами. Відповідь на нього лежить через поглиблення наших знань про пошук, видобуток, виготовлення й використання органічного та ядерного палив, а також через якомога глибше проникнення в непрості процеси дисоціації, збудження та окиснення горючих речовин з поглинанням і виділенням енергії.

Цей підручник розраховано на студентів – майбутніх фахівців енергетичної галузі, які прагнуть ґрунтовно вивчити основи утворення та застосування основних видів палива з метою бережливого використання сировинної бази, насамперед обмежених покладів нафти, газу й урану в земній корі.

Розділ 6 написано у співавторстві з фахівцем і науковцем з суднової енергетики, FRINA B.I. Гершаніком; розділи 7 і 8 – з доктором технічних наук, професором О.П. Воїновим та кандидатом технічних наук, доцентом В.С. Самохваловим, яким автори висловлюють щиру вдячність.

Маємо надію, що використання студентами такого підручника сприятиме економії часу при засвоєнні вкрай необхідної інформації про енергоресурси на шляху їх професійної діяльності. Адже в сучасному інформаційному просторі роздібнених даних у цьому аспекті предостатньо, проте як бачимо, не всі коректні. Видання стане в пригоді також фахівцям і практикуючим інженерам у галузі стаціонарної та транспортної енергетики.

Автори з вдячністю приймуть зауваження й побажання щодо змісту підручника, які просимо надсилати за адресою: НУК, просп. Героїв України, 9, Миколаїв, 54025 – для кафедри експлуатації суднових енергетичних установок і теплоенергетики.

1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ПАЛИВО

Дещо про минуле і сьогодення щодо вугілля, нафти й газу, їх світове розповсюдження та розміщення в земній корі. Карбонізація палива.

Паливо – це горюча речовина, що виділяє при згорянні значну кількість теплоти, яка використовується безпосередньо в технологічних процесах чи перетворюється в інші види енергії. Для згоряння палива слугують різні технічні пристрої: топки, печі, камери згоряння тощо. Існує багато горючих речовин, проте до палива відносяться тільки ті, які в достатній мірі поширені в природі, причому здобування їх не пов'язано з великими затратами, а продукти згоряння не перевищують прийнятний поріг шкідливості. Таким вимогам відповідають речовини, основна частина яких – вуглець. До них відносяться корисні викопні органічного походження: буре вугілля, горючі гази, сланці, кам'яне вугілля, нафта, торф, а також деревина та рослинні відходи (солома, лузга тощо).

В ядерній енергетиці застосовуються поняття ядерного палива, ядра елементів якого діляться під дією нейтронів, виділяючи при цьому енергію в основному у вигляді кінетичної енергії осколків (уламків) поділу ядер і нейтронів; вона майже миттєво перетворюється у теплову при їх гальмуванні. Ядерне паливо є альтернативою викопному органічному паливу. Зараз понад 10 % споживаної електричної енергії виробляється з використанням ядерного палива.

Найважливіша характеристика практичної цінності енергетичного палива – нижня теплота згоряння Q_n^p . Це кількість «корисної (зовнішньої)» теплоти, виділеної при згорянні певної маси палива; базова одиниця виміру – кДж/кг. Властивості палива в значній мірі визначаються його хімічним складом (наявними елементами, зазвичай у % по масі). Основні хімічні елементи: вуглець С, водень Н, кисень О, азот N і сірка S. Крім того, у паливі можуть бути зола А і вода W. Основні характеристики деяких палив наведені у табл. 1.1.

Для порівняльної ефективності різних видів палива та їх сумарного врахування використовується так звана теплота згоряння умовного палива, яка прийнята, наприклад:

у важкій промисловості 29300 кДж/кг;

у машинобудуванні 42707 кДж/кг.

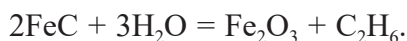
У деяких країнах прийняте інше значення теплоти згоряння умовного палива. Зокрема, у Франції воно становить 27300 кДж/кг.

Таблиця 1.1 – Характерні палива та їх поелементний склад (середні значення)

Види палива	Склад, % (по масі)							Q_p^p , кДж/кг
	С	Н	О	N	S	A	W	
Дрова	30,3	3,6	25,1	0,4	–	0,6	40	10200
Фрезерний торф	27,4	2,6	15,2	1,1	0,1	6,3	50	8100
Буре вугілля	43,7	3	13,5	0,6	0,2	6	33	15700
Кам'яне вугілля	55,2	3,8	5,8	1,0	3,2	23	8	22000
Мазут (високосірчистий)	83	10,4	0,7	–	2,8	0,1	3	39200
Природний газ	74	25	–	1,0	–	–	–	57000

Найбільше використовується викопне паливо, основною складовою якого є вуглеводні. Вуглеводні – це хімічні сполуки, що складаються із водню та вуглецю. Наприклад, сира нафта, природний газ тощо. Вуглеводні легко спалахують і є основним джерелом енергії у світі.

Походження вуглеводнів у природі неоднозначне. Одна гіпотеза – неорганічне походження (чимало прихильників); інша – органічне походження. В певний час саме І.Д. Менделєєв вважав, що вуглеводні утворилися у товщі земної кори, коли залізомісткі породи контактували з водою при високому тиску й значній температурі. Наприклад, карбід заліза вступав у хімічну взаємодію з водою, внаслідок якої утворювався оксид заліза і вуглеводень:



Більш обґрунтованою є гіпотеза про органічне походження викопного палива. Воно являє собою перетворені останки рослин і тварин, які жили мільйони років назад. Вугілля утворювалося з дерев та інших рослин, а нафта і природний газ – із водоростей і тварин.

Ймовірно, першим із викопних палив почали використовувати торф – дуже м'яке, не повністю створене вугілля, яке залягає у поверхні в помірних поясах Землі. Свіжий торф містить до 90 % води, тому, щоб стати придатним для використання, тобто стати паливом, він підлягає висушуванню. Крім того, згораючи, він дає відносно мало теплоти і при цьому

сильно коптить. Його головні недоліки: 1) низька теплота згоряння; 2) складний процес очищення.

Згідно з домінуючою гіпотезою походження викопного палива, торф протягом багатьох епох спочатку перетворювався в м'яке, зазвичай коричневе (буре) вугілля, а потім у більш тверде бітумізоване вугілля чорного кольору. Для утворення із нього кам'яного вугілля (антрациту, найтвердішого з усіх видів вугілля) потрібні мільйони років.

Для утворення вугілля було необхідне значне накопичення рослинної маси, зокрема папоротей, хвощів і плаунів. У стародавніх торф'яних болотах накопичувалась органічна речовина, з якої без доступу кисню при високій температурі та суттєвому тиску формувалися поклади вугілля. Більшість промислових родовищ викопного вугілля належить до кам'яно-вугільного періоду. Вік найдавнішого вугілля оцінюється приблизно в 350 мільйонів років.

Вугілля утворюється за умов, коли відмерла рослинна маса накопичується швидше, ніж відбувається її бактеріальний розклад. Ідеальні умови для цього є в болотах. Спочатку виникає торф – початковий продукт для утворення вугілля. Залягання покладів торфу під іншими наносами призводить до його перетворення на вугілля. Залежно від глибини поховання рослинного матеріалу, з 20-метрового шару торфу виходить, залежно від виду вугілля, різна товщина пласту:

<i>Вид вугілля</i>	<i>Товщина пласту, м</i>	<i>Глибина захоронення, км</i>
буре	4	близько 1
кам'яне	2	1...3
антрацит	1,5	3...6

У результаті руху земної кори вугільні пласти зазнавали підняття і складкоутворення. Отже, наразі видобувне вугілля залягає на різних глибинах – від виходів на поверхню (відкритий видобуток) до 1500 м (шахтний видобуток).

Зазвичай поклади вугілля – пластоподібні. Вони залягають серед основних порід: пісковиків, сланців і вапняків. Над пластом вугілля знаходиться так звана покрівля – це верхня межа пласта, як правило, із стійких порід. Пласт лежить на підшві. Це нижня межа пласта із міцніших порід, ніж покрівля (див. рис. 1.1). Кам'яне вугілля найчастіше залягає на глибинах 500...700 м, подекуди 1200 м і більше, а буре – вище, ближче до поверхні. Останнє часто розробляється кар'єрним способом.

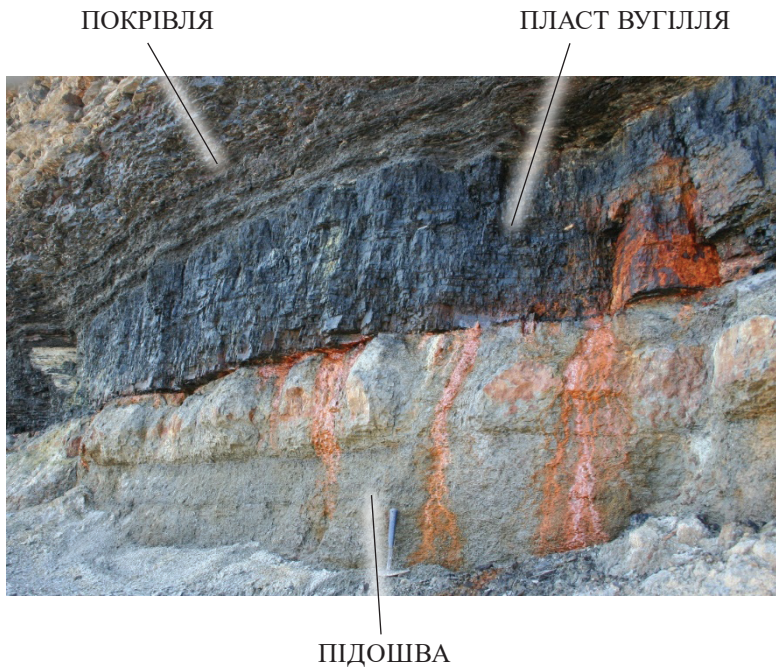


Рис. 1.1. Вугільний пласт між покрівлею та підшоною

Вугільні пласти можуть бути горизонтальними, похилими або зім'ятими у складки. Робоча потужність пластів коливається від 0,5 до 3 метрів, але зустрічаються і значно товстіші поклади. Як правило, вугілля супроводжується горючими газами (в основному метаном), особливо на великих глибинах.

Вважається, що використання вугілля розпочалося десь у 5-му тисячолітті до н.е. Так, у Китаї «чорний лігніт» (вугілля) використовували для виготовлення прикрас та застосовували при виплавленні міді ще за 1000 років до н.е. У Європі вугілля використовували як паливо за часів Стародавньої Греції, яка існувала з 3-го тисячоліття до н.е. до ~ 600 р. н.е.

Марко Поло (італ. Marco Polo, венеціанський купець і мандрівник, 1254–1324 pp.) у своїй «Книзі про різноманітність світу» (або «Книги чудес світу», або «Подорожі Марко Поло»; XIII ст.) описав китайське «чорне каміння», що горить краще за дерево. Це було кам'яне вугілля, яке масово використовувалось для опалення, економлячи деревину та рятуючи ліси від масового вирубування.

На цей час Китай є світовим лідером з видобутку вугілля, забезпечуючи ним свою енергетику.

Початок систематизованого використання кам'яного вугілля в металургії Європи припадає на першу чверть XVII ст. Протягом індустріальної революції (XVIII–XIX ст.) вугілля було основним джерелом енергії для парових машин, виплавки металів та опалення. Великі вугільні басейни, такі як Рурський у Німеччині, забезпечували швидкий промисловий розвиток.

Сьогодні річне споживання кам'яного вугілля в країнах ЄС становить менше ніж 200 млн тонн – це майже вдвічі нижчий показник, ніж на початку 2000-х років. Активно закриваються вугільні електростанції, особливо в Ірландії та Великій Британії. Зараз основний видобуток зосереджений у Польщі та Німеччині. Основною причиною відмови від вугілля як палива є екологічна політика та перехід на відновлювальні джерела енергії.

Використання вугілля в Україні розпочалось у XVIII столітті, коли були виявлені поклади на Донбасі. Донецький вугільний басейн став головним центром видобутку, який забезпечував паливом металургійні заводи. На кінець XIX – початок XX століття вказаний вугільний басейн задовольняв понад 70 % потреби всієї Російської імперії у коксівному вугіллі. Наразі Україна входить до числа країн з високим рівнем споживання вугілля, використовуючи його переважно для виробництва електроенергії та коксу для металургії. В Україні кам'яне вугілля почало видобуватися у 1721 році. Поступово видобуток набрав розмаху і досяг свого піку у 1976 році (218 млн т). Середня глибина розробки вугільних пластів становить понад 720 м. Близько 20 % шахт працюють на горизонтах 1000...1400 м. Середня товщина вугільних пластів – близько 1 м, а найбільша ~ 1,2 м.

Проте видобуток кам'яного вугілля з плином часу зменшується, перш за все через військові дії, в результаті багато шахт зруйновано або знаходиться на непідконтрольній території. Попри важливість вуглевидобутку для України, вугільна галузь стикається з необхідністю переходу до зеленої енергетики, що зменшує роль вугілля в довгостроковій перспективі.

На цей час застосування торфу і вугілля як палива носить обмежений характер, оскільки викопне рідке і газоподібне паливо (нафта та газ) їх суттєво перевершує.

Родовища нафти широко розповсюджені у земній корі – як океанській, так і материковій. Із цієї темної суміші рідких вуглеводнів виробляються різні види палива й багато споживчих товарів.

Як зазначалось вище, нафта має органічне походження (!?) й утворилась переважно із останків дрібних рослин і тварин. Вони частково були перероблені бактеріями, а потім поховані під товстими шарами осадкових

порід, таких як глина, які з плином часу все більше ущільнювались. Тиск і утворюване ним тепло перетворювали органічну речовину на нафту та газ (в основному метан). У процесі подальшого стискання вони просочувалися через породи та тріщини в породах і відкладалися у пустотах й осадкових породах між шарами водонепроникних порід.

Зазвичай нафта і газ знаходяться у водонепроникних породах, оточених герметизуючими шарами. Вони в земній корі розміщуються в осадкових породах, залягаючи в пористих колекторах (пісковиках, вапняках), обмежених покритками на глибинах від кількох сотень метрів до 5...10 км. Нафта і газ заповнюють пори та тріщини в породах, формуючи поклади.

Типовий колектор нафти зображений на рис. 1.2. Він являє собою антиклиналь (випуклу складку), де під водонепроникним куполом знаходяться газ та нафта.

Основна частина найбагатших нафтових покладів знаходиться під товстим шаром породи, до яких можна добратися тільки за допомогою широкомасштабного й дороговартісного буріння.

Нафта залягає на глибинах від десятків метрів до 5...6 км. Однак на глибинах понад 5 км переважають газові і газоконденсатні поклади з незначною кількістю легких фракцій. Максимальна кількість покладів нафти розташовується на глибинах 1...3 км; 96 % нафти та 99 % газу зосереджено на платформах, які утворюють поклади в нафтогазових басейнах. Родовища часто містять суміш вуглеводнів – нафту, вільний газ і газоконденсатні поклади.

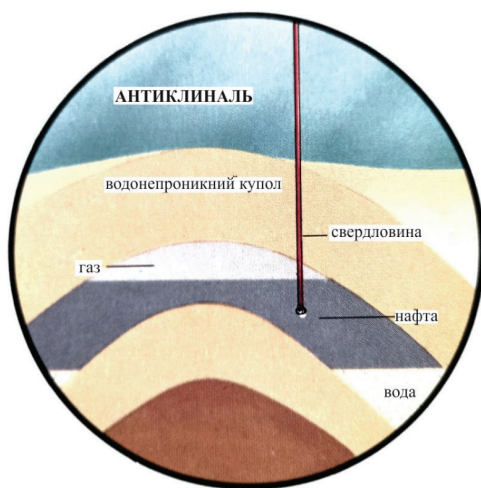


Рис. 1.2. Залягання нафти і газу в земній корі

Найбільші запаси сконцентровані в нафтогазових басейнах Перської затоки та Західносибірському і Сахарському басейнах та ін.

Світові розвідані запаси нафти оцінюються тисячами млрд барелів (1 барель дорівнює ~ 159 л). За оцінками Міжнародного енергетичного агентства, пік споживання нафти настане у 2030 році, а потім піде на спад. За підрахунками вчених залишилося близько 1,6 трлн барелів нафти, доступної для видобутку. Це означає, що запасів нафти вистачить на багато більший термін, ніж 50 років. За прогнозами, вичерпання планетних запасів природного газу слід очікувати у 2050–2055 рр. Пошук і розвідка нафтогазових родовищ продовжується. Багато хто вважає, що нафта та природний газ є відновлювальними природними ресурсами.

Найпоширенішим паливом, що застосовується тепер, є рідке паливо, яке виготовляється шляхом переробки нафти. Її покладів у земній корі вистачить людству щонайменше на сотню років.

Як відмічалось вище, при спалюванні вуглеводнів з димовими газами в атмосферу викидається так званий парниковий газ. До основних парникових газів в атмосфері Землі відносяться:

- пара води (H_2O);
- вуглекислий газ (CO_2);
- озон (O_3);
- оксиди азоту (NO_x);
- метан (CH_4);
- хлорофлуоровуглеводні.

Парникові газы здатні сильно поглинати інфрачервоне випромінювання, що спричиняє парниковий ефект. Основним його підсилювачем є CO_2 .

У 2024 році концентрація вуглекислого газу, який вважається основною складовою парникових газів, в атмосфері вперше в історії людства досягла максимального рівня. Близько 67 % викидів парникових газів спричиняє енергетика і спалювання викопних видів палива.

Отже, викиди парникових газів, спричинених людською діяльністю, а саме використанням палива, підвищують глобальну температуру, що є ключовою причиною зміни клімату.

У зв'язку з цим останнім часом багато уваги приділяється декарбонізації в енергетичній сфері. Декарбонізація, з одного боку, – це заходи, покликані скоротити викиди парникових газів, з іншого – це процес зменшення викидів CO_2 шляхом переходу від викопного палива до безвуглецевих джерел енергії. Тому держави та компанії, після підписання Паризької кліматичної угоди у 2015 році щодо декарбонізації, прагнуть зменшити

або зовсім уникнути викидів CO_2 . Проте ці прагнення не підтверджуються відповідними діями й обсяги викидів CO_2 збільшуються щорічно.

Відомо, що кожний вид застосованого палива по-різному впливає на карбонізацію довкілля. Зараз серед палив домінують вуглеводні. Ступінь їх карбонізації може бути розрахований за наступною формулою:

$$\bar{C} = \frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{C}} + n_{\text{H}} - 2n_{\text{O}}} \cdot 100\%,$$

де n_{C} , n_{H} , n_{O} – кількість атомів відповідно вуглецю, водню і кисню у молекулі палива.

Формула придатна як для «чистих» вуглеводнів, так і для таких, що містять у молекулі кисень. Вона виходить з того, що при повному спалюванні палива утворюється вуглекислий газ (діоксид вуглецю CO_2) та вода (H_2O).

У таблиці 1.2 для характерних видів палива наведено склад молекул і розрахований за вказаною вище формулою ступінь карбонізації. Крім вуглеводнів, для порівняння вказано ступінь карбонізації і для водню, антрациту та деревини.

Таблиця 1.2 – Ступінь карбонізації палива $\bar{C}$

Паливо	Формула	$\bar{C}$, %
Водень	H_2	0
Метан	CH_4	20
Етан	C_2H_6	25
Пропан	C_3H_8	27
Бутан	C_4H_{10}	29
Високооктановий бензин 92, 95, 98	C_8H_{18}	31
Нафта (очищена)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	27...32
	C_nH_{2n}	33
Метанол	CH_3OH	33
Етиловий спирт	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	33
Ацетилен, бензин	C_2H_2 , C_6H_6	50
Вугілля – антрацит	95 % – C; 5 % – домішки	99
Деревина (целюлоза)	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	100

Очевидно, що чим вищий ступінь карбонізації палива, тим більше викидів вуглекислого газу. Для наочності на рис. 1.3 наведена шкала

ступеня карбонізації для певних вуглеводнів і деревини (целюлози), вугілля (антрациту) та водню.

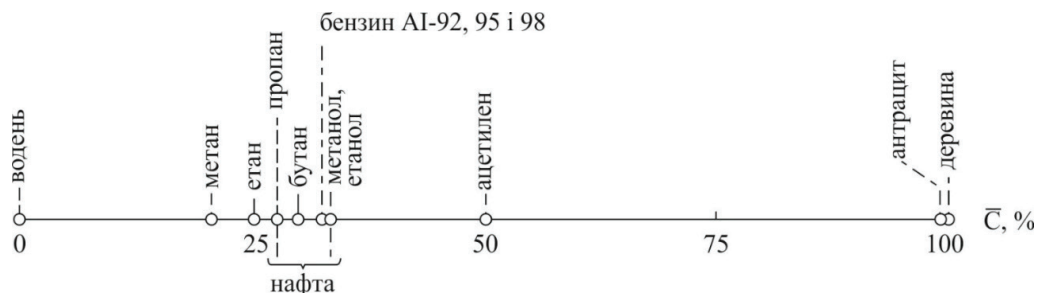


Рис. 1.3. Ступінь карбонізації різних видів палива (по відношенню до водню)

Що таке «паливо» простими словами

Стисле визначення терміна «паливо».

Паливо – це те, що за певних умов задовольняло, задовольняє та задовольнятиме потреби людини у тепловій енергії.

Питання для самоконтролю до розділу I

1. Чим відрізняється паливо від горючих речовин?
2. Який хімічний елемент відіграє головну роль у найпоширенішому на сьогодні паливі?
3. Який вид енергії виділяється безпосередньо при поділі ядер важких елементів?
4. Яка характеристика палива є найголовнішою?
5. Які хімічні елементи складають основу органічного палива?
6. Чим відрізняється торф від бурого вугілля?
7. Чим відрізняється кокс від антрациту?
8. Як розміщене вугілля у земній корі?
9. Що означає «каміння, що горить»?
10. Яка країна є світовим лідером з видобутку вугілля?
11. Де знаходяться найбільші нафтогазові басейни?
12. Коли в Україні почали видобувати кам'яне вугілля?
13. Яке паливо найпоширеніше поки що?
14. Що таке «ступінь карбонізації палива» і про що він свідчить?
15. Що таке «декарбонізація» в енергетиці?
16. Прогнозні оцінки щодо вичерпання покладів вугілля, нафти та газу.

2. ВУГІЛЛЯ

Зазначається, чим саме корисне вугілля, як і чому горить.

Використання вугілля має тисячолітню історію. З давнини воно використовувалось для обігріву, а згодом стало ключовим для металургії, хімічної промисловості та як паливо при генерації електроенергії.

2.1. Вугілля – корисна копалина

Загальні відомості про вугілля, історична довідка, зовнішній вигляд.

Вугілля, або вугіль – тверда осадова порода, горюча копалина, утворена шляхом вуглефікації рослинних залишків під дією тиску й високих температур без доступу кисню. Одна з найпоширеніших у природі та найбільш використовувана людиною корисних копалин.

Вуглець є основною горючою частиною вугілля. Чим більше його у складі, тим вище теплота згоряння. Вміст вуглецю у вугіллі лежить в межах 65...95 %. Максимальне значення відноситься до антрациту. Водень міститься в невеликій кількості – 1,5...6 %. Кисень входить до складу у вигляді різних сполук, у тому числі з горючими елементами, що знижує кількість теплоти, яка виділяється при спалюванні. Тому кисень у вугіллі відноситься до баласту; азот також, хоча вміст його незначний – не перевершує 1,5 %.

Під мінеральною частиною вугілля розуміють негорючі домішки. Розрізняють внутрішні мінеральні домішки, які утворилися при формуванні покладів вугілля, і зовнішні, які попадають до вугілля під час його видобутку з прилеглих пластів породи. Внутрішні на відміну від зовнішніх рівномірно розподіляються у вугільному паливі, тому не можуть бути відокремлені від горючої маси. При спалюванні вугілля з мінеральних домішок утворюється зола *A* (див. табл. 1.1). Значна частка золи міститься у кам'яному вугіллі, вона сягає 23 % і більше. При горінні

вугілля в зоні високої температури (800...1100 °С) відбувається часткове або повне розплавлення золи. Значна частка її у твердому стані видаляється з нижньої частини топки. Це ускладнює застосування вугілля, особливо на водному транспорті, хоча в недалекому минулому вугілля було основним паливом на судах.

Волога, як і мінеральна частина, є баластом палива. У бурому вугіллі вона приблизно становить $W = 33 \%$ (див. табл. 1.1). Загалом W і A зменшують теплоту згоряння вугілля і в теперішній час суттєво обмежують його застосування.

Використання як палива бурого вугілля, яке відносно легко видобувати, супроводжується також, як і торф, викидами значної кількості сажі й копоті, що сильно забруднює довкілля, а теплота згоряння не набагато більша, ніж у торфу.

Кам'яне вугілля – тверда речовина чорного кольору, без запаху, крихка, важча за воду, нерозчинна у воді, горить яскравим полум'ям. Воно використовується як технологічна, енерготехнологічна та енергетична сировина (на ТЕС, в побуті тощо), при виробництві коксу і напівкоксу з отриманням великої кількості хімічних продуктів (нафталін, феноли, пек тощо), на основі яких одержують добрива, пластмаси, синтетичні волокна, лаки та фарби. Також застосовується при виробництві штучного каучуку, гуми, ліків, тканин, парфумів і димного порошу.

В першій половині минулого століття як паливо широко застосовувалось кам'яне вугілля. Це тверда горюча корисна копалина, яка утворюється з органічних залишків рослин, що зазнали змін під впливом високого тиску та температури. Вміст вуглецю в кам'яному вугіллі, залежно від його сорту, лежить в межах 75...92 %. Таке вугілля містить до 10 % вологи, у тому числі 3...4 % внутрішньої. Має вищу теплоту згоряння в порівнянні з бурим вугіллям. Містить до 32 % летких речовин, завдяки чому непогано спалахує. Ця корисна копалина біогенного походження; належить до групи гумолітів; є проміжним різновидом між бурим вугіллям і антрацитом. Крім вуглецю, у кам'яному вугіллі 3,4...6,0 % водню, 1,2...1,6 % азоту, 1,6...17,0 % кисню, а також деякий відсоток мінеральних домішок у вигляді глинистих мінералів або уламків, прожилків з сульфідів заліза, карбонатів тощо; в незначній кількості у вигляді сульфідів входить сірка. Внутрішня зольність незначна (1...3 %), а зовнішня коливається в широких межах (від 5 до 30 %). Густина кам'яного вугілля складає 1,3...1,5 т/м³.

У кам'яновугільних пластах і породах містяться вуглеутворюючі (С, Н, О, N, Si, Al, Ca, Mg, Na, K, S) і супутні хімічні елементи. Усі хімічні елементи від часток до сотень грамів на тонну розсіяні по всій масі вугілля у вигляді солеподібних і комплексних з'єднань з органічною речовиною. Вища теплота згоряння, в залежності від марки кам'яного вугілля, становить 30500...36800 кДж/кг.

Залягає кам'яне вугілля у формі пластів і лінзовидних покладів різної потужності – від десятків сантиметрів до декількох десятків і сотень метрів, на різних глибинах – від виходів на поверхню до 2500 м і глибше.

В Україні використовується стандартизована класифікація вугілля. Кам'яне вугілля поділяють на 10 основних марок:

- довгополуменеве (Д);
- газове (Г);
- газОВО-жирне (ГЖ);
- жирне (Ж);
- коксове жирне (КЖ);
- коксівне (К);
- коксове друге (К2);
- слабкоспікливе (СС);
- опіснене спікливе (ОС);
- пісне (П).

Від марки Д до марки П вміст вуглецю послідовно збільшується від 75 до 92 %. Останній варіант класифікації вугілля унормовано за стандартом України «Вугілля буре, кам'яне та антрацит» (ДСТУ 3472–96).

Антрацит – найдревніший із викопних видів вугілля; у нього найбільший ступінь вуглефікації. Це найкращий сорт кам'яного вугілля, яке відрізняється чорним кольором, сильним блиском, великою теплотворною здатністю. Зразки антрациту розрізняються по гранулометричному складу, щільності, твердості. Сам по собі антрацит – це блискучий різновид вугілля, що містить близько 95 % вуглецю і має низький відсоток домішок, високу електропровідність, щільність і слабкі магнітні властивості.

Як паливо чи сировина антрацит використовується у металургійній, хімічній та енергетичній промисловості, а також у виробництві адсорбентів і фільтруючих матеріалів, механічних фільтрів, електродів, електрокорундів, мікрофонного порошку тощо.

Видобуток кам'яного вугілля є трудозатратним (зазвичай залягає на значних глибинах, інколи понад 2,5 км) і досить небезпечним, що наразі обмежує використання його як палива. Таке вугілля ціниться перш за все

як джерело кокса (твердої, пористої форми вуглецю), який утворюється у процесі нагріву вугілля без доступу кисню. Кокс використовується для виплавки сталі.

Світові розвідані запаси вугілля перевищують 1 трлн тонн; за різними оцінками – від 1,1 до 1,8 трлн тонн. Основна частина ресурсів – це кам'яне вугілля. Понад 90 % запасів залягає у 10 країнах. Найбільші розвідані поклади зосереджені у п'яти країнах:

США – ~ 249 млрд тонн (23...26 % світових);

Росія – ~ 157 млрд тонн (15...17 %);

Австралія – ~ 149 млрд тонн (8...14 %);

Китай – ~ 142 млрд тонн (12...13 %);

Індія – ~ 106 млрд тонн (6...10 %).

За ними, зі значними запасами, йдуть: Німеччина, Україна, Казахстан, Південно-Африканська Республіка та Індонезія.

Найбагатшим регіоном за розвіданими покладами вугілля є Азія (54 %), потім Північна Америка (28 %) та Європа (9 %).

Найбільшим виробником кам'яного вугілля у світі є Китай; у ньому видобувається близько 46 % світового вугілля. Далі – США (26,6 %), Росія (17,6 %), Північна Корея (12,8 %) та Австралія (8,6 %).

В Україні основна частина розвіданих запасів кам'яного вугілля (50 млрд тонн) зосереджена у Львівсько-Волинському та Донецькому вугільних басейнах. Останній розташований на територіях Дніпропетровської, Донецької, Луганської та Харківської областей. Україна посідає перше місце в Європі та восьме у світі за розвіданими запасами кам'яного вугілля, випереджаючи Польщу та Німеччину. Прогнозні запаси становлять близько 120 млрд тонн. У структурі балансових запасів представлені всі марки – від вугілля бурого до високометаморфізованих антрацитів. Запаси забезпечуватимуть потреби України на понад 400 років при поточному рівні видобутку.

Зовні вугілля – це тверда, переважно чорна або темно-сіра речовина з блискучою, матовою або напівматовою поверхнею. Вона має щільну або пористу структуру. Колір вугілля варіюється від світло-бурого до насиченого чорного із синюватим відтінком. Залежно від типу, поверхня зламу вугілля є або дзеркально гладкою, або нерівною та землистою.

На рис. 2.1 зображено буре вугілля, а на рис. 2.2 – кам'яне вугілля та антрацит.

Буре вугілля зазвичай має забарвлення від світло-бурого до темно-коричневого; кам'яне вугілля – чорне або сірувате; антрацит – інтенсивно-чорне з яскравим металевим блиском.



Рис. 2.1. Буре вугілля із шахт у Німеччині



а



б

Рис. 2.2. Вугілля з шахт Донеччини:

а – кам'яне вугілля; *б* – антрацит

2.2. Основні елементи та їх сполуки при згорянні вугілля й вуглеводнів

Елементи вугілля та їх властивості: вуглець, кисень, водень, сірка, азот.

Елементний склад викопних енергоносіїв є різноманітним. З погляду згоряння та використання палива до основних належать п'ять елементів:

Карбон С (атом вуглецю, лат. Carbonium);

Оксиген О (атом кисню, лат. Oxygenium);

Гідроген Н (атом водню, лат. Hydrogenium);

Нітроген N (атом азоту, лат. Nitrogenium);

Сульфур S (атом сірки, лат. Sulfur).

У табл. 2.1 наведені деякі кількісні показники атомів перелічених елементів, серед яких важливим, з точки зору згоряння (реакції окиснення), є кількість неспарених електронів на зовнішньому енергетичному рівні,

оскільки саме вони утворюють спільні спарені електронні пари при хімічній взаємодії атомів. На відміну від інших елементів сульфур має залежно від температури 2, 4 або 6 неспарених електронів.

Таблиця 2.1 – Кількісні показники атомів основних елементів повітря й антрациту

Показники	Гідроген Н	Карбон С	Нітроген N	Оксиген О	Сульфур S
Електрони	1	6	7	8	16
Протони та нейтрони	1	12	14	16	32
Енергетичні рівні електронів	1	2	2	2	3
Неспарені (валентні) електрони	1	4	3	2	2 (4;6)

2.2.1. Хімічні та фізичні властивості вуглецю

Як зазначалося вище, вуглець є основним горючим елементом. Він відомий ще з сивої давнини. Зокрема, деревне вугілля слугувало для виготовлення металів із руд. Значно пізніше стали застосовувати графіт для виготовлення тиглів, олівців тощо. В природі вуглець достатньо поширений. Середній вміст у земній корі становить 0,023 % за масою. Він накопичується у верхній частині земної кори. Частка вуглецю по масі в різних речовинах, %:

у живій речовині, близько.....	18;
у деревині.....	50;
у звичайному кам'яному вугіллі.....	80;
у нафті.....	85;
в антрациті, до.....	98.

Наразі людство у виключно великих кількостях видобуває речовини з великим вмістом вуглецю із надр (вугілля, нафта, природний газ), оскільки ці викопні – основні джерела енергії [1].

Вуглець знаходиться у IV групі періодичної системи хімічних елементів. Відомі два *стабільні* ізотопи: ^{12}C (98, 892 %) і ^{13}C (1, 108 %), у ядрах яких по 6 позитронів та 6 і 7 нейтронів відповідно. Невелика кількість *радіоактивного* ізотопу ^{14}C , з періодом напіврозпаду $5,6 \cdot 10^3$ років, постійно утворюється у верхніх шарах атмосфери при дії нейтронів космічного випромінювання на ізотоп азоту ^{14}N . Отож, відносна середня атомна маса Карбону С становить $(12 \cdot 98, 892 + 13 \cdot 1,108) : 100 = 12,0111$ а.в.м.

У таблиці 2.2 наведено дані щодо будови та розповсюдження вуглецю.

Таблиця 2.2 – Характеристики Карбону С

Показники	Ізотопи		
	^{12}C	^{13}C	^{14}C
Розповсюдження у природі, %	98,892	1,108	$2 \cdot 10^{-10}$
Кількість у ядрі:			
нейтронів	6	7	8
протонів	6	6	6
Відносна атомна маса, а.в.м.	12	13	14

Атом вуглецю, Карбон С, має 6 електронів, 2 із яких знаходяться на першому (внутрішньому) енергетичному рівні, решта 4 – на другому (зовнішньому). Електрони останнього обертаються кожний на своїй орбіталі*, мають однакові спіни**, тобто обертаються навколо своєї осі у одному і тому же напрямку. Отже, вони неспарені, є валентними і саме вони беруть участь в утворенні хімічних зв'язків.

Графічне мистецтво неспроможне в повній мірі передати достатньо складну будову атома, яка, на жаль, поки що не повністю з'ясована. Однак для розгляду питань, стосовно палива і його згоряння, на рис. 2.3 умовно зображено атом вуглецю: *а* – з орбіталями, *б* – з електронами й нуклонами, *в* – з електронами на першому та зовнішньому енергетичних рівнях. Остання форма зображення атома (рис. 1.3, *в*) прийнята для тлумачення процесів згоряння вугілля, деревини та вуглеводнів.

Як бачимо (рис. 2.3), вуглець має чотири рівнозначні ковалентні зв'язки, утворення яких обумовлюється збудженням електронної оболонки. Чим вища температура, тим інтенсивніше збудження. Тому вуглець спроможний в рівній мірі як притягати, так і віддавати електрони. Найважливіша властивість вуглецю полягає у здатності його атомів утворювати міцні хімічні зв'язки як між собою, так і з атомами інших елементів. Унікальна властивість атомів вуглецю з'єднуватися між собою з утворенням міцних і довгих полімерних ланцюгів і циклів призвела до виникнення величезного числа різноманітних сполук з вуглецем.

* Орбіталь – це область навколяядерного простору, в якій імовірність знаходження одного чи двох електронів перевищує 90 %.

** Спін – у даному випадку це рух електрона на орбіталі навколо власної осі; напрямок його обертання або за годинниковою стрілкою, або проти.

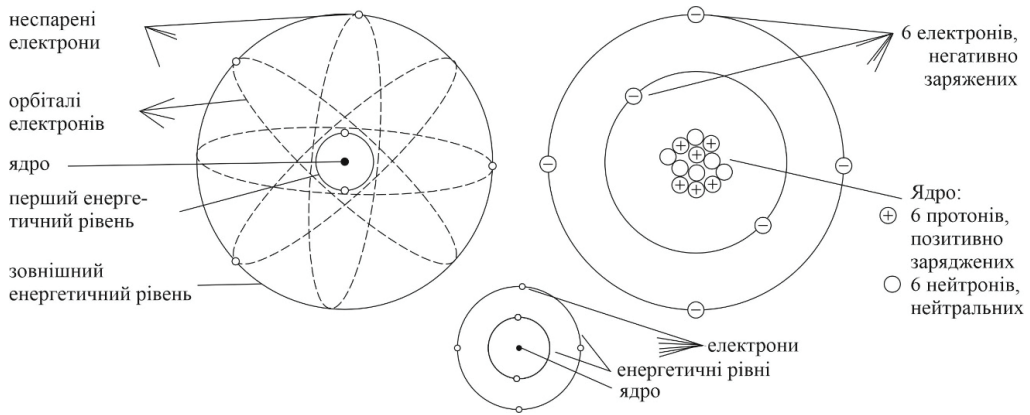


Рис. 2.3. Три графічні інтерпретації структури атома вуглецю – Карбону С

За нормальних умов вуглець може бути в кристалевому або аморфному вигляді. Відомі чотири модифікації кристалевого вуглецю (графіт, алмаз, карбін, лонсдейліт), а аморфний вуглець (кокс, сажа, деревне вугілля) має неупорядковану структуру, в основі якої лежить структура дрібнокристалевого графіту. На рис. 2.4 наведені характерні модифікації вуглецю з деякими притаманними властивостями та походженням. Найпоширенішим є графіт.

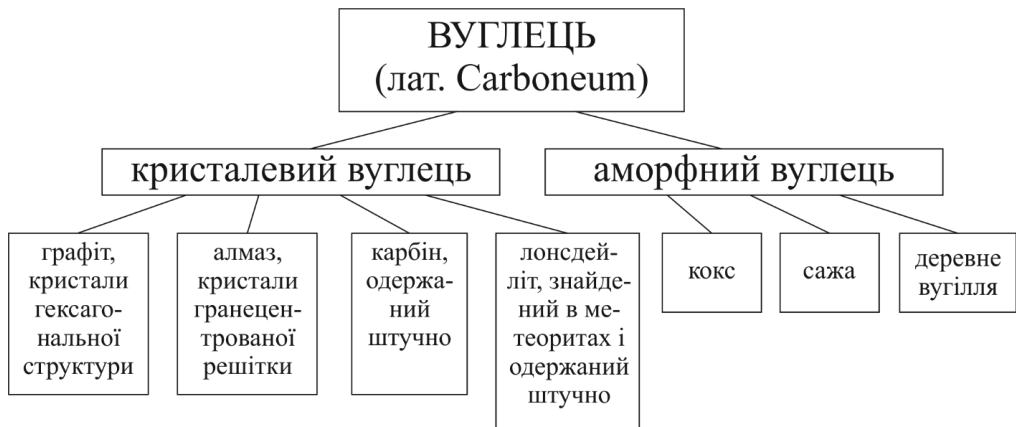


Рис. 2.4. Модифікації вуглецю

Зазвичай вуглець (у чистому вигляді) інертний, але при високих температурах, коли його атоми поглинають теплову енергію збудження $q_{зс}$, він з'єднується з багатьма елементами, проявляючи сильні відновні

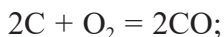
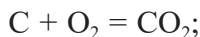
властивості. Початок взаємодії вуглецю з киснем повітря, тобто спалах, відбувається при різних температурах залежно від модифікації:

для аморфного вуглецю.....	300...500 °С;
для графіту.....	600...700 °С;
у звичайному кам'яному вугіллі.....	850...1000 °С,

з утворенням оксидів вуглецю CO_2 і CO .

Монооксид CO – це продукт неповного згоряння вуглецю в результаті обмеженої кількості кисню. Він також відомий під назвою «чадний газ», дуже отруйний, без запаху та смаку, легший за повітря (за нормальних умов), блокує доставку кисню до органів, особливо до мізків і серця, викликаючи отруєння з симптомами від головного болю до втрати свідомості та смерті. В свою чергу CO – легкозаймиста газоподібна речовина.

Характерні реакції при згорянні вуглецю з виділенням назовні теплоти:



У природі кристалий вуглець міститься у вугіллі, яке являє собою суміш органічних речовин, мінеральних домішок і вологи. Основні компоненти органічної речовини – це вуглець, водень, кисень, сірка та азот; домінує вуглець, його вміст коливається від 60 до 98 %. Мінеральні домішки розподілені в органічній масі у вигляді кристалів, конкрецій тощо. Вологість може змінюватись у широких межах – від 1...12 % у кам'яному вугіллі до 60 % у м'якому бурому вугіллі [2].

На відміну від вугілля, вуглець, як паливо, в промисловості та побуті зазвичай не використовується.

Вуглець на вигляд дрібнокристалий порошок чорного кольору, з дуже високою температурою плавлення (понад 3500 °С), густиною 1,9...2 г/см³. Густина змінюється в залежності від атомного розташування та структури вуглецю. Так, у алмаза вона лежить в межах 3,5...3,53, а у графіта – 2,09...2,23 г/см³.

Хімічний елемент вуглець, як відмічалось вище, належить до IV-A групи періодичної таблиці; неметал і не має типового металічного блиску (крім графіту). Він при нормальній температурі стабільний. Щоб порушити стабільну структуру й електрони зовнішнього енергетичного рівня змогли взяти участь у хімічних реакціях, потрібна велика енергія збудження (англ. excitation energy of carbon) або енергія атомізації вуглецю $q_{\text{зс}} \approx 717$ кДж/моль, яка при поглинанні атомами утворить у кожному

із них чотири ковалентні зв'язки. Це процес ендотермічний. Зауважимо, що величина $q_{зс}$ залежить від середовища та умов підведення теплоти.

2.2.2. Кисень та його сполуки з вуглецем

Молекулярний кисень (O_2) широко розповсюджений у природі. Зокрема, в атмосфері Землі його вміст становить приблизно 21 %. Безбарвний газ без запаху і смаку. Важчий за повітря: за нормальних умов 1 літр кисню важить 1,43 г, тоді як 1 літр повітря – 1,29 г. Малорозчинний у воді – при нормальних умовах в 1 л води розчиняється лише 0,031 л кисню. У вільному стані утворюється в атмосфері завдяки процесу фотосинтезу рослин. Хімічний елемент Оксиген О (атом кисню) у періодичній системі має порядковий номер 8, знаходиться у 2-му періоді, VI-A групи; отже, є неметалом. Це дуже активний неметал, який підтримує горіння та дихання живих організмів. У природі утворює просту речовину кисень (O_2) та алотропну модифікацію – озон (O_3). Загалом, це найпоширеніший елемент у земній корі – близько 48 %. Входить до складу води, гірських порід та мінералів.

На рис. 2.5 наведено умовне зображення атомарного та молекулярного кисню. Як бачимо, Оксиген О має на зовнішньому енергетичному рівні два неспарені електрони* та дві пари спарених електронів**. Завдяки неспареним електронам він активно вступає в хімічну взаємодію з Карбоном С, тобто забезпечує згоряння вугілля та вуглеводнів.

У природі Оксиген О у вільному вигляді не зустрічається; два атоми кисню вступають у хімічну взаємодію, створюють дві спільні електронні пари і перетворюються в молекулу O_2 .

Оскільки хімічна взаємодія кисню з вуглецем за нормальних умов неможлива, то для згоряння вуглецю потрібно молекулу кисню розділити на атоми, тобто забезпечити дисоціацію.

Дисоціація (лат. dissociation) молекули кисню – це процес розпаду молекули на два атоми, який потребує значної енергії, оскільки необхідно розірвати подвійний ковалентний зв'язок між атомами кисню. Інакше, енергія дисоціації – це кількість енергії, що необхідна для подолання сили притягання між атомами в молекулах, щоб розділити їх на атоми. Вона

* Неспарені електрони – це електрони, які розташовані по одному на власних (окремих) атомних орбіталах.

** Спарені електрони (електронна пара, або пара Льюїса) – складаються з двох електронів, які займають одну молекулярну орбіталь, але мають протилежні спіни. Це зв'язаний стан двох взаємодіючих електронів; така пара має нульовий сумарний спін і заряд, рівний подвійному заряду електрона. Спарені електрони не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків.

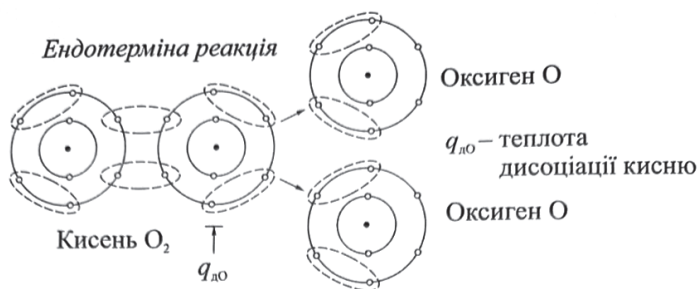


Рис. 2.6. Дисоціація молекули кисню

На рис. 2.7 подана структурна схема процесів, у яких відбувається збудження та дисоціація вуглецю й кисню відповідно, а також здійснюється їх окиснення з утворенням вуглекислого газу. Хоча на збудження та дисоціацію витрачається енергія ($q_{зс} + q_{до}$), у підсумку певна кількість теплоти виділяється назовні, оскільки реакція згоряння дає більше теплоти, ніж витрачено, тобто $Q_{зс} > (q_{зс} + q_{до})$, і корисна енергія $Q_{кс} > 0$.

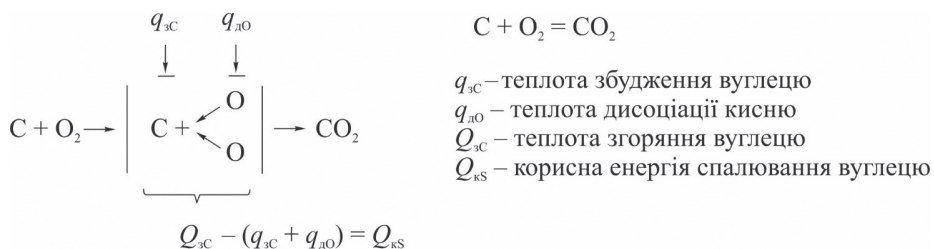
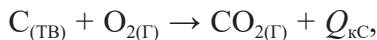


Рис. 2.7. Структурна схема повного згоряння вуглецю

Згоряння вуглецю (окиснення) веде до утворення складної речовини – вуглекислого газу (діоксиду вуглецю; англ. carbon dioxide). Хімічна реакція, в результаті якої із більш простих речовин утворюється більш складна, називається синтезом. Отже, згоряння вуглецю – це синтез вуглекислого газу. Корисна енергія згоряння вуглецю $Q_{кс}$, або теплота синтезу вуглекислого газу, становить приблизно 394 кДж/моль. Це значить, що при утворенні 1 моля газоподібного діоксиду вуглецю, тобто $6 \cdot 10^{26}$ молекули CO_2 , віддається в навколишнє середовище 394 кілоджоуля теплоти. Таким чином, реакція екзотермічна.

Реакція синтезу вуглекислого газу з виділенням назовні корисної теплоти $Q_{кс}$ (теплоти синтезу CO_2) має вигляд:



де індекси «ТВ» і «Г» означають стан речовини – відповідно «тверда» і «газоподібна».

При цьому теплота повного згоряння вуглецю, згідно з рис. 2.7, визначається як

$$Q_{зс} = Q_{кс} + q_{зс} + q_{до}.$$

При $Q_{кс} = 394$, $q_{зс} = 717$ і $q_{до} = 498$, кДж/моль, маємо

$$Q_{зс} = 394 + 717 + 498 = 1609 \text{ кДж/моль}.$$

На атомно-молекулярному рівні повне згоряння вуглецю зображено на рис. 2.8. Збуджений Карбон С, чотири електрони зовнішнього енергетичного рівня якого активовані, створює з двома атомами Оксигену О чотири спільні електронні пари. В результаті з'являється стійка молекула вуглекислого газу – діоксиду вуглецю CO_2 , молярна маса якого 44 г/моль, оскільки $M(\text{CO}_2) = M(\text{C}) + M(\text{O}_2) = 12 + 2 \cdot 16 = 44$.

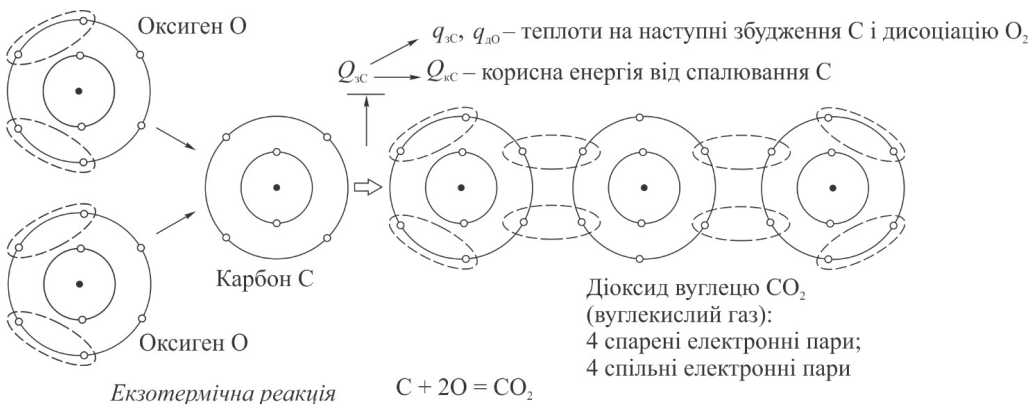


Рис. 2.8. Утворення вуглекислого газу при згорянні вуглецю

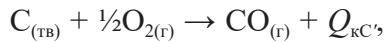
За нормальних умов вуглекислий газ – це безбарвний газ, без запаху, зі слабким кислуватим смаком, який в 1,5 раза важчий за повітря (його густина становить 1,977 г/л), не горить і не підтримує горіння. Він добре розчиняється у воді, утворюючи слабку вугільну (карбонову) кислоту H_2CO_3 , яка є нестійкою і легко розкладається на газ і воду:



Вуглекислий газ необхідний для рослин, які, поглинаючи його в процесі фотосинтезу, засвоюють вуглець для утворення органічних речовин і виділяють кисень. Не токсичний, але при концентраціях понад 4 %

у повітрі викликає запаморочення, головний біль та подразнення дихальних шляхів. Є кінцевим продуктом дихання живих організмів і важливим довгоживучим парниковим газом, який сприяє утриманню теплоти в атмосфері. Останнім часом призводить до глобального потепління, складаючи близько 60 % внеску в ці процеси, які ведуть до кліматичних змін. Вважається, що наразі концентрація вуглекислого газу в атмосфері є найвищою за останні 800 тисяч років.

Згоряння вуглецю при обмеженій кількості кисню закінчується утворенням чадного газу (монооксиду вуглецю; англ. Carbone monoxide). Реакція синтезу чадного газу за браком кисню:



де $Q_{кC'}$ – корисна енергія, що виділяється при частковому згорянні вуглецю, тобто з утворенням монооксиду, $Q_{кC'} = 110$ кДж/моль.

На рис. 2.9 представлена структурна схема синтезу чадного газу, коли на дві молекули вуглецю припадає одна молекула кисню. При високих температурах відбувається збудження вуглецю і дисоціації кисню з поглинанням відповідної теплоти – $q_{зC} = 717$ кДж/моль і $q_{дO} = 498$ кДж/моль. Один атом вуглецю вступає в хімічну взаємодію з двома атомами кисню. Утворюється молекула вуглекислого газу CO_2 ; реакція екзотермічна з виділенням теплоти повного згоряння вуглецю $Q_{зC} = 1609$ кДж/моль.

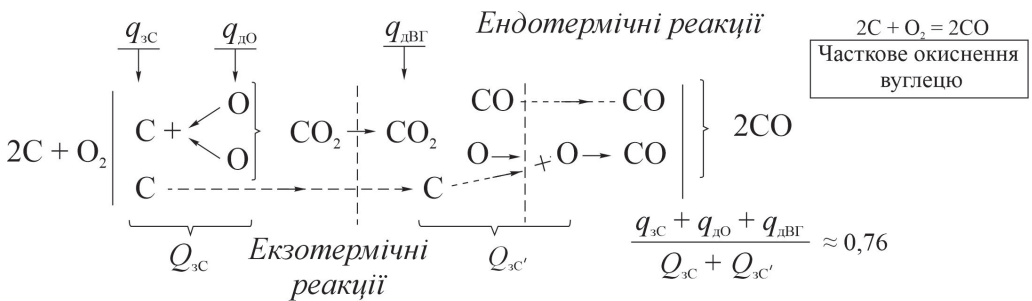


Рис. 2.9. Структурна схема згоряння вуглецю з утворенням чадного газу

При температурах 1000...1500 °С молекула CO_2 дисоціює на молекулу CO і атом O , зменшуючи температуру горіння. Це ендотермічний процес утворення чадного газу та кисню:



де $q_{\text{двГ}}$ – теплота дисоціації вуглекислого газу;
 $q_{\text{двГ}} = 283 \text{ кДж/моль}$.

Атом кисню, окиснюючи збуджений атом вуглецю, утворює ще одну молекулу СО. Реакція екзотермічна з виділенням теплоти $Q_{\text{кС}}$.

Співвідношення між виділеною енергією при згорянні вуглецю з отриманням чадного газу та енергією на збудження й дисоціацію визначиться як

$$\xi_{Q-q} = \frac{Q_{\text{зС}} + Q_{\text{зС}'}}{2q_{\text{зС}} + q_{\text{дО}} + q_{\text{двГ}}}.$$

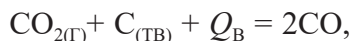
При $Q_{\text{зС}} = 1609$, $Q_{\text{зС}'} = 1325$ і $q_{\text{зС}} = 717$, $q_{\text{дО}} = 498$, $q_{\text{двГ}} = 283$, кДж/моль, маємо $\xi_{Q-q} = 1,32$.

При синтезі чадного газу теплота, відведена назовні, становить

$$Q_{\text{кУГ}} = \frac{1}{2}[(1609 + 1325) - (2 \cdot 717 + 498 + 283)] = 359 \text{ кДж/моль}.$$

Як зазначалося раніше, вуглець на зовнішньому енергетичному рівні має 4 неспарені електрони, а тому він може виступати як відновлювач.

За браком кисню при хибній конструкції котла або неправильній його експлуатації, коли повністю окиснений вуглець (CO_2) і збуджений вуглець попадають у зону з середньою температурою понад $400 \dots 500^\circ\text{C}$, відбувається оборотна реакція відновлення діоксиду карбону вуглецем (реакція Будуара*, або Будуара–Белла), що призводить до створення чадного газу:

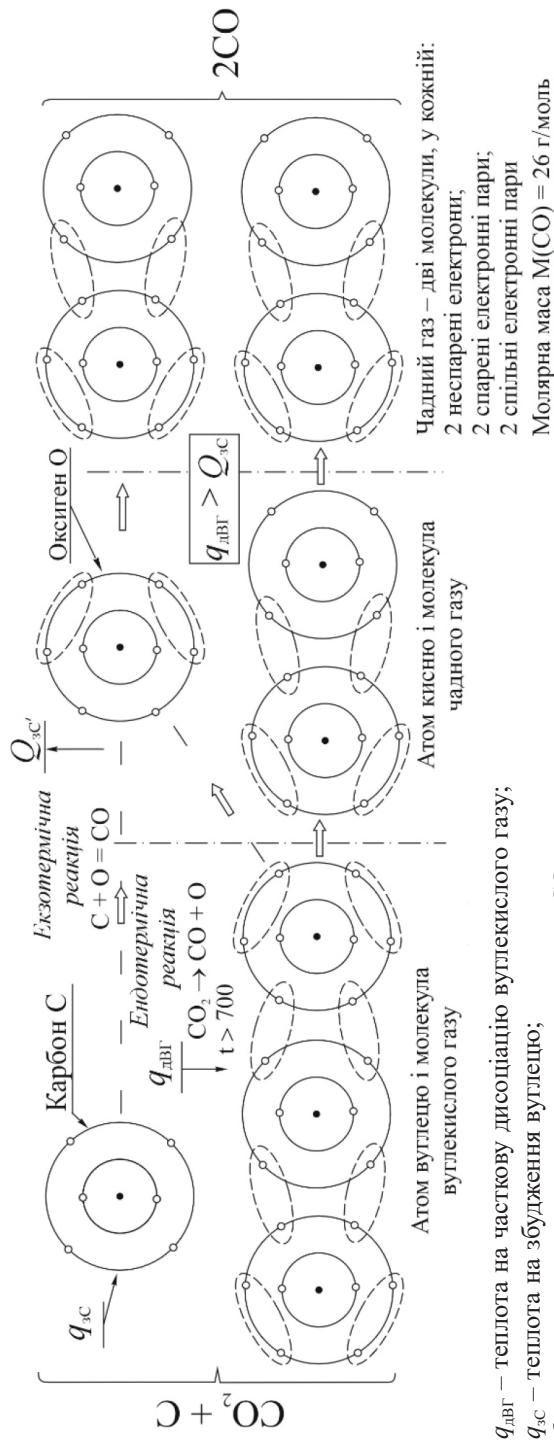


де $Q_{\text{В}}$ – теплота часткового відновлення вуглецю;
 $Q_{\text{В}} = 160 \text{ кДж/моль}$.

На рис. 2.10 на атомно-молекулярному рівні умовно зображено реакцію Будуара. Молекула вуглекислого газу CO_2 , поглинаючи теплоту часткової дисоціації $q_{\text{двГ}}$, розпадається на молекулу СО та Оксиген О, який зі збудженим Карбоном С, на що витрачена енергія $q_{\text{зС}}$, утворює ще одну молекулу СО з виділенням теплоти $Q_{\text{зС}}$. При цьому $(q_{\text{зС}} + q_{\text{двГ}}) > Q_{\text{зС}}$. Отже, загалом цей процес є ендотермічним.

Відновлення вуглекислого газу вуглецем до монооксиду вуглецю використовується, наприклад, для отримання генераторного газу. Цей газ, з одного боку, є висококалорійним паливом, а з іншого – одним з найбільш поширених забруднювачів повітря 4 класу безпеки, тобто надзвичайно токсичний.

* Французький хімік Октав Будуар (Octave Boudouard)



Молекула чадного газу двома неспареними електронами вступає в хімічний зв'язок з гемоглобіном крові, блокуючи транспортування кисню до органів і тканин, що викликає пошкодження мозку, серця та смерть. Небезпека обумовлена тим, що чадний газ активніший за кисень, легше зв'язується з гемоглобіном у крові. Отже, у кисню немає можливості проникнути в кров.

Чадний газ без запаху і смаку, на відміну від вуглекислого газу; погано розчиняється у воді, має дещо меншу щільність, ніж повітря. На повітрі СО загоряється при температурі 700 °С і згоряє синім полум'ям до СО₂, легко змішується з повітрям. При охолодженні СО осідає вниз, тому від нього першими страждають домашні тварини. Наявність чадного газу можна визначити тільки лише користуючись датчиком чадного газу. Це спонукає до суворого виконання правил використання вугілля та деревини, перш за все у побуті [4].

2.2.3. Водень і вода у вугіллі та їх властивості

У вугіллі водень знаходиться у зв'язаному стані, а вода (волога) – у вільному чи зв'язаному стані в порах.

Водень входить до складу органічних сполук вугілля. Чим вищий вміст його, тим вища теплота згоряння вугілля. До речі, у кам'яному вугіллі водню більше, ніж в антрациті.

Вода у вугіллі присутня у вигляді трьох субстанцій. Зовнішня (вільна) волога знаходиться у великих порах. При сушінні вона легко видаляється із вугілля.

Внутрішня (гігроскопічна) волога зв'язана з органічною масою вугілля; видаляється важче, ніж зовнішня. Хімічно зв'язана вода входить до складу мінеральних домішок. Висока вологість знижує корисну теплоту згоряння вугілля, бо деяка частка теплової енергії витрачається на її випаровування.

Водень (Гідроген Н, лат. Hydrogenium*) – найлегший, найпоширеніший та найпростіший хімічний елемент у Всесвіті. Безбарвний двохатомний газ (Н₂) без запаху та смаку, який становить близько 75 % маси баріонової матерії**. Водень також найпоширеніший елемент на поверхні Землі та в космосі. Він був відкритий у 1766 р. англійським фізиком і хіміком Генріхом Кавендішем.

* Ця назва походить від древньогрецьких слів, які означають «той, що народжує воду».

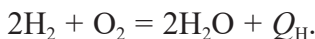
** Баріонна матерія – це звичайна речовина, яка складається з баріонів, тобто протонів і нейтронів. Вона становить близько 5 % складу Всесвіту (зірки, планети, газ, флора, фауна, люди), тоді як решта – це темна матерія та темна енергія.

Водню в чистому вигляді у природі майже немає. На Землі знаходиться переважно у зв'язаному стані.

Він високореактивний, утворює воду й органічні сполуки. У суміші з киснем або повітрям утворює вибухонебезпечний гримучий газ. Водень – високоефективне, з найбільшою енергоємністю, паливо з нульовою карбонізацією, екологічно чисте джерело енергії. В свою чергу, водень – це проста речовина, яку утворює хімічний елемент Н; за нормальних умов дуже легкий; у 14,5 разів легший за повітря.

Хімічний елемент Гідроген Н з атомним номером 1 належить до 1-ї групи 1-го періоду періодичної системи хімічних елементів та є першим і найпростішим представником усіх хімічних елементів. Належить до неметалів. Його ядро складається з одного протона, навколо якого обертається електрон (див. рис. 2.11), отож Гідроген Н має відносну атомну масу $M_r = 1$ а.в.м. Молекула водню утворюється двома атомами, створюючи спільну електронну пару.

Водень має невисоку хімічну активність і реагує лише з найактивнішими неметалами. Поєднуючись з киснем, він утворює воду з виділенням великої кількості теплоти (Q_H):



Питома теплота згоряння водню є найвищою серед усіх видів органічного палива і становить 120000 кДж/кг. Це майже втричі перевершує теплотворну здатність нафтових палив. З огляду на це, водень надзвичайно ефективно та екологічно чисте джерело енергії. Теплота дисоціації водню $q_{\text{дн}} = 436$ кДж/моль.

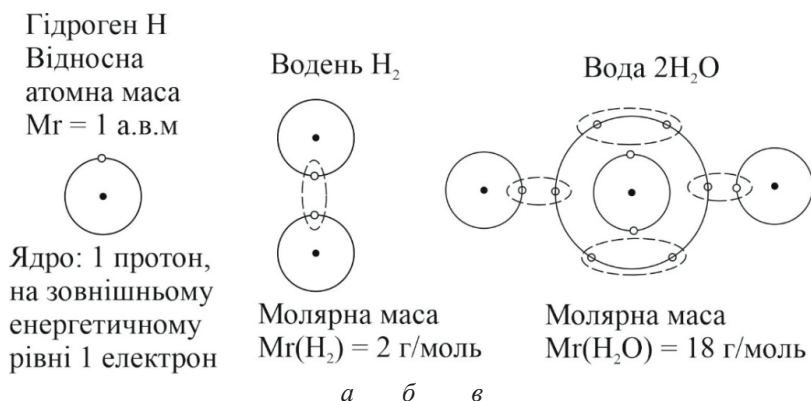


Рис. 2.11. Умовне зображення атома (а) і молекули (б) водню та молекули води (в)

Вода (лат. *aqua*; у фармацевтиці *aqua purificata* – вода очищена) – це бінарна неорганічна сполука. Вона є полярним універсальним розчинником, необхідним для життя. Створює основу гідросфери Землі та входить до складу всіх рослин й живих організмів та людини.

Усього на Землі близько 1400 млн км³ води. Вона покриває 71 % поверхні земної кулі. Більша частина земної води (~ 98 %) належить Світовому океану. У природі вода практично не зустрічається у абсолютно чистому вигляді. Завжди містить розчинні солі, гази та інші домішки.

Чиста вода, без запаху та смаку, має аномальні фізичні властивості, зокрема розширюється при замерзанні та має максимальну щільність при +4 °С. За нормальних умов – прозора рідина зі щільністю 1 г/см³. Вона зовсім нетоксична та безпечна для здоров'я людини, оскільки стабільна й негорюча.

Вода H₂O (монооксид водню, гідрооксид водню) – це хімічна сполука, молекула якої складається з одного атома кисню та двох атомів водню, з'єднаних ковалентними зв'язками (див. рис. 2.11). Вода є продуктом горіння (окиснення) Гідрогена H при реакції з Оксигеном O, однак може виступати кінцевим продуктом й інших хімічних реакцій. Вона має молекулярну масу $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ г/моль. Її два атоми водню утворюють дві спарені електронні пари, з вільними двома електронами кисню зовнішнього енергетичного рівня. При випаровуванні (фазовому переході із рідини в пару) в силу аномальності води витрачається багато енергії, і саме вода має найбільшу теплоту пароутворення – 2250 кДж/кг за нормальних умов.

2.2.4. Сірка у вугіллі та її властивості

Одним із ключових параметрів при класифікації вугілля є вміст в ньому такого хімічного елемента, як сірка. Чим менше її у паливі, тим краще, оскільки вона відноситься до шкідливих домішок і при спалюванні перетворюється на діоксид сірки (SO₂), який з димовими чи відхідними газами викидається в повітря, забруднюючи довкілля. Сірка у вугіллі міститься у вигляді різних мінеральних сполук, таких як пірит, марказит, сульфати заліза та калію. Вміст сульфатної сірки незначний (0,1...0,2 %). У вугіллі переважає колчеданна сірка*, яка знаходиться у вигляді прошарків, тонких краплень і окремих зерен.

* Колчеданна сірка (сірчаний колчедан або пірит, FeS₂) – це поширений мінерал, який містить 53,4 % сірки і 46,6 % заліза, має яскравий металевий блиск і золотистий колір.

При спалюванні вугілля значна частина сірчистих сполук породжує газоподібний діоксид сірки, який шкідливо діє на фауну й людину, отруює атмосферу, спричиняє кислотні дощі, кородує з металами, руйнуючи обладнання.

Вміст сірки у вугіллі залежить від його виду та місця видобутку. Загалом, сірчистість вугілля, як і зольність, зростає зі збільшенням густини фракції. Буре українське вугілля містить від 3 до 7 % сірки. У Донецькому вугільному басейні переважає високосірчисте вугілля; вміст сірки у кам'яному вугіллі 0,5...9,3 %, а в антрациті 0,6...6,3 %. Для зменшення вмісту сірки застосовують методи фізичного збагачення, але вилучити сірку повністю вкрай складно.

За звичайних умов сірка – це жовта кристалічна речовина, дуже крихка, не має вираженого запаху, не розчиняється у воді і не змочується нею. Плавиться при $\sim 108^\circ\text{C}$; при нагріванні вище 160°C вона перетворюється на в'язку темно-коричневу рідину. Основні алотропічні форми: ромбічна, моноклінна та пластична. Сірка має густину $2,07\text{ г/см}^3$ (для ромбічної).

Сірка (лат. Sulfur) – це хімічний елемент 16-ї групи (VI-A), 3-го періоду, з атомним номером 16; хімічно-активний неметал, що виявляє переважно окисні властивості (взаємодіє з металами та воднем), а при реакціях із сильнішими окисниками (кисень, галогени) відновні. В аспекті палив і їх згоряння важливо, що сірка активно реагує при нагріванні з більшістю елементів, утворюючи сульфіді та їх оксиди, горить блакитним полум'ям. Температура займистості становить $214\dots 280^\circ\text{C}$.

На рис. 2.12 зображені атоми сірки. Її електрони розташовані на трьох енергетичних рівнях. Сульфур S є електронним аналогом Оксигену O – на зовнішньому енергетичному рівні його атомів також 6 електронів. Зазвичай у ядрах атомів сірки знаходиться по 16 нейтронів і завжди по 16 протонів. Отож відносна маса атома сірки становить $M_r = 16 + 16 = 32$ а.в.м. Атоми сірки існують в основному та збуджених станах.

В основному стані (S) 2 неспарені електрони зовнішнього енергетичного рівня виявляють валентність II, що робить її сильним відновником, але менш активним, ніж кисень (наприклад, у дуже отруйному безбарвному горючому газі H_2S). Перший збуджений стан (S^*) має 4 неспарені електрони, валентність IV (наприклад, у діоксиді сірки SO_2). Другий збуджений (дуже) стан (S^{**}) має 6 неспарених електронів, валентність VI (наприклад, у триоксиді сірки SO_3 , у сірчаній двоосновній кислоті H_2SO_4 , яка є сильним окисником).

Перехід від основного стану сірки до збуджених відбувається при нагріванні (підвищенні температури), коли 2 або 4 електрони зовнішнього енергетичного рівня переходять на вільні орбіталі.



Ядро: 16 протонів і 16 нейтронів.
 На зовнішньому енергетичному рівні 6 електронів:
 2 пари спарених, 2 неспарені – основний стан;
 1 пара спарених, 4 неспарені – збуджений стан;
 6 неспарених – дуже збуджений стан.

Рис. 2.12. Умовне зображення атомів сірки

При кімнатній температурі сірка реагує лише з найбільш активними металами, а саме лужними. Підпалена сірка горить на повітрі, утворюючи діоксид SO_2 і в дуже незначній кількості триоксид SO_3 . Більше триоксиду отримують шляхом окиснення діоксиду, використовуючи переважно ванадієві каталізатори на основі оксиду V_2O_5 , які активні при температурах $400 \dots 600^\circ\text{C}$. При цьому окисником є кисень, а сірка відновником.

На рисунку 2.13 показано на атомно-молекулярному рівні взаємодію сірки з киснем. Підвід теплоти збудження сірки q_{3S} та теплоти дисоціації кисню q_{3O} дає 2 атоми кисню (Оксиген O) та збуджений, з валентністю IV, атом сірки (Сульфур S) – ліва частина рисунка 2.13, а. Далі відбувається утворення діоксиду сірки – права частина цього ж рисунка.

Як відмічалось вище, в незначній кількості (якщо без каталізатора) здійснюється подальше окиснення уже діоксиду сірки. У цьому процесі при підводі теплоти збудження $q_{3S'}$ спарена пара електронів переходить у 2 вільні електрони (ліва частина рисунка 2.13, б). Атом кисню (Оксиген O) і діоксид SO_2 , з'єднуючись, утворюють молекулу SO_3 з молекулярною масою $M(\text{SO}_3) = 80$ г/моль, в якій усі електрони зовнішнього енергетичного рівня спарені. На дисоціацію та збудження витрачається енергія, тому ці стадії є ендотермічними, втоді як під час окиснення виділяється значно більша її кількість. У підсумку утворення і SO_2 , і SO_3 – це екзотермічні реакції.

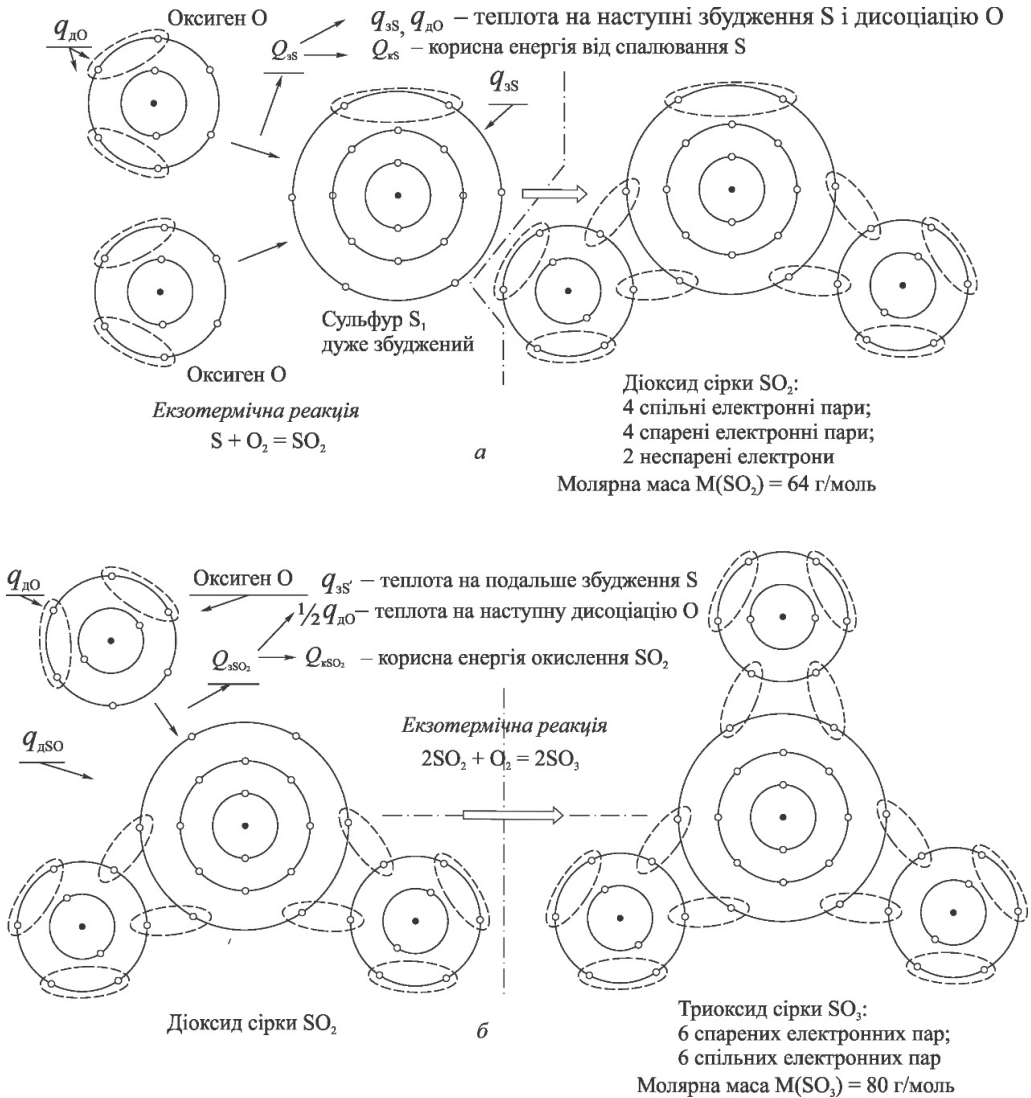


Рис. 2.13. Утворення діоксиду (а) і триоксиду (б) сірки

2.2.5. Азот повітря та його оксиди

У природі азот поширений переважно у вигляді вільного газу в атмосфері Землі, а також у складі органічних речовин ґрунту. Близько 78 % сухого повітря складає молекулярний азот N₂. Входить до складу всіх живих організмів у білках, амінокислотах і нуклеїнових кислотах. У ґрунті азот міститься в органічних рештках (гній, рослинні рештки), а також

у формі нітритів і нітратів. Міститься в незначній кількості у деяких мінералах. Невелика кількість сполук азоту у вигляді незначних домішок знаходиться у кам'яному вугіллі (1...2,5 %) та нафті.

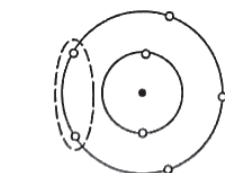
За нормальних умов молекулярний азот є безбарвним газом без запаху та смаку, який трохи легший за повітря і має питомий об'єм 860,4 дм³/кг. Він не підтримує ні дихання, ні горіння. У воді розчиняється слабо, тому розчинене у воді повітря багатше на кисень, ніж атмосферне.

Природний азот складається з двох стабільних ізотопів; переважає азот-14 (¹⁴N, 99,6 %), решта азот-15 (¹⁵N, 0,4 %). Отже, відносна атомна маса $M_r(N) = 14 \cdot 0,996 + 15 \cdot 0,004 = 14,004$ а.в.м., а приблизно $M_r(N) = 14$ а.в.м.

Азот (лат. Nitrogenium) – це хімічний елемент з атомним номером 7, який належить до 15-ї групи 2-го періоду періодичної системи хімічних елементів; неметал. На рис. 2.14, а зображено атом азоту – Нітроген N. Він має на зовнішньому енергетичному рівні 5 електронів, два з яких спарені, а три неспарені. Отож найчастіше Нітроген N у сполуках триковалентний.

Азот у вільному стані перебуває у вигляді двоатомних молекул, обидва атоми яких міцно зв'язані між собою трьома спільними електронними парами (див. рис. 14, б). Молекула азоту неполярна, сили взаємодії між молекулами слабкі, тому при звичайних умовах азот газоподібний. Завдяки потрійному ковалентному зв'язку сама по собі молекула азоту вкрай міцна,

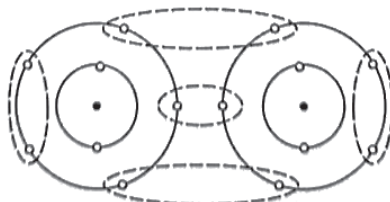
Нітроген N
Відносна атомна
маса
 $M_r = 7+7=14$ а.в.м



Ядро: 7 протонів і 7 нейтронів.
На зовнішньому енергетичному
рівні 5 електронів:
1 пара спарених;
3 неспарені.

а

Азот N₂
Молярна маса
 $M(N_2) = 2(7+7) =$
28 г/моль



Потрійний ковалентний
зв'язок: 3 спільні
електронні пари;
2 спарені електронні пари

б

Рис. 2.14. Умовне зображення азоту:

а – атом, б – молекула

для її дисоціації потрібна висока температура (в реальних умовах понад 2000°C). Розрив потрійного зв'язку між атомами в молекулі азоту потребує значної кількості енергії, тому питома теплота її дисоціації велика і становить $q_{\text{дН}} = 945$ кДж/моль. Таким чином, азот хімічно досить пасивний: не горить, не підтримує горіння, не реагує з водою, кислотами, лугами та солями.

При високих температурах, коли молекули N_2 розкладаються, азот переходить в атомарний стан, виявляючи властивості окисника. Але при наявності кисню азот виступає як відновник, а кисень – окисник.

На рис. 2.15, а зображена на атомно-молекулярному рівні екзотермічна реакція між атомами з виділенням теплоти $Q_{\text{зН}}$ і утворенням монооксиду азоту. Між атомами кисню й азоту – між Оксигеном О і Нітрогеном N виникає ковалентний неполярний зв'язок, утворюються дві спільні електронні пари, тобто відбувається перекриття відповідних електронних хмар при зближенні атомів N і O.

На дисоціацію двоатомних молекул азоту потрібно витратити енергію (теплоту дисоціації) $q_{\text{дН}} = 945$ кДж/моль, тож на атоми припадає

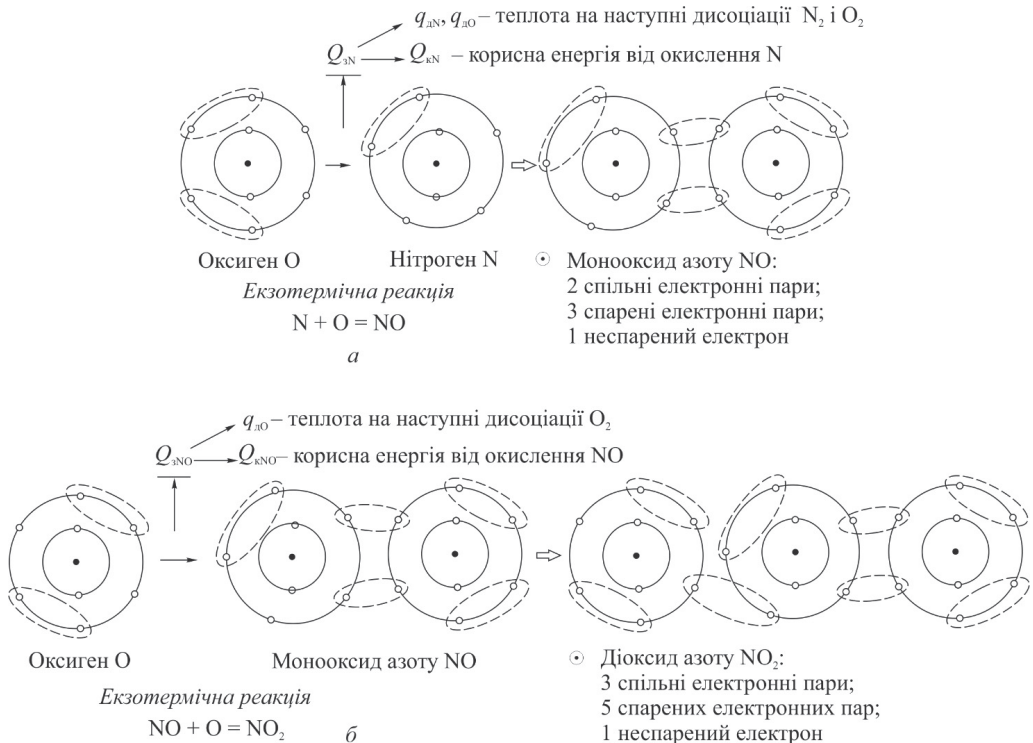


Рис. 2.15. Утворення монооксиду (а) і діоксиду азоту (б)

енергія $e_N = q_{\text{дН}} : 2 = 472,5$ кДж/моль. Аналогічно для кисню: при $q_{\text{до}} = 498$ кДж/моль маємо $e_O = \frac{1}{2} q_{\text{до}} = 249$ кДж/моль.

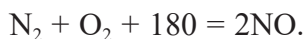
Виділена енергія при окисненні азоту, відповідно до рис. 2.15, а, становить $Q_{3N} = 631,5$ кДж/моль. Тоді корисна енергія від окиснення Нітрогену N до монооксиду NO буде:

$$Q_{\text{кN}} = Q_{3N} - (e_N + e_O) = 631,5 - (472,5 + 249) = -90 \text{ кДж/моль.}$$

Від'ємне значення величин $Q_{\text{кN}}$ свідчить про те, що у підсумку реакція відбувається при поглинанні енергії ззовні, тобто вона ендотермічна:

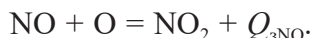


У традиційній формі, коли до реакцій надходять молекули, вона має вигляд:



Монооксид NO не стійкий при високих температурах завдяки неспареному (вільному) електрону на зовнішньому енергетичному рівні. Із нього далі, при певних умовах, можуть утворюватися інші оксиди, такі як діоксид NO_2 , веселячий газ N_2O та N_2O_3 і N_2O_5 . Зокрема, у відхідних газах сучасних малооберткових двигунів, крім NO, міститься близько 5 % діоксиду NO_2 та 1 % веселячого газу N_2O ($\text{NO}_x = 100$ %).

Перетворення монооксиду азоту в діоксид зображено на рис. 2.15, б. Неспарений електрон Оксигена O утворює з неспареним електроном монооксиду NO спільну електронну пару. Реакція екзотермічна з виділенням теплоти $Q_{3\text{NO}}$ і утворенням молекул діоксиду NO_2 :



Ця реакція окиснення саме NO виділяє енергію $Q_{3\text{NO}} = 372$ кДж/моль. Враховуючи, що на отримання Оксигену O з молекули кисню йде $e_O = 249$ кДж/моль, корисна енергія від окиснення NO буде:

$$Q_{\text{кNO}} = Q_{3\text{NO}} - e_O = 372 - 249 = 123 \text{ кДж/моль.}$$

Монооксид NO – це безбарвний газ, малорозчинний у воді, несполетворний токсичний газ, що швидко окислюється на повітрі. Діоксид NO_2 – це також токсичний, червоно-бурий газ із різким запахом, добре розчинний у воді, утворює кислоти. Обидва оксиди є сильними окислювачами завдяки по одному неспареному електрону на зовнішньому енергетичному рівні, беруть участь у реакціях фотохімічного смогу, то ж впливають негативно на флору і фауну.

Обидва діоксиди азоту є токсичними, особливо діоксид NO_2 , який викликає набряк легень і серйозні респіраторні захворювання (астму,

бронхіт), а також роз'їдає дихальні шляхи, оскільки вступає в реакцію з водою, утворюючи азотну (HNO_3) та азотисту (HNO_2) кислоти.

З огляду на токсичну дію оксидів азоту відмітимо: там, де паливо згоряє на відкритому повітрі при відносно високих локальних температурах, треба дотримуватися правил безпеки, забезпечувати вентиляцію приміщень, уникати перебування поблизу джерела викиду, а в промисловості та на транспорті застосовувати системи відновлення азоту, наприклад аміаком NH_3 .

2.3. Спалювання вугілля

Основні речовини на вході в топку твердокам'яного котла (атмосферне повітря, складові антрациту) та продукти його згоряння на виході з нього.

У побуті вугілля спалюють у плитах, печах, камінах та інших опалювальних пристроях, але останнім часом воно витісняється деревним паливом (у вигляді пелет, тріски, брикетів) і, в більшій мірі, природним газом.

Спалювання вугілля в промислових масштабах здійснюється в твердопаливних котлах, в яких основна частка теплоти, виділеної при згорянні, передається через трубну поверхню воді, решта відводиться в атмосферу з димовими газами з температурою понад 150°C . У топку котла подається вугілля та нагнітається повітря, кисень якого забезпечує горіння вугілля. Отже, до топки надходять дві речовини: вугілля й повітря, а відводяться з котла, з одного боку, теплова енергія, з іншого – димові гази та шлаки.

Як відомо, є багато видів вугілля, і для кожного виду спалювання буде мати свої особливості. Розглянемо спалювання в твердопаливному котлі антрациту – найбільш енергомісткого різновиду викопного вугілля.

На рис. 2.16 зображена структурна схема вхідних і вихідних речовин при спалюванні вугілля у повітряному середовищі. Значення кількісних показників на цьому рисунку – одні із можливих, оскільки вони залежать від багатьох чинників, наприклад, зовнішніх температури, тиску, вологості повітря, особливостей того чи іншого антрациту (за місцем родовища та технології його видобутку тощо). Однак, на наш погляд, ці значення достатньо представницькі, бо вони базуються на чисельних енциклопедичних і довідкових джерелах.

Найбільш невизначеною є центральна частина рис. 2.16, де йдеться якраз про спалювання вугілля. Що ж саме там відбувається, як здійснюється

горіння, які процеси і як вони протікають – це лише частина питань, на які не знаходимо повної відповіді. У підручнику [3] зазначається, що «незважаючи на великий досвід на практиці, процеси горіння залишаються одними з найскладніших для наукового вивчення». Напевно, настане час, коли на підставі теоретично-практичних досліджень буде отримано такі необхідні відповіді. Адже використання палив і розв'язання питань декарбонізації з плином часу будуть ставати тільки більш актуальними.

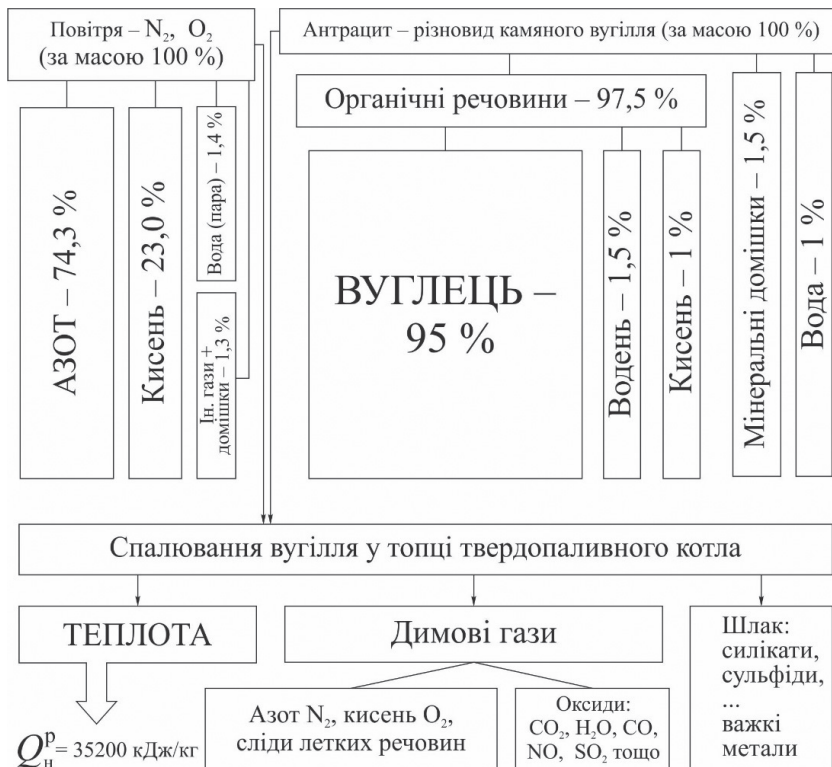


Рис. 2.16. Складові повітря, вугілля та продуктів його згоряння у котлі

В основу подальшого опису процесів спалювання вугілля покладено незаперечний факт: основним продуктом горіння у димових газах є нова речовина – діоксид карбону (вуглекислий газ, CO_2 , а сам процес супроводжується виділенням теплоти. Це значить, що у котлі домінує і протікає у підсумку екзотермічна хімічна реакція. А як відомо, це реакція між атомами кисню і вуглецю. Отже, молекули кисню, що містяться у повітрі, спочатку повинні дисоціюватися на атоми, а вуглець повинен стати збудженим, щоб потім здійснилася окисна хімічна реакція.

Таким чином, кисень і вуглець повинні сприйняти теплову енергію, тобто підвищити свою температуру. Саме це, як перший етап, і відбувається у топці котла, де все, що до неї подається, підігрівається, тобто поглинає теплоту.

Для висвітлення процесів згоряння (у центральній частині рис. 2.15) розглянемо фізико-хімічні властивості речовин, які надходять до котла і виходять з нього, в аспекті хімічних реакцій – насамперед тих, унаслідок яких виділяється корисна теплота та утворюється діоксид вуглецю.

2.3.1. Повітря і його складові

Атмосферне повітря – це природна суміш газів приземного шару атмосфери за межами жилих, виробничих та інших приміщень, що склалася у ході еволюції Землі. Зазвичай на практиці вважають, що повітря представляє собою механічну суміш азоту N_2 і кисню O_2 . Висушене чисте атмосферне повітря в основному складається приблизно на чверть з кисню та на три чверті з азоту. Його повний хімічний склад наведено у табл. 2.3.

Таблиця 2.3 – Хімічний склад атмосферного висушеного повітря

Речовина	Позначення	Процентний вміст, %	
		за об'ємом	за масою
Азот	N_2	78,084	75,5
Кисень	O_2	20,9476	23,15
Аргон	Ar	0,934	1,292
Вуглекислий газ	CO_2	0,0314	0,043
Неон	Ne	0,001818	0,0014
Гелій	He	0,000524	0,000084
Метан	CH_4	0,0002	0,000084
Криптон	Kr	0,000114	0,003
Водень	H_2	0,00005	0,00008
Ксенон	Xe	0,0000087	0,00004

Приземний шар атмосферного повітря містить забруднювальні домішки, зокрема пил, солі та смог (суміш диму й туману). Кількість води у повітрі суттєво залежить від температури. Так, при температурі $0^\circ C$ її максимальна кількість в 1 м^3 повітря становить 5 г, а при $10^\circ C$ – 10 г. Крім того, у повітрі містяться різноманітні тверді (аерозольні) частинки.

Виходячи з даних табл. 2.3 та враховуючи домішки й водяну пару, на рис. 2.16 вказано характерні відсотки (за масою) складових приземного повітря, що подається в котел.

2.3.2. Вугілля і його складові

Вугілля не має єдиної хімічної формули, оскільки є сумішшю органічних сполук, в основному, вуглецю, водню та кисню. Наприклад, елементарний склад кам'яного вугілля такий (у %):

вуглець.....	75...95;
водень.....	1,5...5,7;
кисень.....	1,5...5,7;
леткі речовини*.....	2,0...4,8;
зола.....	решта,

також міститься незначна кількість азоту, сірки та інших елементів. Вища теплота згоряння в перерахунку на сухий беззольний стан становить 30500...36800 кДж/кг.

Найбільшим вмістом основної горючої речовини, а саме вуглецю, характеризується антрацит, який є різновидом кам'яного вугілля. Його теплота згоряння лежить у межах 33000...35500 кДж/кг.

Вугілля стійко горить при температурі від 800 до 1100 °С і вище, в залежності від його виду й умов у котлі. Горінню передують розкладання вугілля, яке відбувається при високих температурах, коли його органічна маса розділяється на леткі речовини* та кокс.

Температура займання вугілля, при якій із нього починають виділятися леткі речовини і загоряються, залежить від його виду та вологості і, наприклад, для кам'яного вугілля коливається від 600 до 700 °С. Для порівняння в табл. 2.4 наведені температури спалаху та займистості для характерних палив; найвища температура – для метану. Однак метан може займатися при набагато нижчій температурі, якщо він міститься у повітрі в концентраціях 5...6 % (за об'ємом). Палива, для яких температура спалаху** становить до 61 °С, належать до легкозаймистих, а з вищою температурою – до горючих речовин.

* Летка речовина – це речовина, яка має властивості легко переходити з твердого чи рідкого стану в газоподібний, тобто швидко випаровуватися.

** Температура спалаху – це найнижча температура, при якій пари речовини, що утворюються над її поверхнею, займаються від джерела вогню.

Таблиця 2.4 – Температура спалаху та займистості різних видів палива

Види палива	Температура, °C
Буре вугілля	350...470
Метан	650...750
Бензинові фракції, до	–40
Газові фракції, понад	28
Мазути	130...350

Мінеральні домішки (зола) розсіяні у вугіллі у вигляді кристалів, конкрецій, тонких прошарків та лінз. Це глинисті мінерали, пірити та кварц, а також карбонати, фосфати, силікати, сульфати, солі лужних металів тощо. Складові окремих домішок: силікати – наприклад $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, сульфіді (пірити) – наприклад FeS_2 , карбонати – наприклад CaCO_3 , FeCO_3 , сульфати – наприклад $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, та інші хімічні сполуки, зокрема з важкими металами – свинцем, талієм тощо.

Сірка у вугіллі міститься в різних сполуках, зокрема в сульфатах і сульфідах заліза. При спалюванні вугілля сірка перетворюється на шкідливий діоксид SO_2 .

Волога у вугіллі може бути сорбційною, капілярною або входити до складу кристалічних ґраток мінералів. Її вміст коливається в широких межах: від 40 % у бурому вугіллі до 1 % в антрациті. Вміст золи у вугіллі може сягати 9 %.

Антрацит як паливо – це найякісніше вугілля, найбільш вуглемістий різновид викопного палива. Горить практично без полум'я, диму та запаху при сильному струмені повітря. У нього вкрай низький відсоток домішок.

З огляду на вказане вище, на рис. 2.16 наведені значення (у %) складових антрациту.

2.3.3. Речовини після спалювання вугілля

У результаті спалювання вугілля одержують теплову енергію, деяка, незначна, частка якої відводиться димовими газами, а решта передається воді, що виходить з котла, як правило, у вигляді перегрітої пари під значним тиском. Кількість енергії визначається нижньою теплотою згоряння.

З котла також виходять димові гази (англ. flue gases, нім. Rauchgase), температура яких зазвичай понад 150°C і які складаються переважно

з азоту та решти речовин, вказаних на рис. 2.16. Крім того, в димохід вилітає деяка (незначна) кількість легкої золи*.

Отже, основними компонентами після спалювання вугілля є:

- різні гази;
- тверді частинки (пил, сажа);
- важкі метали (ртуть, свинець, миш'як) та інші токсичні речовини.

У димових газах найбільше азоту (N_2), вміст якого майже повністю визначається його кількістю у повітрі, що надходить у топку котла. Внаслідок значних локальних температур і наявності водяної пари у топці деяка частка молекул азоту дисоціює на атоми, які вступають у взаємодію з атомами кисню, утворюючи оксиди азоту NO_x – в основному монооксид NO .

Другою, за кількістю, речовиною у димових газах є вуглекислий газ (CO_2) як основний компонент згоряння вугілля.

У димових газах міститься значна кількість невикористаного у процесі згоряння кисню O_2 , оскільки в котел подається повітря більше, ніж потрібно для хімічних реакцій окиснення. Коефіцієнт надлишку повітря у твердопаливних котлах лежить у межах 1,5...2,5. За ним іде вода, яка містилася у повітрі й вугіллі та утворилася при спалюванні незначної кількості водню.

В антрациті міститься також деяка кількість сірки. Вона існує у трьох основних формах – сульфідній, сульфатній та органічній. Найбільш поширена форма представлена піритом FeS_2 , тобто як сульфідна сірка, що входить до складу мінеральних домішок. Хоча її вміст невеликий, проте при спалюванні вугілля вона утворює діоксид SO_2 – шкідливий газ, який сприяє утворенню кислотних дощів і завдає шкоди обладнанню.

У топці котла на колосникових ґратках накопичується у вигляді твердої маси шлак, який періодично видаляється. Його кількість у значній мірі визначається домішками у вугіллі. Шлак утворюється при високій температурі із спеченої злиплої золи і несе в собі, на відміну від золи, суттєво менше незгорілого вуглецю. В свою чергу, зола складається з продуктів випалення золотвірних компонентів мінеральної частини й органічних сполук палива та деякої кількості не вигорілих його органічних компонентів (недопал).

Основними компонентами вугільної золи є оксиди кремнію, алюмінію, кальцію, заліза і значно менше магнію, натрію й калію. Вміст у золі компонентів коливається в широких межах і залежить від марки та родовища

* Зола – це незгорілий залишок мінеральних домішок вугілля після його згоряння у вигляді дрібного пилу та порошку, в якому міститься деяка частка твердого вуглецю.

вугілля. Зазвичай у золі найбільше оксидів кремнію. Приблизне співвідношення компонентів наступне:

- 40...70 % для SiO_2 ;
- 30...45 % для Al_2O_3 ;
- 20...40 % для CaO ;
- ~ 20 % для Fe_2O_3 .

Вторинне, за кількістю, значення в золі мають оксиди титану, фосфору та марганцю. Загалом, вугільна зала містить такі елементи (крім кисню):

- кремній (Si);
- алюміній (Al);
- кальцій (Ca);
- залізо (Fe);
- марганець (Mn);
- сірка (S);
- молібден (Mo);
- цинк (Zn);
- калій (K);
- фосфор (P);
- магній (Mg),

а також інші мікроелементи* – хром (Cr), нікель (Ni), миш'як (As), селен (Se), кадмій (Cd), сурма (Sb), ртуть (Hg) і свинець (Pb).

Вказані мікроелементи в різній мірі належать до шкідливих забруднювачів довкілля.

2.3.4. Згоряння вугілля у повітряному середовищі

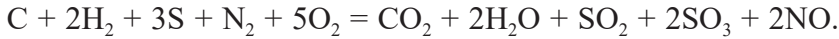
Спалювання бурого та кам'яного вугілля здійснюється переважно у промислових водяних котлах, в які подається вугілля, нагнітається повітря, а відводяться димові гази й у відносно невеликій кількості шлак. Як теплоносієм використовується котлова вода, яка змінює в котлі свій агрегатний стан від рідини до перегрітої пари.

На рис. 2.16 наведено більш детальний список речовин на вході і виході з котла при використанні найефективнішого, як палива, кам'яного вугілля – антрациту.

На рис. 2.17 зображено структурну схему згоряння основних горючих речовин вугілля, а саме вуглецю, водню та сірки, а також незначної

* Мікроелементи – це хімічні елементи, які потрібні живим організмам (людям, тваринам, рослинам) у невеликих кількостях для нормального функціонування.

кількості азоту повітря, що подається у топку котла. Основними продуктами згоряння є оксиди вуглецю, сірки та азоту і вода. Атомно-молекулярний баланс хімічних елементів і їх сполук має вигляд:



Ліворуч на рисунку – це ліва частина наведеного рівняння, а праворуч – відповідно права. Як зазначалось у попередніх підрозділах 2-го розділу, окисні реакції відбуваються, якщо одноатомні речовини будуть збуджені, а двоатомні дисоційовані (розкладені) на атоми. Отже, згоряння вуглецю, сірки й азоту починається з поглинання теплоти

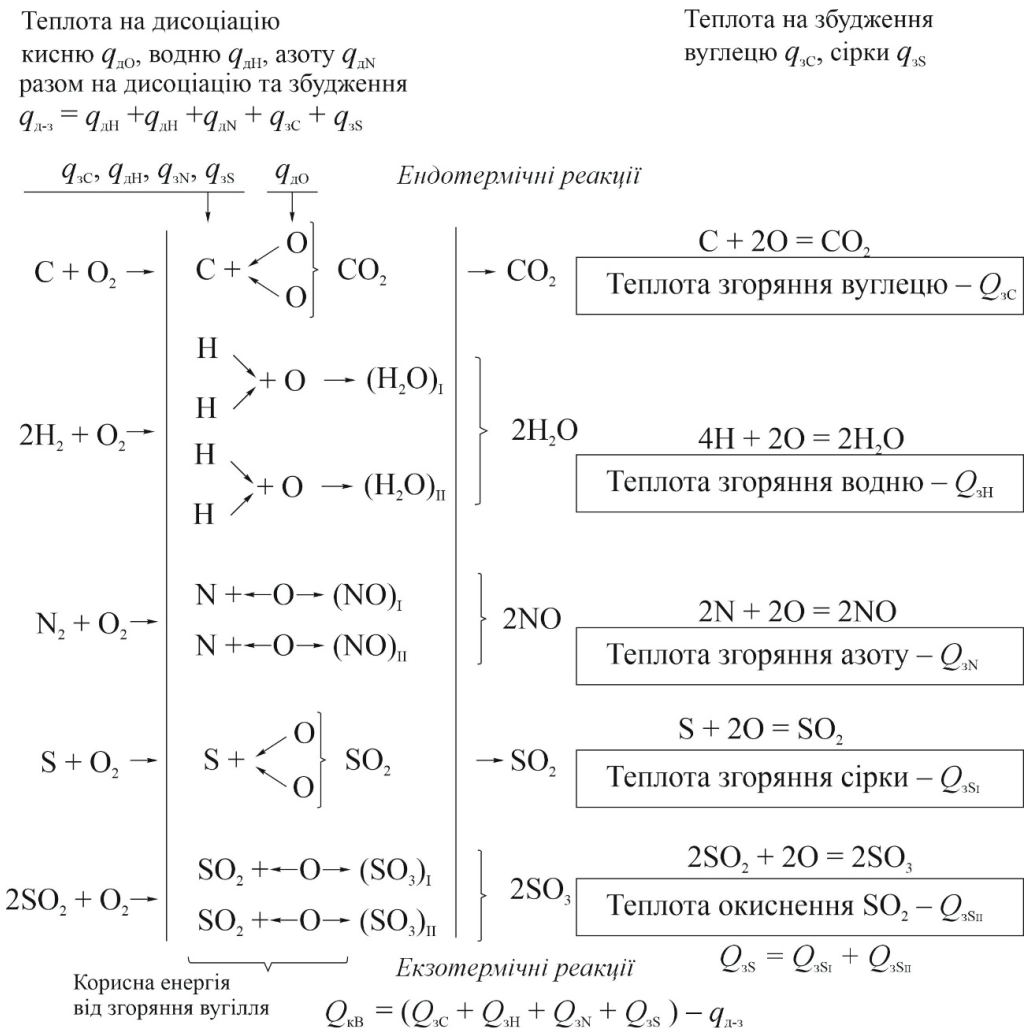


Рис. 2.17. Структурна схема згоряння вугілля у повітряному середовищі

збудження відповідно q_{3C} , q_{3S} , q_{3N} з одночасною дисоціацією кисню $q_{дО}$ та водню $q_{дН}$, що й забезпечує хімічну взаємодію «горючих» атомів з Оксигеном О. Збудження й дисоціація – це ендотермічні реакції, а утворення оксидів – екзотермічні з виділенням теплоти Q_{3C} , Q_{3H} , Q_{3N} та Q_{3S} (див. рис. 2.17). Деяка кількість цієї теплоти йде на наступні дисоціації та збудження $q_{д-з}$. Отже, корисна енергія згоряння вугілля, одна частка якої випромінюється, а друга сприймається продуктами згоряння, визначається як

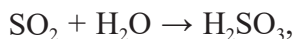
$$Q_{KB} = (Q_{3C} + Q_{3H} + Q_{3N} + Q_{3S}) - q_{д-з}.$$

До процесів, зображених на рис. 2.17, не включено утворення монооксиду вуглецю (CO), діоксиду азоту (NO₂), проте поруч з цим наведено утворення триоксиду сірки (SO₃), частка якого в реальності вкрай незначна. Мотиви цього полягають у наступному.

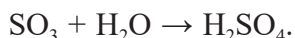
Безсумнівно, під час згоряння будь-якого вугілля в димових газах будуть присутні і CO, і NO₂, але їх буде обмаль, якщо котел якісно спроектовано та виготовлено, а його експлуатація з суворим дотриманням інструкцій з технічного обслуговування. Отже, на практиці під час експлуатації промислових твердопаливних котлів відносна кількість оксидів CO і NO₂ незначна, тому проблем не виникає. Поряд з цим зазначимо, що питання утворення чадного газу (CO) розглянуті на атомно-молекулярному рівні у пункті 2.2.2 з аналізом процесів, зображених на рис. 2.10, а стосовно діоксиду азоту (NO₂) – у пункті 2.2.5 та на рис. 2.15.

Вміст сірки у вугіллі може сягати майже 10 %, і при спалюванні вугілля будуть безумовно утворені її оксиди (див. пункт 2.2.4 та рис. 2.13), які з димовими газами попадають в атмосферу, забруднюють повітря, обумовлюють смог і кислотні дощі. Оксиди сірки викликають подразнення очей, кашель, астму та хронічний бронхіт. Хоча при спалюванні утворюється в основному діоксид сірки, а триоксид у незначній кількості, все ж останній потребує підвищеної уваги, тому що саме він утворює більш шкідливу кислоту.

При розчиненні діоксиду сірки у воді виникає сірчиста кислота:



а при гідратації* триоксиду сірки – сірчана:



Сірчиста кислота – слабка, нестійка речовина, існує лише у водних розчинах. На відміну від неї, сірчана кислота (сульфатна кислота,

* Гідратація – це процес приєднання молекул води до речовин у вільному або розчиненому стані з утворенням стійких сполук – гідратів.

купоросне масло) – це дуже сильна стабільна двоосновна масляниста рідина, не летка, сильний корозійний агент, спричиняє важкі опіки. Вона також є потужним окисником, здатним руйнувати багато матеріалів, включаючи метали й органічні сполуки.

Обидва оксиди шкідливі для флори і фауни, визивають опіки слизових оболонок, респіраторні захворювання та небезпечні для серцево-судинної системи людини. Концентрація $0,04...0,05$ мг/м³ протягом декількох хвилин створює загрозу для життя, а смертельною є концентрація 1400 мг/м³ протягом 5 хвилин.

З огляду на викладене вище, очищення вугілля, як палива, від сірки заслуговує пильної уваги. Очищення (знесірчення) – це технологічний процес, спрямований на зменшення вмісту шкідливих сполук сірки (піриту, сульфатів, органічної сірки) у паливі для зменшення викидів оксидів сірки. Найефективнішим методом є поєднання фізичних методів для видалення піриту та хімічних – для органічної сірки. Усі методи складні та небезкоштовні.

Все, що утворюється та що залишається без змін при згорянні у повітряному середовищі якісного вугілля, виноситься із котла димовими газами. Не все, а майже все! Як зазначено у пункті 2.3.3, на колосникових ґратках накопичується тверда речовина – вільна зола. Її не багато, декілька відсотків по масі від кількості вугілля. Але вона містить безліч мікроелементів, які можуть бути корисними за певних обставин.

Сама по собі ця зола – штучно створений забруднювач природи. Але вільну золу використовують як добриво для розкислення ґрунту ($0,5$ кг/м²) та/або як компонент для покращення структури важких ґрунтів. У будівництві додавання золи до бетону підвищує його міцність і водонепроникність. Використовують залу також і у побуті, наприклад, для засипання садових доріжок тощо. Використання золи пов'язано з її зберіганням у сухому місці, оскільки при намоканні вона втрачає калій – цінний елемент для добрив. Отже, зазначене представляє собою доцільну утилізацію твердих відходів спалювання вугілля.

Основні етапи використання вугілля

Стисло про використання вугілля в часі.

«Чорне каміння, що горить», було відоме людству ще до нашої ери. Проте вугілля стало широко застосовуватися як основне паливо тільки у XVIII столітті з початком Промислової революції, що було пов'язано

з винаходом парової машини та стрімким розвитком металургії. Наразі вугілля розглядається як важливе джерело теплової енергії та поки що як основна сировина для коксу.

На рис. 2.18 зображено застосування і використання вугілля від далекого минулого по теперішній час.

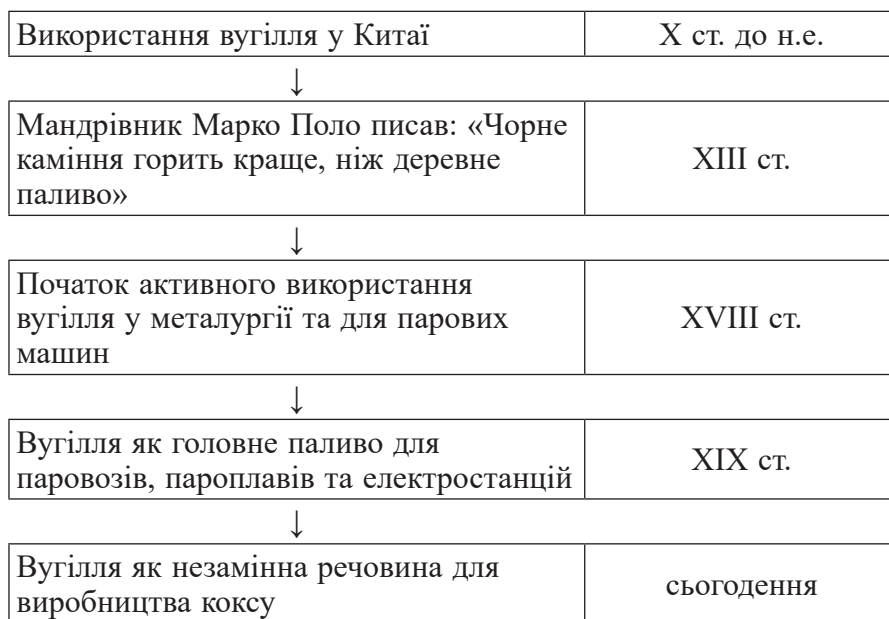


Рис. 2.18. Основні етапи використання вугілля

Питання для самоконтролю до розділу 2

1. Як і коли утворилися поклади вугілля?
2. Який вміст вуглецю у бурому та кам'яному вугіллі?
3. Які горючі речовини, крім вуглецю, містяться у вугіллі?
4. Назвіть приблизне значення теплоти згоряння бурого та кам'яного вугілля.
5. Що таке «антрацит»?
6. В якій країні найбільші розвідані запаси вугілля?
7. У якій країні найбільше споживається вугілля?
8. Яке місце за запасами вугілля займає Україна в Європі?
9. Назвіть основні елементи та їх сполуки при згорянні вугілля та вуглеводнів.
10. Хімічні та фізичні властивості вуглецю.

11. Скільки електронів на зовнішньому енергетичному рівні в атомі:
 - вуглецю;
 - водню;
 - кисню;
 - азоту;
 - сірки?
12. Що таке «теплота дисоціації молекули»?
13. Що таке «теплота збудження атома вуглецю та атома сірки»?
14. Чому молекула спочатку дисоціює, а потім вступає в хімічну взаємодію з іншою речовиною або іншим атомом?
15. Назвіть характерні ендотермічні та екзотермічні хімічні реакції.
16. Назвіть основні фізико-хімічні властивості чадного та вуглекислого газів.
17. Поясніть, яким чином утворюється чадний газ при згорянні вуглецю (на атомно-молекулярному рівні).
18. Де при згорянні вугілля маємо справу з кристалевим вуглецем, а де з аморфним?
19. Чому молекула кисню стабільна, а атом кисню – ні?
20. Що означає основний, збуджений та дуже збуджений стан атома сірки?
21. Чому теплота дисоціації молекули азоту набагато більша аналогічної теплоти молекули кисню?
22. Чому молекули діоксиду та монооксиду азоту нестійкі і через нетривалий час перетворюються в молекули азоту й кисню?
23. Які речовини з'являються в процесі спалювання вугілля?
24. Що таке «атмосферне повітря»?
25. Що є більш токсичною речовиною – діоксид сірки чи триоксид сірки?
26. Яким чином використовується вільна зола, що утворилася при спалюванні вугілля?

3. НАФТОВЕ ПАЛИВО

Найпоширеніше паливо сучасності з низькою собівартістю.

«Нафтове паливо або Жидкое нефтяное топливо (англ.: Liquid oil fuel)» згадується у нормативному документі «ДСТУ 3437–96 НАФТО-ПРОДУКТИ Терміни». Нафтове паливо – це нафтопродукт, який використовується як джерело енергії та задовольняє енергетичні потреби шляхом перетворення хімічної енергії вуглеводнів у теплову із застосуванням повітря, а саме кисню, що в ньому міститься.

3.1. Розповсюдження нафтового палива

Бензин, дизельне паливо, гас, мазут та важке паливо – це наразі основні види рідкого палива.

Із сирової нафти шляхом її переробки одержують такі основні види рідкого палива: бензин, дизель, гас і мазут. Перші три відносяться до дистильованих палив, четверте – до залишкових (важких) палив. Ці види палива використовуються в наземному, водному та повітряному транспорті, а також у мобільних електростанціях і, завдяки зручності у застосуванні, усе більше витісняють тверде паливо. Отже, в даний час рідке паливо як продукт переробки нафти широко застосовується в паливно-енергетичній галузі промисловості та на транспорті.

Зауважимо, що з нафти виробляють різні розчинники, технічні масла, бітуми та високотехнологічні матеріали, в тому числі пластмаси і тканини для одягу, асфальт для дорожнього покриття тощо. Проте все ж основне її застосування – сировина для палива.

Бензин використовується перш за все як моторне паливо. Для підвищення детонаційної стійкості до нього додають, зокрема тетраетилсвинець, ізооктан та ін. Автомобільний бензин – це суміш рідких вуглеводнів, яка википає при температурі 30...215 °С та використовується як паливо для двигунів внутрішнього згоряння з примусовим запалюванням

паливоповітряної суміші. Одним з поширених видів палива є бензин АІ-95. Він призначений для забезпечення роботи двигунів карбюраторного й інжекторного типів. Використовується також не тільки для роботи автомобілів, але й різної садової, будівельної техніки: бензопили, бензогенератори, тримери тощо. Певні сорти бензину можуть містити миючі речовини, що нейтралізують іржу у вузлах паливної системи та видаляють нагар у двигуні.

Кожна марка бензину має умовне позначення, в яке входять букви і цифри, наприклад АІ-98. Буква А означає, що бензин автомобільний, буква І показує, що визначення детонаційної стійкості вироблено за дослідним (рос. исследовательским) методом, а цифри – мінімальне октанове число.

Дизельне паливо (дизель, ДП) – це речовина, що становить собою суміш вуглеводнів та інших похідних газово-газойлевих фракцій і має складну хімічну структуру. Температура википання ДП із нафти становить 180...360 °С. Воно є щільнішим і густішим за бензин. ДП використовується в двигунах внутрішнього згоряння вантажівок, тракторів, автобусів, спеціальної техніки, тепловозів, суден як основне або допоміжне, тощо. Його щільність лежить у межах 830...860 кг/м³; температура спалаху – 35...62 °С; маркують за сезоном: літнє, зимове, арктичне. Відповідно до стандарту ДСТУ 3868-99 щільність літнього 860 кг/м³, зимового 840 кг/м³ і арктичного 830 кг/м³. Дизельне паливо виробляється переважно шляхом перегонки нафти. Для зниження вмісту сірки застосовують вторинні процеси (гідроочищення).

Важливим показником є саме вміст сірки у дизельному паливі, що характеризує його економічність та якість. Відповідно до сучасних стандартів Євро-5 і ДСТУ, її вміст не повинен перевищувати 10 мг/кг (ppm*). Адже оксиди сірки (SO_x) у відхідних газах дизелів забруднюють атмосферу, сприяють кислотним дощам, крім того, утворюють нагар у циліндро-поршневій парі та прискорюють старіння циркуляційного масла.

Допустимий вміст сірки в судовому дизельному паливі регламентується міжнародними стандартами. В Міжнародних водах застосоване дизельне паливо має містити сірки не більше 0,5 % від його маси (5 000 ppm), а у зонах контролю викидів (ECA – Emission Control Areas) – не більше 0,1 % (1000 ppm).

* PPM (parts per million) – це одиниця виміру концентрації, що означає «частин на мільйон» (10⁻⁶). Вона показує кількість речовини в одному мільйоні частин суміші. 1 ppm рівна 0,0001 %, 0,001 проміле або 1 мг/кг (чи мг/л). Використовується для малих концентрацій.

Гас (керосин) – це горюча рідина, продукт перегонки нафти. Він широко використовується як авіаційне пальне для турбогвинтових, турбореактивних і реактивних двигунів. Застосовується також як паливо для приготування їжі, освітлення, обігріву тощо. Авіаційний гас є продуктом прямої перегонки нафти та її ретельного очищення. Він складається з легких фракцій і є прозорою жовтуватою рідиною з блакитним відливом. Питома вага (густина) – 0,820...0,840 кг/л, температура кипіння – 150...300 °С. Для порівняння у табл. 3.1 наведена густина деяких речовин.

Таблиця 3.1 – Середнє значення густини рідких і твердих речовин

Речовина	Густина, кг/м ³
Вода прісна, 4 °С	1000
Вода морська	1030
Гас	830
Бензин	710
Нафта	800
Молоко	1030
Лід	900
Пісок	1500
Деревина:	
сосна	400
дуб	800
Залізо	7800

Мазут – це рідкий продукт темно-коричневого, іноді чорного кольору, залишок після відгонки із нафти чи продуктів її вторинної переробки бензинових, керосинових і інших фракцій. При первинній переробці нафти вихід мазуту становить більше половини із розрахунку на початкову нафту. У зв'язку з поглибленою подальшою переробкою нафти мазут у все більших масштабах перегоняють під вакуумом у більш легкі фракції.

Загалом мазути представляють собою суміш вуглеводнів (з молекулярною масою від 400 до 1000), нафтових масел (з молекулярною масою 500...3000 і більше), асфальтенів, карбенів, карбоїдів і органічних сполук, що містять низку металів, зокрема ванадій V, нікель Ni, залізо Fe, магній Mg, натрій Na і кальцій Ca. Відношення щільності мазуту до щільності води при 20 °С складає 0,95...1,06. Хімічний склад мазуту такий: вуглець (C) – 83...87 %, водень (H) – 10...12 %, сірка (S) – 1...3,5 %, азот і кисень (N і O) – 0,2...1,9 %. Температура займання мазуту становить

91...355 °С. Під цим показником розуміють температуру, при якій у повітрі утворюється суміш парів пального й повітря, що починає горіти, якщо поруч знаходиться джерело вогню. Температура самозаймання мазуту лежить у межах 500...600 °С. Мазут втрачає плинність при температурах -5...+40 °С; для поширених марок 10...25 °С.

Мазут застосовується як паливо для парових котлів, котельних установок (котельне паливо) і промислових печей (наприклад, мартенів). Наразі це найпоширеніший вид палива, що використовується у житлово-комунальному господарстві. Крім того, мазут, як продукт нафтопереробки, має широке застосування як паливо для електростанцій, кораблів, мобільних печей та ін. Мазут використовується для виробництва флотського мазуту, важкого моторного палива, машинних масел тощо.

Серед вуглеводнів мазут найдешевше паливо; він знаходить досить широке застосування у всіх сферах людської діяльності. Проте він за звичайних умов дуже в'язкий (200...700 сСт), тому його, як правило, підігрівають для зменшення в'язкості при використанні.

Для використання мазуту в двигунах його поліпшують, змішуючи з компонентами каталітичного крекінгу для отримання меншої в'язкості. Щоб отримати суднове *важке паливо* (Heave ful oil – HFO) для роботи мало- і середньообертових двигунів, мазут змішують з легшими дистилатами (газойлем), щоб досягти необхідних стандартів в'язкості – не більше 700 сСт при температурі 50 °С (7000 сек. Редвуда при температурі 100 град. F). За міжнародним стандартом ISO 8217 важке паливо (флотський мазут) розділяють наступним чином:

ІФО-30 – аналог ISO-F-RMC;
ІФО-180 – аналог ISO-F-RMF;
ІФО-380 – аналог ISO-F-RMA.

Числа 30, 180 і 380 відповідають приблизно в'язкості в сСт при 50 °С.

Для ефективного спалювання важке паливо *обов'язково* підігрівають до 110...150 °С перед подачею до рідкопаливних форсунок, щоб його в'язкість не перевищувала 15 сСт.

Зауважимо, що мазут шкідливий для здоров'я людини, навколишнього середовища та тварин, в основному через вміст у ньому токсичних речовин, таких як поліциклічні ароматичні вуглеводні. Він може викликати шкіряні захворювання, захворювання дихальних шляхів і, в гіршому випадку, онкологічні захворювання. Крім того, мазут забруднює ґрунт, воду й повітря, що негативно впливає на екосистему.

Мазут у деяких випадках також є сировиною для одержання гудронів, напівгудронів і машинних масел. *Гудрон* – це в'язка рідина чи твердий асфальтоподібний продукт чорного кольору; він містить парафінові, нафтені та ароматичні вуглеводні (45...95 %), асфальтени (3...17 %), а також нафтові смоли (2...38 %). Гудрон використовується для дорожніх, покрівельних і будівельних бітумів, малозольного коксу, змащувальних масел, паливних газів, моторних палив, а також коктейлю Молотова. Завдяки високій в'язкості гудрон застосовується як ущільнювач та герметик.

Отже, основні види рідкого палива – бензин, дизель, гас і мазут – мають найширше застосування, тому нафта як сировина для їх виробництва потребує особливої уваги.

3.2. Нафта: визначення, властивості, видобуток, розповсюдження

Загальне про сиру нафту та її складові.

Нафта (через тур. *neft*, від перс. *нефт*) – це горюча корисна копалина, яка є складною сумішшю вуглеводнів різної молекулярної маси з невеликою кількістю органічних кисневих, сірчистих, азотних і деяких інших хімічних сполук, має вигляд густої оліїстої (маслянистої) рідини із специфічним запахом. Її забарвлення буває червоно-коричневим, жовто-зеленим або чорним; іноді трапляється безбарвна нафта. З іншого боку, нафта – це суміш рідких парафінових, нафтових і ароматичних вуглеводнів, у якій розчинені газоподібні та тверді вуглеводні.

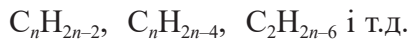
Загалом нафта – це легкозаймиста рідина з температурою спалаху від -35 до $+120^{\circ}\text{C}$, яка залежить від фракційного складу та вмісту в ній розчинених газів. Її нижча питома теплота згоряння $43700...46200$ кДж/кг. Вона розчинна в органічних розчинниках. У звичайних умовах нерозчинна у воді, але може утворювати з нею стійкі емульсії. Густина нафти при температурі 20°C і тиску 1 бар лежить у межах $830...895$ кг/м³. Легка нафта має густину $831...850$, середня – $850...870$, важка – $871...895$, і бітумна – більше 895 кг/м³.

Загальна формула нафти, виходячи з того, що нафта – це сума молекул вуглеводнів, може бути подана у такому спрощеному вигляді:

$$\sum(C_n H_{2n+2})_m + \sum(C_n H_{2n})_k + \dots,$$

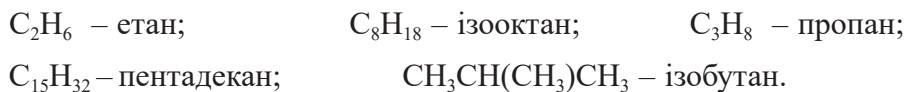
де $n = 1, 2, 3, \dots$ – кількість атомів вуглецю (карбону), а $2n + 2$ – кількість атомів водню (гідрогену) у молекулі певного вуглеводню;
 m і k – той чи інший вуглеводень.

Зазначимо, що вуглеводні з важкими молекулами мають дещо інші формули:



Таким чином, нафта – це суміш хімічних сполук (кожна з певною кількістю молекул) вуглецю і водню в різних співвідношеннях, які обумовлені особливістю нафтового родовища. Якщо в молекулах вуглеводнів $n = 1 - 4$, то це гази, якщо $n = 5 - 17$ – рідини, і якщо $n \geq 18$ – то це тверді речовини.

Наприклад, деякі хімічні формули вуглеводнів мають такий вигляд:



Нафта складається переважно з вуглеводнів з п'яти- і шестичленною структурою. У висококиплячих фракціях нафти трапляються і поліциклічні вуглеводні, які складаються з двох-чотирьох циклів (кілець). Елементний склад нафти (%): вуглець 80...88, водень 11,0...14,5, сірка 0,01...6,9 (рідко до 8), кисень 0,005...0,7 (рідко до 1,2), азот 0,001...1,8. Переважають малосірчисті нафти (до 0,5 % S), проте близько третини усієї нафти, що видобувається у світі, містить понад 1% S.

Оскільки нафта – це суміш вуглеводнів різної молекулярної маси (див. рис. 3.1), що мають різні, але близькі температури кипіння, то перегонкою її розділяють на окремі нафтопродукти. При цьому одержують не «чисті» речовини з однаковими молекулами, а фракції з певними інтервалами температур кипіння. Під час переробки нафти отримують світлі (дистилятні) продукти, а наостанок – мазут як залишковий продукт:

гази, $t_{\text{кип}} = 28...90^\circ\text{C}$;
бензин, $t_{\text{кип}} = 90...200^\circ\text{C}$;
лігроїн, $t_{\text{кип}} = 150...230^\circ\text{C}$;
гас, $t_{\text{кип}} = 300^\circ\text{C}$;
легкий газойль (солярове масло), $t_{\text{кип}} = 230...350^\circ\text{C}$;
важкий газойль, $t_{\text{кип}} = 350...430^\circ\text{C}$;
мазут, $t_{\text{кип}} > 430^\circ\text{C}$.

Вуглеводневий склад нафти неоднаковий у різних родовищах. В окремих родовищах домінують нафти переважно з бензиновими та гасовими фракціями. В інших переважають нафтеніві вуглеводні – до 75 %. Часто нафти характеризуються значним вмістом твердих вуглеводнів.

Кисневі сполуки містяться в нафті у вигляді нафтових кислот і асфальтово-смолистих речовин; на їх частку приходиться понад 90 % кисню. До сірчистих сполук відносяться сірководень, меркаптани, сульфіді та ін. Азотні сполуки – це в основному гомологи піридина, гідрохіноліна тощо. Компонентами нафти, як відзначалося вище, являються також гази, розчинені у нафті, вода і мінеральні солі. Гази складаються із вуглеводнів, що містять у ланцюгу 1–4 атоми вуглецю (див. рис. 3.1), але їх вміст не перевищує 3 % (по масі). Вміст золи (мінеральних речовин) зазвичай не більше десяти часток процента. В золі знайдено безліч елементів, зокрема Ca, Mg, Fe, Al, Si, V, Na та ін.

Гази	Світлі продукти			Мазут		
CH ₄ – C ₅ H ₁₂	Бензин	Гас	Газойль	Масла		Гудрон
				легкі солярові	змащувальні (машинні)	
Число атомів вуглецю						
1 – 5	6 – 10	11 – 13	14 – 17	18 – 25	26 – 35	36 – 60 і >
Середня молекулярна вага						
16 – 72	150	156 – 210		220	500	≥ 1000
Температура кипіння при нормальному тиску, °C						
100 200		250 300		400 500		

Рис. 3.1. Склад нафти у надрах
(умовно без кисневих, сірчистих і азотних сполук)

За щільністю нафти поділяються на три групи: легкі (870 кг/м³), середні (871...910 кг/м³) і важкі (понад 910 кг/м³); на легкі припадає близько 60 %, на важкі – близько 6 %.

Температура застигання коливається від +30 до –60 °C і залежить від вмісту парафіну у нафті. Теплота згоряння лежить в межах 43700...46200 кДж/кг. Температура займання коливається від –35 до 120 °C в залежності від фракційного складу. За вмістом сірки нафти поділяються на малосірчисті (до 0,5 % S), сірчисті (0,5...2 % S) і високосірчисті (понад 2 % S).

Сира неочищена нафта містить різноманітні домішки і не використовується безпосередньо (рис. 3.2). Видобувається з нафтових родовищ без будь-якої обробки. Нафта є компонентом сирової нафти. Вона розповсюджена в осадковій оболонці Землі; утворюється разом з газоподібними вуглеводнями зазвичай на глибинах понад 1,2...2 км. Поблизу земної поверхні нафта перетворюється в густу мальгу, напівтвердий асфальт

тощо. Поклади нафти і газу – це природне скупчення рідких і газоподібних вуглеводнів в одному або кількох пластах-колекторах з єдиною гідродинамічною системою. У світі відомо понад 30 тис. родовищ нафти; із них 15...20 % газонафтові. Найбільше родовище нафти знаходиться у Саудівській Аравії (Гавар, 10140 млн т). Значні скупчення запасів нафти, крім Саудівської Аравії є у Кувейті, Ірані та Іраку.

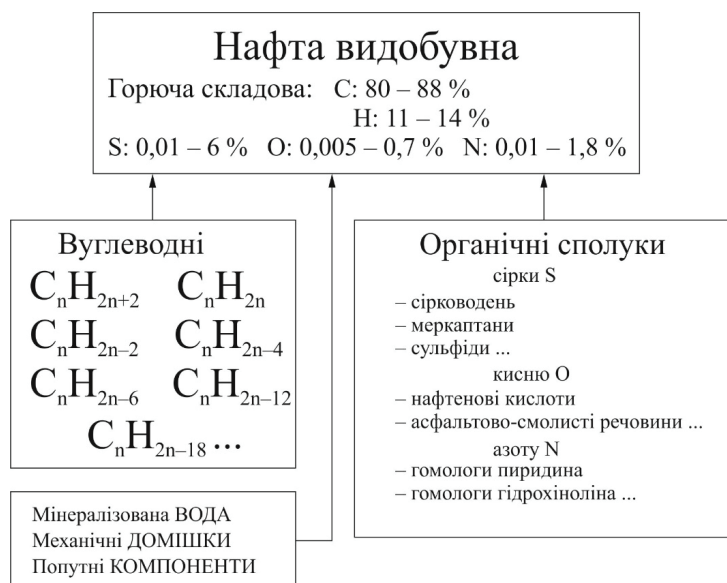


Рис. 3.2. Складові сирови нафти

Запаси нафти в Україні становлять понад 84 млн т. Приблизно 80 % її території перспективні для розробки нафти і газу. Великі родовища нафти знаходяться на шельфі Чорного моря. У Східному нафтогазоносному регіоні зосереджено більше 51 % загальних запасів, у Західному та Південному – ~36 та 13 % відповідно, що на думку фахівців, вистачить Україні щонайменше на пів століття.

Нафта може бути піднята на поверхню різними способами. Інколи тиск навколишньої води чи газу виштовхує нафту в свердловину і на поверхню. При відсутності природного тиску нафта відкачується на поверхню насосами.

Кількість газу, що знаходиться у нафті, часто несуттєва, щоб його було вигідно збирати та продавати, тому він спалюється у гирлі свердловини. Після видобутку нафта транспортується танкерами або перекачується по нафтопроводах до нафтопереробних заводів.

Перед переробкою із сирової нафти вилучають солі й воду. З цією метою на нафтопереробних заводах використовують електрознесолювальні установки. Після промивки невеликою кількістю прісної води та електрознесолення вміст вологи у нафті знижується до 0,05...0,2 % і хлоридів до 0,5...5 мг/л. Нафта після знесолення й зневоднення стає придатною для переробки.

Основним процесом переробки є перегонка, при якій із нафти відбираються в залежності від поставленої мети, наприклад, наступні нафтопродукти: бензин (авіаційний чи автомобільний), ракетне паливо, освітлювальний гас, дизельне паливо і, як залишок, мазут.

Перегонка нафти може здійснюватися, наприклад, за допомогою колони ректифікації. Нафтопродукти виходять у результаті термічного процесу, в якому від нафти за різних температур відокремлюються ті чи інші вуглеводні (відгони) в пароподібному стані. Потім вони конденсуються відповідно до температури випару. Одержують дистилятні палива – світлі нафтопродукти.

Для більш глибокої переробки нафти, тобто для одержання із фракцій легких (світлих) нафтопродуктів, застосовується крекінг (англ. Cracking, розчеплення). Це високотемпературна переробка нафти та її фракцій з метою отримання, як правило, продуктів меншої молекулярної маси – моторного палива, мастил тощо, а також сировини для хімічної і нафтохімічної промисловості.

Для видалення небажаних компонентів (сірчистих, смолистих і кисневих сполук та ароматичних вуглеводнів) нафтопродукти піддають очищенню за допомогою різних фізичних і фізико-хімічних методів.

3.3. Сорти нафтового палива

Відповідно до температури википання вуглеводнів із нафти установилися певні сорти нафтового палива – від бензинів до мазутів.

Найлегшим горючим нафтопродуктом є бензин. Залежно від його підготовки для використання розрізняють авіаційний та автомобільний бензин.

Бензин – безбарвна рідина зі своєрідним запахом. Кипить при температурі $\sim 80^{\circ}\text{C}$. Більшість бензинів замерзає нижче -60°C . Бензин завдяки своїй симетричності є неполярною речовиною, тому не розчиняється у воді, проте утворює з нею азеотропну суміш з температурою кипіння

69,3 °С. Питома вага бензинів 700...780 кг/м³, температура спалаху нижче 0 °С. Оскільки пари бензину в повітрі при певній концентрації утворюють вибухову суміш, то їх зберігають у прохолодному місці за температури 15...20 °С, уникаючи прямого впливу сонячного світла. Товарний бензин зазвичай має термін зберігання понад 6 місяців.

Авіаційний бензин – це автомобільний бензин, підготовлений спеціально для використання в авіаційних поршневих двигунах, з октановим числом 80...145 RON (дослідницьке октанове число). Авіаційний бензин не має принципових відмінностей від автомобільного, але виготовляється з суворішими вимогами до певних характеристик. Він застосовується у двигунах внутрішнього згорання. Отримують авіабензин прямою перегонкою нафти, каталітичним крекінгом або риформінгом без додавання або з додаванням високоякісних компонентів, етилової рідини та різних присадок. Основою для класифікації авіаційних бензинів є їх антидетонаційні властивості, які виражаються в октанових числах та одиницях сортності.

Автомобільний бензин – це легке вуглеводневе паливо, що використовується у двигунах із примусовим (іскровим) запалення. Такі бензини відганяються при температурах 35...200 °С і обробляються таким чином, щоб отримати досить високе октанове число в межах 80...100 RON. Обробка здійснюється шляхом риформінгу, змішуванням з будь-якою ароматичною фракцією або шляхом добавки бензолу, а також з використанням інших присадок (наприклад, тетраетилового свинцю).

Бензин застосовується як паливо для карбюраторних й інжекторних двигунів як високоімпульсне ракетне паливо (Сінтін) та при виробництві парафіну, а також, як розчинник, горючий матеріал, сировина для нафтохімії тощо.

Марки автомобільного бензину: низької якості А-72, А-76, звичайної якості А-80, А-92, АІ-91, АІ-93, покращеної якості АІ-95, АІ-95 «Екстра».

До палива для реактивних двигунів бензинового типу відносяться всі марки легкого вуглеводневого палива, призначеного для використання в авіаційних газотурбінних двигунах, що відганяються при температурі 100...250 °С. Таке паливо виробляють шляхом змішування бензину з гасом або лігроїном. Для покращення характеристик до нього вводяться присадки, наприклад для зменшення температури замерзання.

Гас – це горюча сукупність рідких вуглеводнів, кількість атомів вуглецю в яких лежить у межах 8...16, а температура кипіння 150...200 °С;

безбарвна або жовтувата рідина, питома вага 780...850 кг/м³; температура спалаху 28...72 °С і самозаймання 200...400 °С (в залежності від тиску середовища); теплота згоряння 43000 кДж/кг; відганяється за температури 150...300 °С.

У багатьох сферах людської діяльності застосовується гас: від опалення, освітлення та приготування їжі до транспортних засобів і виробництва лакофарбових матеріалів. Гас також використовуються при випалі, наприклад, фарфорових виробів. Він знайшов застосування при очищенні механізмів від різних нашарувань і обезжирювання поверхонь, щоб герметик чи фарба наносились рівномірно.

Часто гас використовується в фаєршоу як горюча речовина для створення полум'я. Це пов'язано з його відносно низькою вартістю і безпекою у використанні, а також гарною властивістю до горіння. Також гас добре вбирається в тканини й інші матеріали, що дозволяє фаєрщикам створювати різні ефекти вогню, наприклад, факели, що обертаються, або струмені вогню. Крім того, гас горить при відносно низькій температурі, що дозволяє фаєрщикам контролювати вогонь і створювати більш тонкі ефекти. Фаєрщики можуть заливати гас в різні інструменти, такі як смолоскипи, палички або колеса для створення полум'я. У деяких випадках можуть використовувати гас для ефекта видудування вогню, наперед заливши його до рота. Вважається, що гас при цьому є найнебезпечнішим по відношенню до рідкого парафіну чи лампового масла, які також інколи використовуються у фаєршоу. Однак найбільш суттєвим є те, що гас використовується як паливо в деяких типах двигунів з іскровим запалюванням, наприклад у двигунах сільськогосподарських тракторів та стаціонарних двигунах. Найбільш широко гас застосовують для виробництва реактивного палива та як компонент рідкого ракетного палива. Використовують його для різання металів, для побутових нагрівальних та освітлювальних приладів тощо. Гас із додаванням цетанопідвищуючих і протизносних присадок використовується як заміник зимового та арктичного палива для дизельних двигунів. Гас дуже гігроскопічний, тому його застосовують для очищення деталей і механізмів від іржі, старого мастила та ін.

Дизельне паливо (так звана «солярка») – це складна суміш парафінових (10...40 %), нафтових (20...60 %) і ароматичних (14...30 %) вуглеводнів і їх похідних середньої молекулярної маси 110...230, які википають при температурі 170...380 °С. Крім цих компонентів у різному відсотковому співвідношенні присутня вода, сірка, механічні та смолисті домішки, різні присадки й покращення. Нижча теплота згоряння

становить близько 42000 кДж/м^3 . За щільністю дизпаливо ділиться на літнє ($\sim 860 \text{ кг/м}^3$), зимове (не більше 840 кг/м^3) і арктичне (не більше $\sim 830 \text{ кг/м}^3$). У сучасному дизпаливі вміст сірки не перевищує $0,2 \%$. Температура спалаху $35 \dots 80^\circ\text{C}$. Назва палива походить від його основного застосування – у дизельному двигуні внутрішнього згоряння.

Застосовуються дизельні палива різних сортів (друга назва – газойлі) переважно як паливо для дизельних двигунів внутрішнього згоряння. Розрізняють легкий та важкий газойль. Легкий газойль – це малов'язка рухлива рідина, а важкий газойль характеризується підвищеною в'язкістю. Їх застосовують як форсуночне паливо, наприклад, в опалювальних установках.

Основні види дизельного палива та їх застосування:

- літнє (призначене для використання при температурах вище 0°C);
- зимове (призначене для використання при низьких температурах, наприклад, -20°C або нижче);
- арктичне (призначене для використання в екстремальних умовах за низьких температур).

Дизельне паливо класифікується як 1D, 2D і 4D. Низькошвидкісні стаціонарні агрегати використовують паливо 4D. Паливо 4D не підходить для більшості мобільного обладнання. Для дорожнього та мобільного обладнання використовується паливо 1D і 2D.

Вибір типу дизельного палива залежить від кліматичних умов і характеристик двигуна. Безпечне його зберігання і використання також мають важливе значення. Слід враховувати, що виробництво зимового палива дорожче, проте без попереднього підігріву неможливо використовувати літнє паливо при -20°C .

Основні споживачі дизельного палива – залізничний транспорт, вантажний автотранспорт і сільськогосподарська техніка, а також відносно невеликі морські та річкові судна. Крім того, дизельне паливо є резервним паливом на морських суднах для його застосування в зонах спеціального екологічного контролю.

Суднове малов'язке паливо (СМП), або суднове дизельне паливо (СДП), є більш в'язким, ніж автомобільне, і характеризується вищим вмістом сірки, що забезпечує добрі змащувальні властивості.

У судових двигунах використовується таке бункерне морське дизельне паливо (Marine diesel oil – MDO):

- паливо ICO (ISO) 8217, клас (Class) DMB;
- британський стандарт (British Standard) 6843, клас (Class) DMB;
- аналогічні палива.

Змішувати дизельне паливо, навіть паливо євро, від різних виробників вкрай не бажано. Справа в тому, що стандарт один, а ось пакети присадок – різні. І змішування може призвести їх до розбалансування якості продукту.

Дизельне паливо може не втрачати своїх якостей місяцями. Воно, зазвичай, зберігається до одного року, якщо, наприклад, тара герметична. Зрозуміти, що пальне стало непридатним, по його вигляду і консистенції складно. Зіпсоване пальне стає густішим і набуває характерного неприємного запаху. На його поверхні можуть з'явитися сліди води чи забруднень.

Мазут (залишкове паливо) – це важкий нафтопродукт, який є кінцевим продуктом перегонки при атмосферному тиску і залишився після відділення з нафти легких фракцій (бензину, гасу, газойлю та ін.).

Мазут має кінематичну в'язкість понад 27,5 сСт. Його температура спалаху вище 500 °С, щільність не менше 900 кг/м³. Він широко застосовується на судах (після незначної переробки) і великих промислових нагрівальних установках як паливо для промислових печей або котлів.

Мазут – малозольне та майже безводне рідке паливо. У ньому міститься вуглецю 84...86 % і водню 11...12 %, вміст води не перевищує 3...4 %, а золи – 0,5 %. Мазут має високу теплоту згоряння (39380...40200 кДж/кг).

Мінеральні домішки в мазуті в основному є водорозчинними солями, які входять до складу вихідної нафти і потрапляють до неї з буровою водою. При переробці нафти мінеральні домішки, що містяться в ній, концентруються в більш важких фракціях. Склад домішок у мазуті різний і залежить від якості вихідної нафти та методу її переробки. Мазут, що потрапив у водоймище і плаває, шкідливий для всього живого, тому що він виділяє ядовиті речовини і не пропускає кисень.

В енергетиці використовується мазут в основному трьох марок – 40, 100 та 200. Мазут класифікують за вмістом у ньому сполук сірки та за в'язкістю. За вмістом сірки розрізняють малосірчистий мазут – до 0,5 %, сірчистий – до 2% та високо-сірчистий – до 3,5 %; по в'язкості – малов'язкий і високов'язкий, що містить смолисті речовини та парафін. Найбільш в'язкі сорти мазуту мають температуру застигання 25...35 °С. У зв'язку з цим при спалюванні застосовується попереднє нагрівання в'язких мазутів до температури 80...150 °С.

При спалюванні найбільші труднощі викликають оксиди лужних металів і ванадію, що містяться в мазуті, які знижують температуру розм'якшення золи. Розм'якшена зола мазуту, осідаючи на поверхні нагріву, утворює щільні відкладення. Оксиди ванадію сприяють корозії поверхонь нагріву при температурах ~800 °С і більших [1].

Мазути поділяються також на два основні типи: мазути рідкі та густі. Рідкі мазути не потребують попереднього підігріву. Густі мазути для перекачування трубопроводами, розпилення та ефективного спалювання потребують попереднього підігріву.

Підігрітий мазут має невелику в'язкість, що полегшує його перекачування та розпилювання мазутною форсункою. При спалюванні мазуту необхідно його ефективно розпорошити за допомогою форсунки та ретельно перемішати з достатньою кількістю повітря, що сприяє швидкому запаленню та ефективному спалюванню.

Мазут також застосовується при виробництві флотського мазуту, важкого моторного палива для крейцкопфних малообертових дизелів (МОД) і бункерного палива. Зазвичай вихід мазуту становить приблизно 50 % від вихідної нафти. Наразі розроблено безліч методів подальшої переробки мазуту. Наприклад, виробляють відгін дистилятів з мазуту під вакуумом.

У сучасних суднових МОД використовується практично важке моторне паливо і лише в окремих випадках дизельне, оскільки останнє дорожче (приблизно на 35...50 %). Паливо HFO одержують в основному добавкою в зневоднений малосірчистий мазут газойлю з подальшим ретельним перемішуванням. Важке паливо виготовляється з важких фракцій нафти, які залишаються після отримання більш легких продуктів, таких як бензин та гас. Ці залишки очищуються для видалення домішок і поліпшення якості палива. Залежно від кінцевого продукту, важкі фракції можуть бути перероблені за допомогою процесів, таких як гідроочистка та гідрокрекінг.

Отже, *важке паливо* – це залишкове суднове паливо, що містить зазначену кількість продуктів з дистиляту і, що важливо, сірки не більше 0,5 %. Останнім часом понад 93 % суден у морі (за тоннажем) працювало на такому паливі.

3.4. Згоряння нафтового палива і утворення оксидів азоту

Після дисоціації молекул палива і кисню та збудження атомів азоту утворюється внаслідок хімічних реакцій вуглекислий газ, вода та оксиди азоту NO_x.

Дизельне паливо є сумішшю парафінових, нафтових й ароматичних вуглеводнів та незначної кількості їх похідних з мольною масою

110...230 г/моль. Воно менш летке та більш вогнестійке, ніж бензин; дешевше і призначене для дизельних двигунів. У табл. 3.2 наведені деякі показники його вуглеводнів, які відносяться до насичених вуглеводнів класу алканів і належать до гемологічного ряду C_nH_{2n+2} з лінійною будовою вуглецевого скелету.

Відповідно до наведеної таблиці домінуючими представниками відповідних вуглеводнів є:

декан $C_{10}H_{22}$ з мольною масою 142 г/моль;

гексодекан $C_{16}H_{34}$ з мольною масою 226 г/моль;

ейкозан (або ейхозан) $C_{20}H_{42}$ з мольною масою 282 г/моль.

Нафтовий вуглеводень гексадекан домінує (65 % проти 20 % і 15 %) у складі дизельного палива та найбільш вагомо визначає його якість, а саме цетанове число.

Крім вуглеводнів, дизельне паливо містить у собі незначну кількість мінералізованої води, деякі органічні сполуки сірки, механічні домішки тощо.

До важливих властивостей дизельного палива, з огляду на те, що його вуглеводні в наслідок хімічної взаємодії з киснем перетворюються на вуглекислий газ і воду, відносяться температури розкладання цих вуглеводнів на вуглець і водень. Передусім зазначимо, що температура дисоціації вуглеводнів не є фіксованим числом, а залежить від багатьох чинників (тиску, особливостей теплових джерел тощо). Наприклад, відносно простий вуглеводень етан (C_2H_6) починає розкладатися при температурі 600 °С, перетворюючись на більш прості вуглеводні та водень, а повне розкладання відбувається при температурах понад 1000 °С. Спочатку, при 600...700 °С, починається крекінг (термічний розклад) етану, в результаті утворюється метан (CH_4), етилен (C_2H_4) та водень (H_2), а потім при температурах близько 1200 °С, етан розпадається повністю на атоми вуглецю і водню. Аналогічні процеси характерні і для вуглеводнів дизельного палива. Отже, їх дисоціація (термічний розклад, піроліз) – це процес, що відбувається в широкому діапазоні високих температур (див. табл. 3.2) з поглинанням молекулами енергії, тобто це ендотермічний процес.

Загалом вважається, що вуглеводні не «дисоціюють» у звичайному розумінні, а зазнають піролізу при високих температурах, які розривають перш за все вуглецеві зв'язки довгих вуглеводнів, тобто розщеплюють скелет молекули на менші фрагменти при температурах понад 700 °С.

Таблиця 3.2 – Складові дизельного палива та їх властивості

Показники	Вуглеводні		
	парафінові	нафтові	ароматичні
1. Відсотковий склад вуглеводнів, %: діапазон представницьке значення	10...40 20	20...70 65	14...30 15
2. Кількість атомів вуглецю у молекулі: діапазон представницьке значення	9...10 10 (декан)	11...17 16 (гексадекан)	18...25 20 (ейкозан)
3. Температура кипіння при нормальному тиску, °C	170...380		
	170...220	221...300	301...380
4. Температура розкладання (піролізу, дисоціації), °C: початок розкладу активний розклад високоактивний розклад	250...400 600...800 801...1000 і вище		
5. Молярна маса, г/моль	128...142	156...240	254...352
	128...352		

3.4.1. Хімічні процеси при взаємодії гексадекану з киснем

Оскільки основне використання дизельного палива передбачається у двигунах внутрішнього згоряння з самозайманням, де впорскування палива здійснюється у повітряне середовище, розігрите понад 800...900 °C, а середня максимальна циклічна температура у циліндрі сягає 1900 °C і більше, то вказані у табл. 3.2 вуглеводні «дисоціюють», тобто підлягають високоактивному розкладу, на вуглець і водень. Зазначимо, що поле температур у циліндрі вкрай нерівномірне, так що локальні (точкові) температури на атомно-молекулярному рівні набагато перевищують зазначені вище середні температури. Вважається, що окремі локальні температури сягають температури дисоціації кисню (понад 2000 °C).

На рис. 3.3 наведена структурна схема взаємодії гексадекану з киснем. До однієї молекули гексадекану додається 25 молекул кисню, після дисоціації (розкладу) яких на атоми (C, H і O) відбулися реакції окиснення, утворилося 16 молекул вуглекислого газу, 17 молекул води та атом кисню і виділилась теплота згоряння вуглецю ($Q_{\text{зс}}$) і водню ($Q_{\text{зв}}$). Загалом хімічна реакція екзотермічна.

Оскільки атом кисню має 6 електронів на зовнішньому енергетичному рівні, то він прагне набути ще 2 електрони, щоб досягти восьмиелектронної конфігурації. Тому він вступає у взаємодію з аналогічним атомом, утворюючи молекулу кисню (O_2).

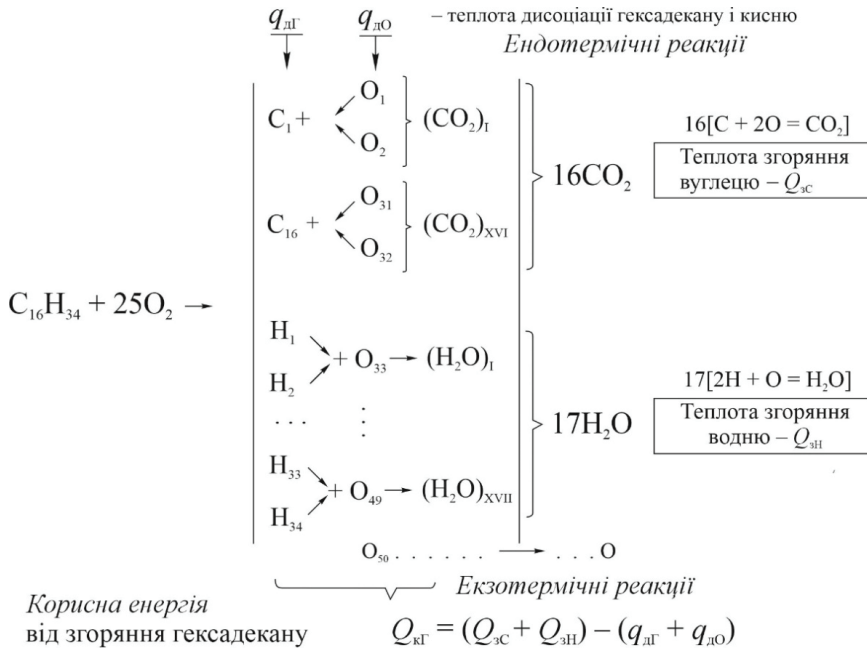


Рис. 3.3. Структурна схема згоряння гексадекану з утворенням CO_2 і H_2O

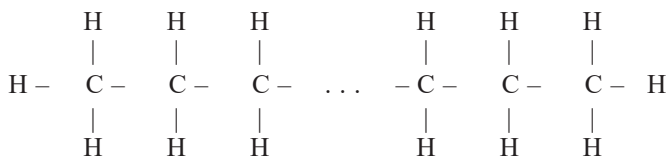
Відповідно до прийнятої форми представлення хімічних реакцій взаємодія гексагена з киснем зобразиться наступним чином:



Частка теплоти згоряння гексагену йде на дисоціацію молекул у наступній реакції, решта відводиться назовні, що може бути корисно використано. Отже, корисна енергія

$$Q_{\text{кГ}} = (Q_{\text{зC}} + Q_{\text{зН}}) - (q_{\text{дГ}} + q_{\text{дО}}).$$

Наведена на рис. 3.4 наочна інформація, в умовній формі, відображає характерні процеси згоряння гексадекану. Ліворуч на цьому рисунку зображені молекули кисню і молекула гексадекану – довгий вуглеводень з вуглецевими зв'язками. Кожні атоми вуглецю зв'язані між собою, тобто мають спільні електронні пари. Крім того, кожний атом вуглецю також має спільні електронні пари з воднем, що можна представити наступним чином:



Поглинаючи теплоту дисоціації $q_{дг}$ і $q_{до}$ (реакція ендотермічна), молекули розкладаються на атоми (центральна частина рисунку): Карбон С, Гідроген Н і Оксиген О, які виступають у хімічну взаємодію, що супроводжується виділенням теплоти $Q_{зс}$ і $Q_{зн}$ (реакція екзотермічна).

Атоми вуглецю й водню створили спільні електронні пари з атомами кисню (права сторона рис. 3.4), тобто перетворилися на стійкі молекули вуглекислого газу та води, на зовнішніх енергетичних рівнях яких відсутні вільні (неспарені) електрони. Надлишковий атом кисню має 2 неспарених електрони, а тому прагне створити, при наявності аналогічного атома, також стійку молекулу кисню.

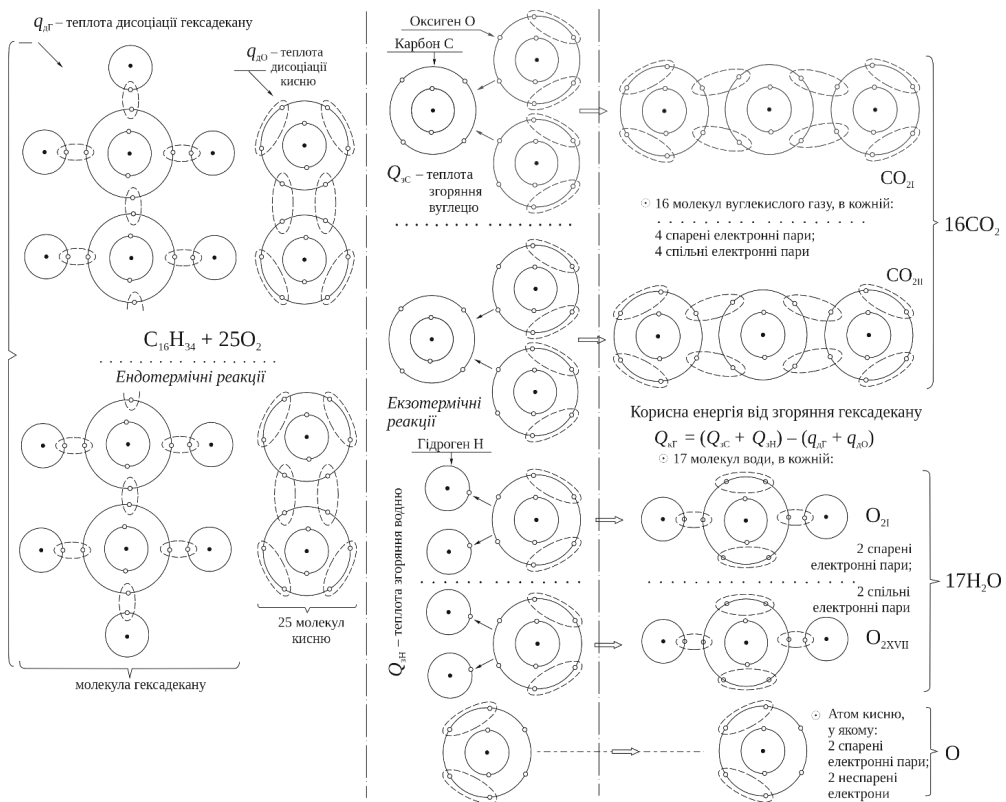


Рис. 3.4. Згоряння вуглеводню-гексадекану в кисні

3.4.2. Утворення оксидів азоту при спалюванні дизельного палива

Особливість спалювання нафтових палив, наприклад дизельного або важкого, полягає у циклічності процесів, обумовлених роботою дизелів.

У цих двигунах внутрішнього згоряння самозаймання відбувається при впорскуванні палива в циліндр, де повітря стиснуте до високого тиску і внаслідок цього розігріте до високої температури. Наприклад, у сучасних малообертових двигунах (МОД) тиск становить понад 13 МПа, а температура сягає 900 °С.

На рис. 3.5 як приклад показана характерна залежність середньої температури в циліндрі від кута повороту колінчастого валу (φ) при русі поршня з верхньої мертвої точки ($\varphi = 0$) до нижньої ($\varphi = 180^\circ$) – стосовно МОД S70ME розробки датської компанії МАН-Дизель-Турбо.

Вважається, що при досягненні середньої температури в циліндрі 1700 °С починається утворення оксидів азоту NO_x , а значить, молекули азоту дисоціюють на атоми і тим активніше, чим вища температура. Це закінчується при падінні температури нижче вказаної. Таким чином, утворення NO_x при русі поршня вниз триває, згідно з рисунком, приблизно 0,032 с, а далі відкривається випускний клапан, температура газів протягом 0,213 с стрімко падає до 450 °С. Потім, з відкриттям продувних

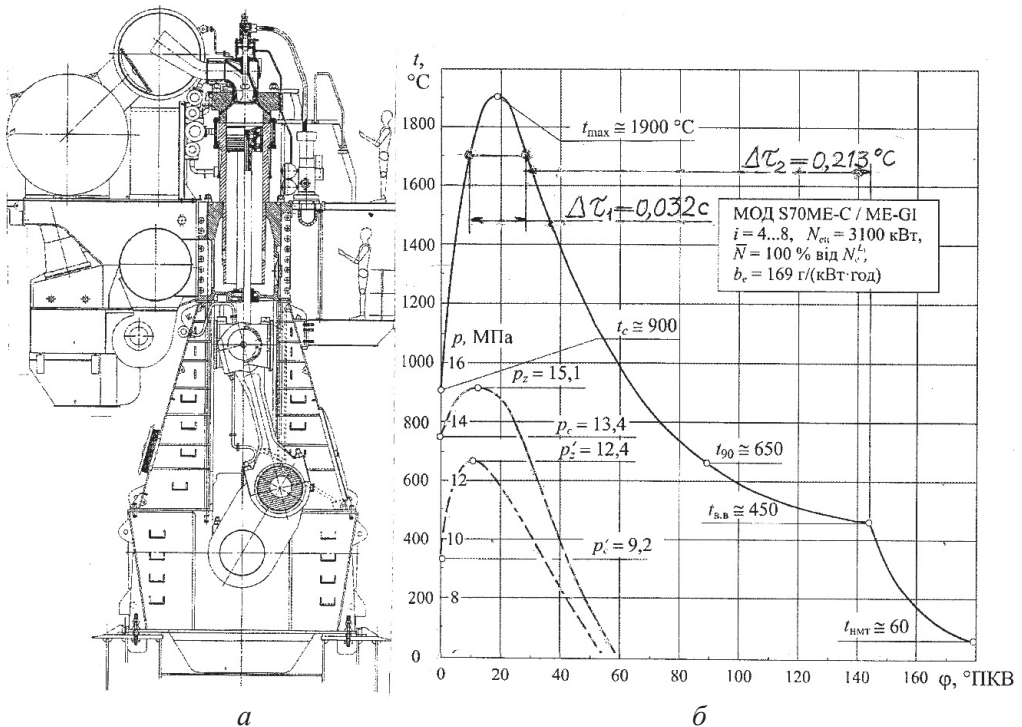


Рис. 3.5. Температура в циліндрі двигуна S70ME-C/ME-GI (а) у залежності від повороту колінчастого валу (б)

вікон, починається продувка циліндра стисненим повітрям, яке з продуктами згоряння палива та оксидами азоту покидає циліндр. Згодом циліндр наповнюється свіжим повітрям для наступного циклу згоряння палива.

Постійне бажання знижувати питому витрату палива веде до все більшого підняття верхньої температури робочого тіла в циліндрі. Сучасні ДВЗ досягли високої термодинамічної ефективності перш за все за рахунок якісного розпилу палива, що забезпечило високу циклічну температуру в циліндрі, але поряд з цим сприяло утворенню оксидів азоту. Наприклад, емісія NO_x у МОД виробництва до 2000 р. сягнула $17 \text{ г}/(\text{кВт} \cdot \text{год})$, що складало понад 10 % від витрати палива. Це стало неприйнятним, оскільки зростаючий обсяг морських перевезень підсилював шкідливий вплив двигунів на довкілля. Міжнародна морська організація (ІМО) посилила вимоги щодо емісії NO_x , які б забезпечували поетапний перехід до менших викидів оксидів азоту.

Стандарти ІМО розділили морські двигуни внутрішнього згоряння по рівню впливу на довкілля на три групи:

Tier I (Т-I) – емісія NO_x $17,0 \text{ г}/(\text{кВт} \cdot \text{год})$;

Tier II (Т-II) – емісія NO_x $14,4 \text{ г}/(\text{кВт} \cdot \text{год})$;

Tier III (Т-III) – емісія NO_x $3,4 \text{ г}/(\text{кВт} \cdot \text{год})$.

Першому рівню (Т-I) відповідали, наприклад, МОД, що випускались наприкінці минулого століття. Подальше застосування таких двигунів на судах нової побудови заборонялось. Провідні розробники МОД покращили згоряння палива різними методами і досягли другого рівня (Т-II). Подальше зниження емісії NO_x потребувало суттєвого ускладнення газо-випускної системи за двигуном, і реально прийнятою виявилась достатньо вартісна система з селективним каталітичним відновленням азоту (з застосуванням реактора SCR – Selective Catalytic Reduction). МОД з такою системою забезпечило третій рівень екологічного впливу на довкілля (Т-III).

На рис. 3.6, а наведена інформація стосовно кількості кожного із компонентів відхідних газів МОД без застосування реакторів SCR. Це стосується достатньо досконалих по тепловій ефективності дизелів з питомими витратами палива $168,3 \text{ г}/(\text{кВт} \cdot \text{год})$ і циліндрового масла $1 \text{ г}/(\text{кВт} \cdot \text{год})$. Значна витрата зовнішнього повітря ($8350 \text{ г}/\text{кВт} \cdot \text{год}$) забезпечує якісне згоряння палива і продувку циліндрів. Останнє, в свою чергу, обумовлює у відхідних газах значну кількість азоту ($6370 \text{ г}/(\text{кВт} \cdot \text{год})$) і кисню ($1090 \text{ г}/(\text{кВт} \cdot \text{год})$). До шкідливих викидів у цих газах відносять, в першу чергу, оксиди сірки ($10 \text{ г}/(\text{кВт} \cdot \text{год})$) і азоту ($14,3 \text{ г}/(\text{кВт} \cdot \text{год})$).

Посилені вимоги ІМО щодо SO_x змусили використовувати і дизельне, і важке паливо з незначним вмістом сірки. Зокрема, в спеціальних зонах Світового океану, де ведеться відповідний моніторинг морського довкілля, транспортні судна зобов'язані переходити від використання важкого палива до більш вартісного дизельного з вмістом сірки не більше 0,1 %.

У малообертових двигунах побудови кінця минулого століття спеціальні заходи по зниженню емісії азоту ще не впроваджувались, і їх вплив на довкілля характеризувався Tier I, а кількість викидів оксиду азоту

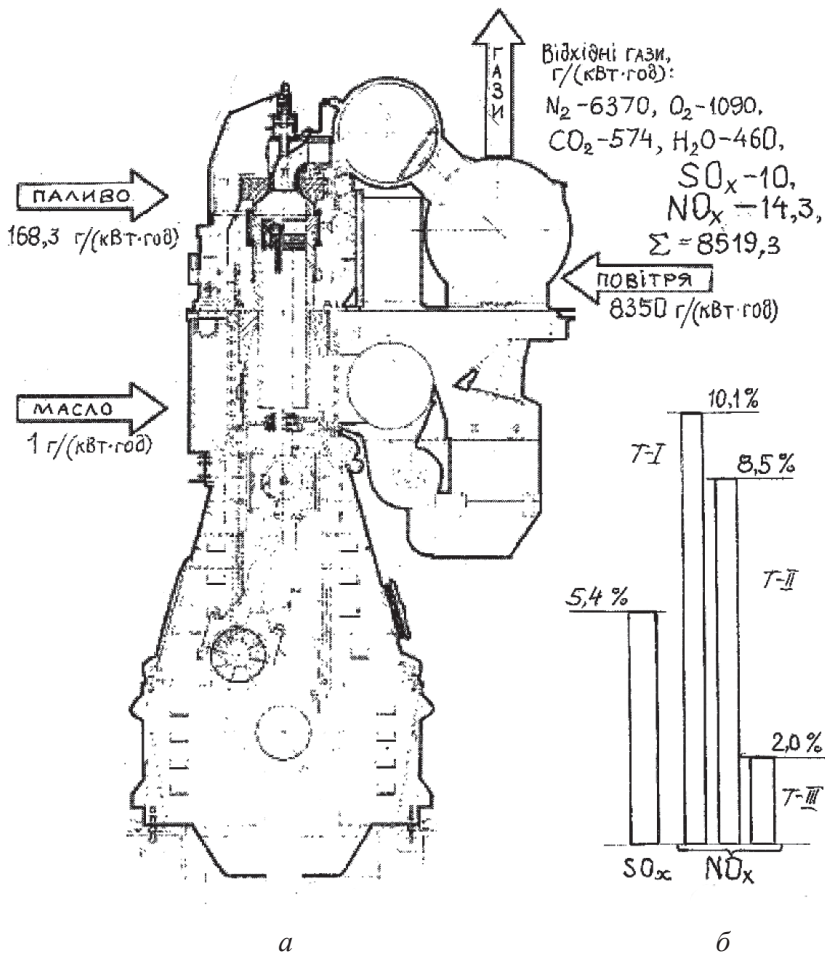


Рис. 3.6. Питомі витрати палива, масла й повітря та складові відхідних газів (а) та емісія оксидів сірки й азоту по відношенню до палива (б)

складала 10 % від витрати палива (див. рис. 3.6, б, Т-I), що вважалось забагато для нових МОД, які будувались. Були проведені широкомасштабні дослідження щодо зниження емісії NO_x . Зокрема, такі, як рециркуляція частини відхідних газів, впорскування води в камеру згоряння, дво- та трикратне впорскування палива в циклі тощо. Такі заходи так чи інакше супроводжувалися деяким зниженням температури в циліндрі, отже і ростом питомої витрати палива, і не давали, на жаль, бажаної інтенсивності падіння емісій NO_x . Реалізація прийнятних для практики заходів по удосконаленню МОД забезпечила рівень Tier II. Кількість викидів NO_x знизилась до 8,5 % від витрати палива (рис. 3.6, б, Т-II). Досягти рівня Tier III стало можливим шляхом відновлення азоту в реакторі SRC, що суттєво ускладнило газовипуск після газового колектора МОД. При цьому викиди NO_x склали 2 % від витрати палива (рис. 3.6, б, Т-III). Проте все це пов'язане з суттєвими фінансовими затратами.

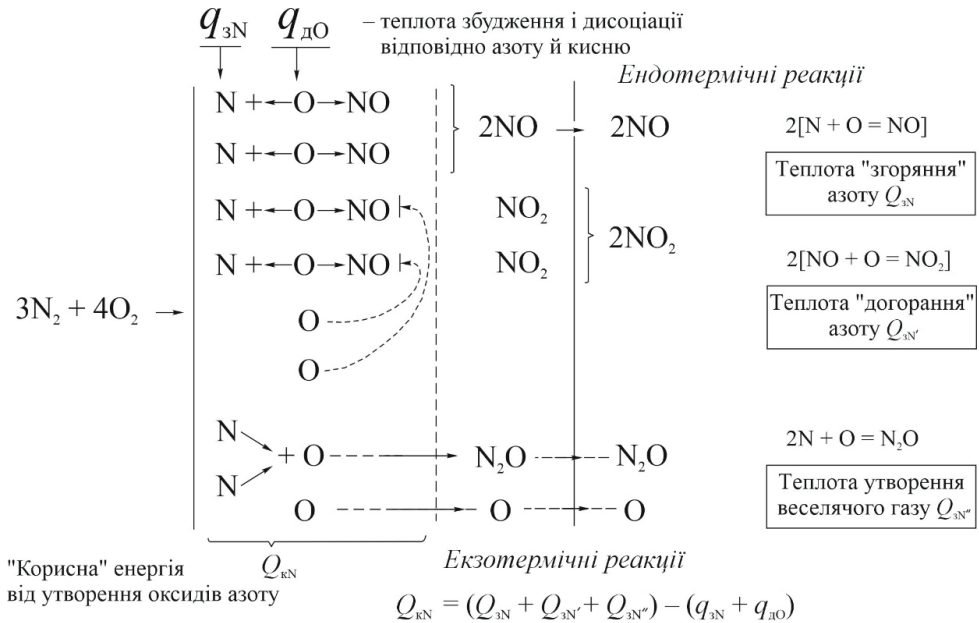
Підсумовуючи вище зазначене, відмітимо, що:

- використання нафтового палива, дизельного або важкого, у сучасних двигунах внутрішнього згоряння супроводжується окисненням азоту, що підсилює шкідливий вплив двигунів на довкілля;
- заходи, спрямовані на зменшення викидів оксидів азоту з відхідними газами, ускладнюють як самі двигуни внутрішнього згоряння, так і системи газовипуску; зниження NO_x не безкоштовне.

У зв'язку з цим заслуговують значної уваги побічні процеси при спалюванні нафтового палива у повітряному середовищі, а саме: окиснення азоту при температурах, притаманних сучасним ДВЗ.

На рис. 3.7 наведена структурна схема окиснення азоту при високих середніх температурах, понад 1700°C , при згорянні нафтового палива у повітряному середовищі. Три молекули азоту і чотири молекули кисню розпадаються на атоми в результаті поглинання відповідно теплоти збудження азоту $q_{\text{дN}}$ та теплоти дисоціації кисню $q_{\text{до}}$ – реакція ендотермічна.

Загалом, як показує практика, взаємодія атомів, що з'явилися, веде до утворення молекул NO , NO_2 і N_2O з різною ймовірністю. Хімічна взаємодія атомів азоту і кисню дає монооксид NO , тобто відбувається «згоряння» Нітрогену N з виділенням теплоти $Q_{3\text{N}}$. Окремі молекули NO з'єднуються з атомами кисню, утворюючи діоксид NO_2 , що можна розглядати як «догоряння» азоту з виділенням теплоти $Q_{3\text{N}}$. Крім того, в результаті одночасної взаємодії двох атомів азоту з Оксигеном O утворюється молекула веселячого газу з виділенням теплоти $Q_{3\text{N}}$. Отже, безпосереднє окиснення азоту – реакція екзотермічна. Однак, через значну величину $q_{\text{дN}}$ сумарний результат вказаних хімічних процесів в енергетичному підсумку

Рис. 3.7. Структурна схема утворення оксидів азоту NO_x

негативний ($Q_{кN} < 0$), так що сумісне утворення оксидів азоту NO_x можливе лише з поглинанням енергії.

Процеси окиснення азоту на атомно-молекулярному рівні зображені на рис. 3.8.

Характерною особливістю дисоціації азоту, молекула якого при нормальних умовах вкрай інертна, є високі енергетичні витрати, що обумовлено дуже міцним потрійним зв'язком між електронами зовнішнього енергетичного рівня (див. рис. 3.8 ліворуч зверху). Теплота дисоціації азоту становить 945 кДж/моль. Для порівняння, аналогічна теплота для кисню, у якому між електронами подвійний зв'язок, лежить у межах 493...498 кДж/моль. Результатом дисоціації азоту є утворення двох вільних й хімічно активних атомів, кожен з яких має на зовнішньому енергетичному рівні три неспарені електрони. Отже, інертний атмосферний азот перетворюється на реакційноздатні атоми. Проте помітний ступінь дисоціації азоту починається при температурах понад 1700...2700 °С, а практично повна дисоціація потребує 5000...9000 °С. У реальних умовах, крім азоту й кисню, присутні інші речовини та домішки, які можуть стимулювати дисоціацію і при менших температурах. Зокрема, нерідко відзначалось, що пари води виступають певною мірою як каталізатор дисоціації.

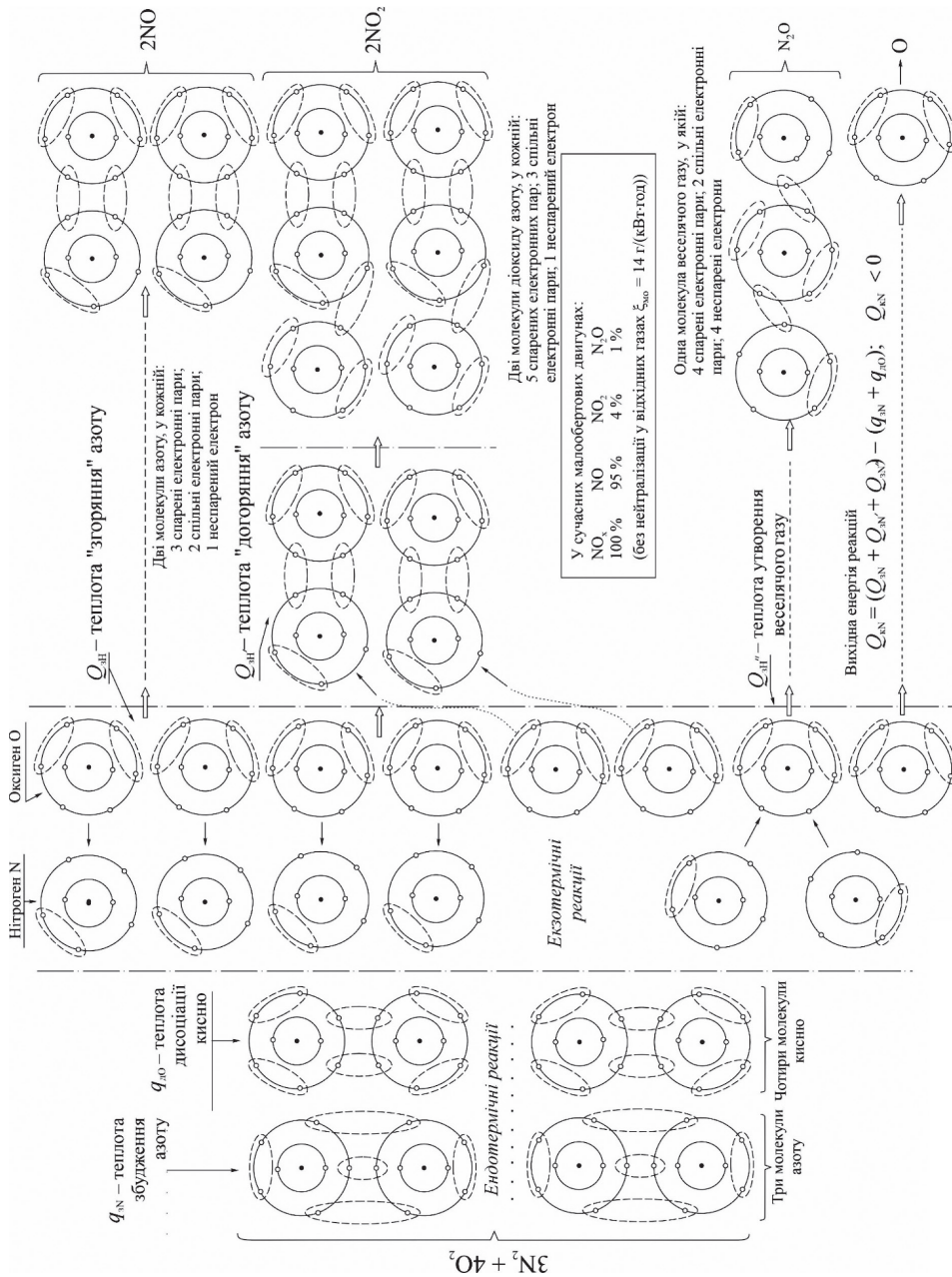
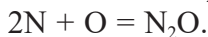
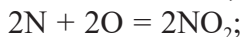
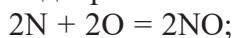


Рис. 3.8. Взаємодія азоту з киснем та утворення оксидів азоту NO_x

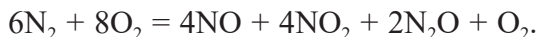
Центральна частина рис. 3.8 відображає взаємодію Оксигена О з Нітрогеном N з утворенням оксидів NO і N₂O. Відповідно до цього рисунку окремі дві молекули монооксиду надалі «доокиснюються» атомами кисню – утворюється оксид NO₂. Окиснення відбувається з виділенням теплоти, отже реакції екзотермічні. Крім того, залишається один вільний атом кисню, у якому два неспарених електрона на зовнішньому енергетичному рівні. Також оксиди NO, NO₂ і N₂O мають неспарені, «вільні» електрони, а тому ці оксиди не відносяться до стійких інертних речовин, і в природі через певний час розкладаються або утворюють інші речовини. Таким чином, оксиди NO і NO₂ – це термодинамічні нестійкі молекули, які здатні розкладатися при охолодженні на азот і кисень.

Загалом оксиди азоту є реакційноздатними, в певній мірі токсичними сполуками, що відіграють значну роль у хімічних процесах, зокрема як окисники. Окремо зазначимо, що саме діоксид азоту дуже отруйний газ, добре відомий своєю високою токсичністю, впливає як на фауну, так і на флору, є важливим забруднювачем повітря. При контакті з водою утворює азотну кислоту (HNO₃), яка є одним із компонентів кислотних дощів.

Середня частина рис. 3.8 відображає наступні екзотермічні реакції:

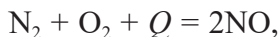


Як відмічалось вище, атом кисню прагне набути 2 електрони, щоб досягти восьмиелектронної конфігурації на зовнішньому енергетичному рівні. Тому він, поєднуючись з аналогічним, утворює молекулу кисню. Відповідно до прийнятої форми подання хімічних реакцій окиснення азоту зобразиться так:



У сучасних МОД частка NO₂ і N₂O в оксидах NO_x становить ~ 5 %, а монооксид NO домінує – ~ 95 %, його питома кількість ξ_{NO} становить приблизно 14 г/(кВт·год).

Відповідно до цього окиснення повітряного азоту киснем можна подати у спрощеному вигляді наступним чином (з поглинанням у підсумку певної кількості енергії):



де Q – підвід теплоти, $Q = 180$ кДж/моль.

Оскільки на дисоціацію азоту і кисню витрачається $q_{\text{д}\Sigma} = 945 + 494 = 1439$ кДж/моль, то в результаті безпосереднього окиснення азоту (взаємодії Нітрогену N з Оксигеном O) теплота згоряння становить:

$$Q_{\text{дN}} = Q - q_{\text{д}\Sigma} = 1439 - 180 = 2 \cdot 629,5 \text{ кДж/моль.}$$

На завершення підрозділу 3.4 зазначимо, що наведена інформація стосовно процесів згоряння нафтопродуктів у повітряному середовищі в основному є ілюстративною, в певній мірі дискусійною та нетрадиційною. Проте, на погляд авторів, вона розширює наші уявлення про достатньо складні процеси, що протікають у циліндрах двигунів внутрішнього згоряння, які є основними споживачами дизельного та важкого палива.

3.5. Використання нафтового палива

Оскільки рідке паливо вогненебезпечне, то його використання жорстко регламентується правилами техніки безпеки при його зберіганні, транспортуванні та підготовці до спалювання. Останнє передбачає очищення та підігрів. Відведення продуктів згоряння нерідко пов'язане з очищенням від оксидів азоту.

Використання вироблених із нафти рідких вуглеводнів передбачає зберігання палив, їх бункерування за місцем вживання, кінцеву паливopідго-товку, подачу до форсунок та спалювання, зменшення токсичних речовин у відхідних газах (продуктах згоряння вуглеводнів у повітряному середовищі) та відвід їх в атмосферу.

Широко застосовуються *нафтоcховища* (англ. oil storage, нім. Erdöltank); це комплекс споруд для зберігання нафти і продуктів її переробки.

Через те, що *зберігання нафтопродуктів* у резервуарах супроводжується ризиками, ємність, яка використовується, повинна мати відповідні технічні параметри та засоби безпеки, наприклад, такі як засоби боротьби з пожежею. У статті 21 Закону України «Про охорону праці» замовник резервуара повинен одержати дозвільні документи. Тільки тоді підприємство, дотримуючись усіх правил техніки безпеки, має право приступити до роботи з нафтопродуктами.

Матеріали, з яких виготовляються резервуари для нафтопродуктів, наступні:

- залізобетон, вважається найнадійнішим;

- сплави металів, мають бути нейтральним до нафтопродуктів;
- штучні матеріали, склопластик та металопластик для малих за розмірами каністр.

Найнадійнішими вважаються резервуари, що розміщені під землею. Найчастіше на АЗС для зберігання пального використовуються підземні двостінні резервуари.

На нафтобазі розміщуються автоестакади для відпускання нафтопродуктів в автоцистерни, розливні станції для розливу нафтопродуктів у бочки й бідони, тарні склади, де зберігаються в дрібній тарі розфасовані нафтопродукти, автомобільні ваги тощо.

Для транспортування нафти й нафтопродуктів використовують трубопровідний, залізничний, водний (судна-бункерувальники) і автомобільний транспорт.

Термін зберігання нафтопродуктів залежить від сорту палива. Наприклад, дизельне паливо може зберігатися 6–12 місяців за оптимальних умов.

Доставка й передача палива, наприклад, на судно називається бункеруванням. Відповідно до замовлення старшим механіком паливо постачається судном-бункерувальником. Передача палива суворо контролюється обома сторонами і оформлюється нормативними документами. Комплекс відповідного судового обладнання закріплений за 3-м механіком. Паливо з бункерувальника закачується у цистерни основного запасу, які, як правило, розміщуються у другому дні судна.

Практично будь-яке нафтове паливо (виключаючи високооктанові бензини та їх аналоги) перед подачею його до форсунок підлягає попередній підготовці, для цього слугують відповідні системи. Найбільш суттєвої підготовки зазнає важке паливо, яке є основним на морських транспортних судах. Попередня підготовка включає підігрів, відстій, подальший підігрів, сепарацію та подачу його у витратні цистерни. Але на цьому його підготовка не завершується. Для подачі палива до насосів високого тиску малообертового двигуна (МОД) слугує витратно-паливна система, в якій паливopідготовка завершується підігрівом та очищенням у фільтрі тонкої очистки (до 50 мкм).

На рис. 3.9 зображена спрощена схема системи подачі палива від витратних цистерн до паливних насосів високого тиску МОД. Згідно з сучасними вимогами, до двигуна повинно підводитися важке паливо, а в окремих випадках дизельне (легке) паливо. А тому витратно-паливна система має у своєму складі витратну цистерну важкого палива і витратну цистерну дизельного палива.

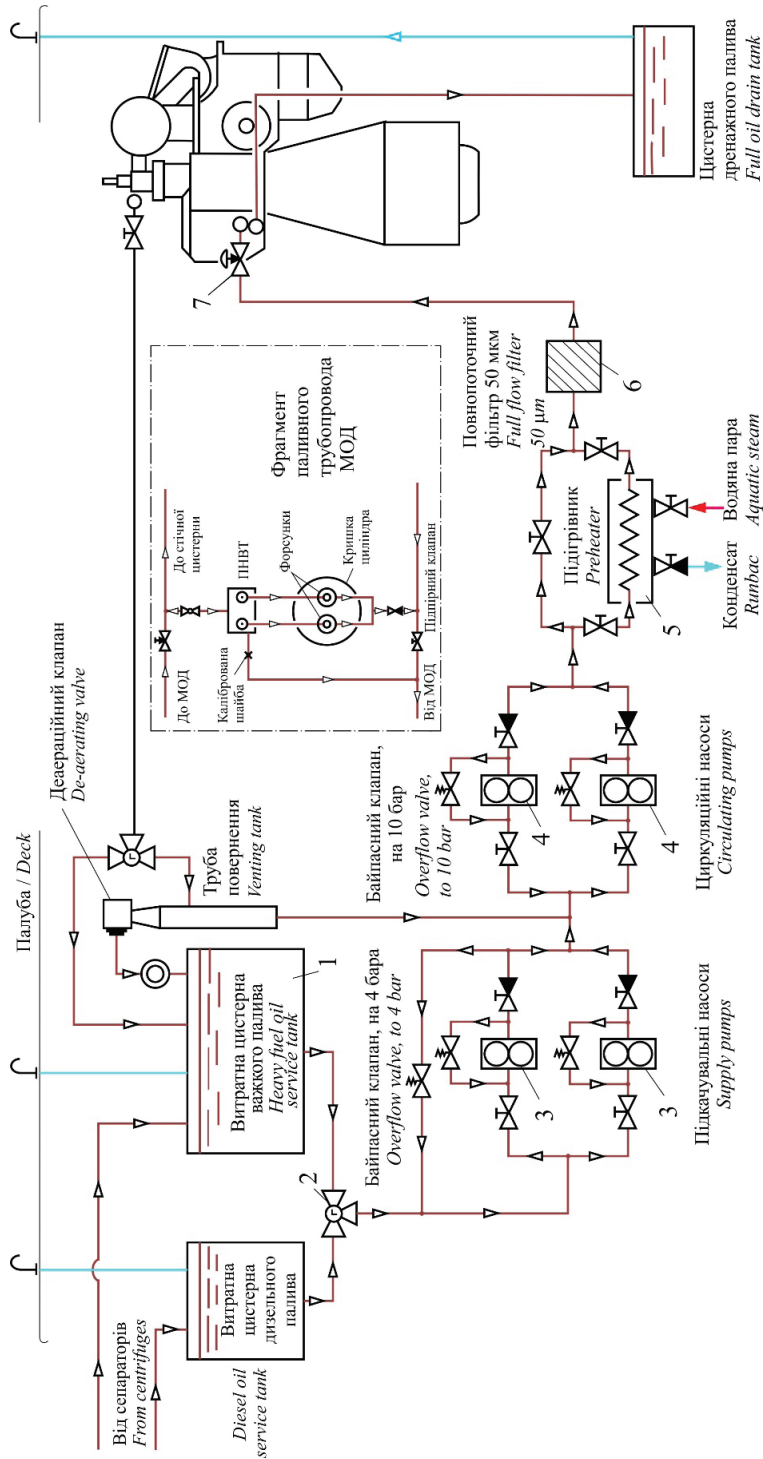


Рис. 3.9 Спрощена схема системи подачі палива до МОД

Паливо із цистерни 1 через триходовий кран 2 з L-подібною пробкою надходить до одного з паливопідкачувальних шестеренних насосів 3, який з тиском близько 4 бар подає це паливо на всмоктування одного з паливних циркуляційних шестеренних насосів 4. Цей насос подає паливо з тиском 10 бар до підігрівача 5. Таким чином, працює по одному насосу. По два насоси встановлюється для надійності. То ж решта непрацюючих насосів є резервними. Байпасні клапани спрацьовують при тискові, що перевищує для підкачуючого насоса 4 бара, а для циркуляційного – 10 бар. У підігрівачі 5 паливо підігрівається до такої температури, при якій його в'язкість становить 15 сСт. Після підігріву паливо проходить через повнопоточний фільтр 6 тонкої очистки (50 мікрон), який розташовано безпосередньо перед входом до двигуна. Проте паливо поступає до насосів високого тиску через швидкозапірний клапан 7, який, у разі необхідності, забезпечить миттєву зупинку МОД. Паливна система забезпечує, при необхідності, роботу МОД і на дизельному паливі, або промивку системи цим паливом від важкого палива. Перехід на дизельне паливо може знадобитися, якщо судно передбачається вивести із експлуатації на тривалий час з холодним двигуном, наприклад, у зв'язку з докуванням чи значним ремонтом у паливній системі або з зупинкою більш ніж на п'ять діб. Також такий перехід може бути обумовлений екологічними вимогами, наприклад, при проході судна через протоку Ла-Манш.

При спалюванні у повітряному середовищі вуглеводнів, які так чи інакше містять сірку у вигляді домішок, у відхідних газах наявні наступні елементи й сполуки: азот, кисень, вода та вуглекислий газ, а також оксиди сірки й азоту і при неповному згорянні монооксид вуглецю.

Крім того, можуть бути механічні тверді компоненти, хімічні сполуки різних елементів – у незначній кількості. Наприклад, у відхідних газах МОД, який споживає важке паливо зі вмістом сірки 3 % і має питому витрату палива ~ 170 г/(кВт·год), міститься 76 % N_2 , 13 % O_2 , 5,4 % H_2O і 2,5 % CO_2 , решта 3,1 % – оксиди сірки й азоту та ін. Питомий вміст вказаних оксидів становить 14,3 г/(кВт·год) – NO_x і 11 г/(кВт·год) – SO_x .

Очищення від оксидів сірки відхідних газів може бути здійсненне шляхом промивки їх водним розчином лугів, наприклад $NaOH$, у скрубєрі, розташованим у газозоді відповідної, при наявності, однак не зовсім простої системи. Але практика показала, що доцільніше застосовувати палива з несуттєвим вмістом сірки (до 0,5 % у важкому паливі та до 0,1 % у дизельному). Окремо слід розглянути оксиди азоту (NO_x). Вони утворюються при високій температурі горіння вуглеводнів (понад 1300 °C). У МОД у результаті циклічності процесів подачі палива і його згорання

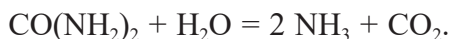
інтенсивне утворення NO_x відбувається, коли температура газів у циліндрі від 1700°C зростає до максимуму – до 1900°C .

Справа у тому, що в камері згоряння МОД при високій температурі, яка триває соті частки секунди, молекули N_2 і O_2 в деякій кількості дисоціюють на атоми (Нітроген N і Оксиген O) з подальшим утворення різних оксидів азоту NO_x .

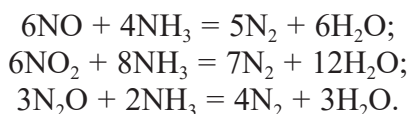
Частки оксидів азоту у відхідних газах МОД у режимі повного ходу становлять

NO_x	NO	NO_2	N_2O
100 %	94 %	5 %	1 %

Досягнути емісії оксидів NO_x до ~ 14 г/(кВт·год) можна ускладнивши процеси згоряння шляхом вприскування води у камеру згоряння або рециркуляцією частини відхідних газів тощо. Але сучасні вимоги більш жорсткі – допустима емісія близько 4 г/(кВт·год). Це досягається застосуванням реакторів селективного каталітичного відновлення азоту. Окремо одержують аміак NH_3 , наприклад, вприскуючи водний розчин сечовини в газовипускний тракт, де протікає ендотермічна реакція між водою H_2O і сечовиною $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при температурі $\sim 400^\circ\text{C}$:



На рис. 3.10 зображено схематично МОД з надбудовою, основним елементом якої є реактор селективного каталітичного відновлювання – СКВ (selective catalytic reduction – SCR), де нейтралізуються оксиди азоту NO_x . У реакторі при наявності каталізаторів, наприклад ціолітів, протікають реакції з використанням аміаку NH_3 , в результаті яких одержується азот N_2 і вода H_2O :



Викиди NO_x вважаються однією з основних причин утворення фотохімічного смогу. З'єднуючись з парами води в атмосфері, вони утворюють азотну кислоту та, разом з оксидами сірки, являються причиною кислотних дощів. Загалом, вплив оксидів азоту і на фауну, і на флору є шкідливим. За допомогою певних заходів (наприклад, впорскування води в циліндр двигуна, або подвійною цикловою подачею тощо) знижують емісію оксидів азоту від 17 до 14 г/(кВт·год). І тоді, як зазначалося раніше, двигун відповідає рівню екологічного впливу на довкілля Tier II (Т-II). Подальше зниження в судових умовах оксидів азоту до ~ 4 г/(кВт·год)

забезпечується шляхом використання аміаку – це рівень впливу на довкілля Tier III (Т-III). Такий рівень задовольняє чинним вимогам. Також на вказаному рисунку зображена спрощена схема газовипускної системи для МОД, тобто за турбокомпресором.

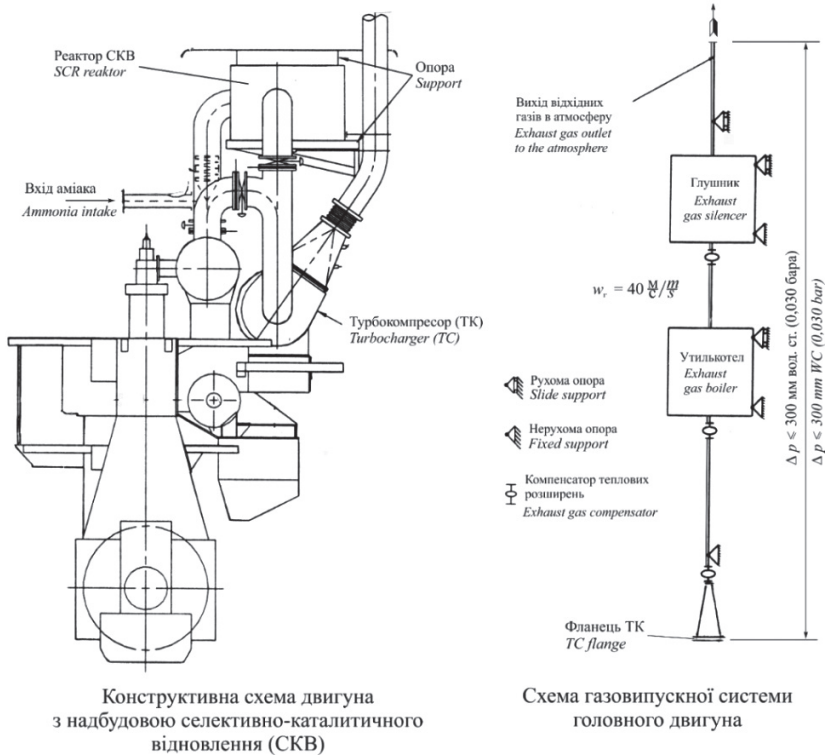


Рис. 3.10. До питання зниження оксидів азоту у відхідних газах

Виключення із відхідних газів монооксиду вуглецю (угарного газу) CO досягається організацією якісного сумішоутворення палива й повітря та повного згоряння вуглецю, тобто повного окиснення з утворенням діоксиду (вуглекислого газу) CO₂.

Зауважимо, що використання вуглеводнів як палива неминує супроводжуватися викидами основного парникового газу – CO₂, що впливає на підвищення температури на Землі. Так що вуглеводні мають значний показник карбонізації. Однак на практиці це вважається не суттєвим. Зусилля спрямовані на зменшення викидів оксидів сірки та азоту. Проілюструємо, що дає зниження у відхідних газах NO_x на прикладі застосування аміаку на транспортному судні.

Відхідні гази від малообертового двигуна представляють собою механічну суміш різних речовин у газоподібному стані, серед яких найбільше молекулярного азоту – приблизно 78 % за об'ємом, або приблизно 75 % за масою. Масове співвідношення між речовинами визначається кількістю повітря, сортом палива, вмістом сірки в ньому, витратою циліндрового масла та кількістю аміаку, використаному для нейтралізації оксидів азоту до певної міри. У табл. 3.3 наведені масові показники основних речовин у відхідних газах при специфікаційній потужності МОД до обробки їх аміаком та після у реакторі SCR – від 15 до ~ 4 г/(кВт·год) оксидів азоту при використанні важкого палива з умістом сірки 1,5 %. Числа для колонки «після» носять орієнтовний характер.

Що стосується «решта», то маютьесь на увазі такі речовини як монооксид вуглецю, механічні домішки (пил, сажа, аерозолі, солі металів), аргон та інші інертні гази, що містяться у повітрі, тощо.

Таблиця 3.3 – Вміст речовин у відхідних газах МОД при питомих витратах, в г/(кВт·год): палива 170 (у тому числі сірки ~ 2), циліндрового масла ~ 1 і повітря 8350

Речовини у відхідних газах	Питомий вміст, г/(кВт·год)	
	до	після
	реактора	
1. Азот N ₂	6370	6380
2. Кисень O ₂	1091	1095
3. Вуглекислий газ CO ₂	574	574
4. Вода H ₂ O	460	467
5. Оксиди азоту NO _x	~ 15	~ 4
6. Оксиди сірки SO _x	5	5
7. Решта	5	5
Усього	8520	8530

* * *

Від видобутку нафти до використання рідкого палива

Викопні рідкі вуглеводні – це ще не паливо. Вони стають ним завдяки перегонці нафти й, останнім часом, додаванню присадок, що запобігають утворенню нагару, уповільнюють корозію тощо.

Нафта, попри все, є сировиною для виготовлення домінуючого наразі палива – рідкого з великою теплотою згоряння, практично незалишаючого твердих та рідких відходів після спалювання.

Характерні для нафтового палива етапи зображені на рис. 3.11.



Рис. 3.11. Етапи виробництва нафтових палив

Питання для самоконтролю до розділу 3

1. Дайте визначення нафтовому паливу.
2. Які основні види рідкого палива?
3. Що означає «бензин АІ-95»?
4. Що таке «мазут»?
5. Що являє собою нафта?
6. Що таке «світлі (дистилятні) нафтопродукти»?
7. Які домішки містить сира нафта?
8. Які країни володіють найбільшими родовищами нафти? Де знаходяться найбільш родовища нафти?
9. Що означає «перегонка нафти»?

10. Який термін зберігання товарного бензину?
11. Як виробляється паливо для реактивних двигунів?
12. Чим відрізняється застосування гасу від дизельного палива?
13. У чому полягає особливість використання важкого палива?
14. Яку шкоду несе сірка, що міститься у дизельному та важкому паливах?
15. З яких матеріалів виготовляються резервуари, в яких зберігаються нафтопродукти?
16. Назвіть склад паливно-витратної системи на сучасному транспортному судні.
17. Який вуглеводень домінує у дизельному паливі?
18. При яких температурах (приблизно) розкладаються (дисоціюються) вуглеводні на вуглець і водень?
19. Які хімічні реакції протікають у судновій системі відхідних газів з реактором селективного каталітичного відновлення азоту?
20. За яких умов утворюються оксиди азоту при спалюванні важкого палива?
21. З яких хімічних речовин складаються відхідні гази судових мало-обертових двигунів?
22. Чим відрізняється важке нафтове паливо від мазуту?

4. ПРИРОДНИЙ ГАЗ МЕТАН

Метан – це найпростіший вуглеводень, який у газоподібному стані залягає у надрах Землі, досить поширений, майже готовий до використання як паливо і має найнижчу собівартість.

Горючий газ будь-якого походження більш за все використовується як газоподібне паливо в різних сферах людської діяльності – в побуті, на виробництві тощо. Газоподібне паливо загалом – це суміш різних газів (горючих і негорючих). Основними горючими компонентами є водень (H_2), монооксид вуглецю (CO) та газоподібні вуглеводні: метан (CH_4), етан (C_2H_2), пропан ($CH_3CH_2CH_3$, або C_3H_8), бутан (C_4H_{10}). Негорючі компоненти, в основному – це діоксид вуглецю (CO_2), азот (N_2) і кисень (O_2). Широко використовуються гази за таким поняттям як зріджений нафтовий газ (ЗНГ), або скраплений нафтовий газ (СНГ). Це очищений і підготовлений до використання нафтовий газ, переведений під впливом високого тиску в рідинний стан (переважно суміш пропану і бутану – пропан-бутан). Також його часто називають скрапленим вуглеводневим газом. Скраплення полегшує його зберігання та перевезення.

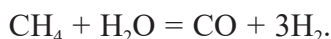
Різновид газоподібного палива цим не обмежується. На наш погляд, найбільшої уваги заслуговує природний видобувний газ метан – найпростіша органічна сполука вуглецю з воднем, досить поширена в надрах Землі і має низьку собівартість видобутку та постачання її споживачам.

4.1. Застосування метану

Метан – зручна й дешева копалина, що, з одного боку, слугує як сировина для виготовлення сажі, штучного каучуку, аміаку, медикаментів, з іншого – як висококалорійне паливо.

Більша кількість видобутого й обробленого метану використовується як високоефективне й економічне паливо. Крім того, метан використовується і для інших цілей. Неповне спалювання дає вуглець у вигляді сажі,

яка йде на виготовлення друкарської фарби і як наповнювач штучного каучуку. При термічному розпаді (без доступу повітря при температурі понад 1000 °C) одержують сажу і водень, який, зокрема, використовують для синтезу аміаку (NH₃). Метан дає можливість виготовлення великої кількості медикаментів, серед яких снодійні та антисептики. Він є основою для метанолу (CH₃OH) і формальдегіду, з яких виробляють добрива. Метан використовується як джерело водню у виробництві аміака, а також для отримання водяного шляхом парової конверсії газу (т.н. синтез-газу):



Синтез-газ – це суміш монооксиду вуглецю і водню, яка є ефективним паливом.

Метан широко застосовується у побуті для опалення та приготування їжі, оскільки розцінюється як найзручніше та екологічне чисте паливо. З іншого боку, рідкий метан застосовується як перспективне екологічне ракетне паливо, наприклад, для двигунів Raptor*.

Очищений природний метан є основою багатьох хімічних синтезів, наприклад при виробництві фармацевтичних препаратів – антисептиків, снодійних тощо.

Та більш за все метан використовується як паливо, наприклад, у двигунах внутрішнього згоряння, в котельнях та на теплоелектростанціях.

4.2. Визначення природного газу і його розповсюдження в земній корі

Природний газ – це суміш, в основному, метану з невеликою кількістю етану, пропану та бутану, що у вигляді покладів залягає на значних глибинах у багатьох країнах. Найбільше блакитного палива зосереджено в родовищах, розташованих у регіоні Перської затоки.

Видобутий метан – це сухе, практично беззольне паливо, з високою теплоотою згоряння. Природний газ із газових родовищ майже повністю складається з метану (82...98 %), з невеликими домішками етану (до 6 %), пропану (до 1,5 %) та бутану (до 1 %). У попутних нафтових газах вміст метану коливається у ширших межах (40...85 %), але у них міститься більше етану і пропану – кожного до 20 %. Природний газ поділяють

* Raptor («Раптор») – рідинний реактивний двигун, створений компанією SpaceX; двигун закритого циклу з повною газифікацією компонентів палива: метану та кисню; застосовується на космічному кораблі Starship і прискорювачі Super Heavy.

на газ із чисто газових та із газоконденсатних родовищ. Природний газ у місцях видобутку очищують від піску та інших домішок, осушують і трубопроводами направляють до споживачів.

Природний газ утворився й утворюється (?) одночасно з нафтою. Значна частина більш важких його складових розчинена в нафті, а частина, що складається переважно з легких компонентів, накопичується над рівнем нафти. Завдяки великій проникаючій здатності природний газ переміщується в пористих гірських породах на великі відстані від свого утворення і, накопичуючись утворює суто газові родовища (див. рис. 1.1, розд. 1). Зустрічається в осадовому чохлі земної кори у вигляді вільних скупчень (покладів), у розчиненому (в нафті, пластових і поверхневих водах), розсіяному, сорбованому (породами і органічною речовиною) і твердому (газогідратному) станах.

Природний газ – це копалина. У земних надрах, пластових заляганнях, природний газ переважно перебуває у газоподібному стані як у вигляді окремих скупчень (газові поклади), так і у вигляді газової шапки нафтогазових родовищ. Також природний газ зустрічається у розчиненому стані у нафті і, в незначній кількості, у воді. Метан присутній у водах океанів, морів, озер (розчинений у воді). Родовища метану широко розміщені на шельфі. Зокрема, Чорне море багате на поклади метану. Вони виявлені на глибинах 300...1000 м. За прогнозами геологів міститься 60...80 трлн м³ цього газу.

За нормальних умов (101,325 кПа та 20 °C) природний газ знаходиться в газоподібному стані. Природний газ може перебувати навіть у кристалічному стані у вигляді природних газогідратів.

Глибина залягання газу становить від 800 метрів до кількох кілометрів. У надрах газ перебуває у мікроскопічних порожнинах (порах). Пори з'єднані між собою мікроскопічними каналами-тріщинами; цими каналами газ надходить з пор з високим тиском в пори з нижчим тиском до тих пір, поки не опиниться в свердловині.

В основному метан утворюється при анаеробному розкладанні органічних речовин, зокрема целюлози. В природі (у земній корі) метан досить поширений; він утворює багато родовищ. До речі, метан трапляється і у Всесвіті. Його виявлено в атмосфері Юпітера, Сатурна, Урана і Нептуна. Величезні озера рідкого метану є на поверхні Титана, найбільшого з природних супутників Сатурна.

Багато країн мають у своєму розпорядженні промислові запаси природного метану, який досить часто залягає поруч чи разом з нафтовими родовищами. Він є поширеним газоподібним енергоносієм у США

з початку 1940-х рр. У цей час основним джерелом газу для Великобританії та інших країн Північної Європи є родовища Північного моря.

Запаси нафти та газу розвідані у більшості країн Південно-Західної Азії, зокрема в межах Месопотамського прогину земної кори. Основні родовища знаходяться в Катарі, а також у Саудівській Аравії, Кувейті, Іраку, Ірані та ОАЕ. Крім того, великі родовища розвідані в країнах Малайського архіпелагу.

Значні родовища газу розташовані також і в Росії. Найбільші з них виявлені в європейській частині – Оренбурзьке газове родовище, в азійській – Уренгойське, Ямбурзьке, Заполярне та Ведмеже. Промислові запаси в останніх родовищах досягають 14 трлн м³. Особливо важливого значення сьогодні набувають Ямальські газоконденсатні родовища.

Близько 75 % усіх відкритих родовищ США розташовано в межах трьох найбільших басейнів країни, зокрема родовища Монро і Воссон. Крім того, немало родовищ газу є в Південній Америці.

Світовим лідером за обсягом зосередженого «блакитного палива» є родовище Південний Парс / Північне, яке розташовано в Персидській затоці.

Також значними запасами газу володіють і такі країни:

- Норвегія (продуктивні родовища на шельфі);
- Канада (є значні запаси газу, особливо на заході країни);
- Мексика (має великі родовища на шельфі Мексиканської (Американської) затоки);
- Алжир (досить значні запаси природного газу);
- Індонезія (досить значні запаси природного газу).

У 2018 році доведені запаси природного газу по країнах були зафіксовані на такому рівні:

- 24,2 % – Росія;
- 12,2 % – Катар;
- 11 % – Іран;
- 4,4 % – США;
- 4,4 % – Саудівська Аравія;
- 3,8 % – Туркменістан;
- 3,1 % – ОАЕ;
- 2,9 % – Венесуела;
- 2,8 % – Китай;
- решта – інші країни.

Перше газове родовище в Європі було відкрито лише у 1910 році, коли в передмістях Гамбурга була пробурена глибинна свердловина в пошуках питної води.

Початок розвитку газової промисловості в Україні припадає на 1924 рік, коли було виявлено й уведено в розробку Дашавське родовище. Воно розташоване поблизу селища Дашава у Львівській області. Наразі – це родовище і газосховище. Станом на кінець 2020 року, загальний обсяг балансових запасів природного газу в Україні склав 719 064 млн м³; у Східному регіоні – 76,5 %, а у Західному та Південному – 14,2 % та 9,3 % відповідно. Найбільші поклади газу містяться в Харківській, Полтавській та Львівській областях. Також Україна має у своєму розпорядженні унікальні підземні газосховища (ПСГ). Найбільше в Європі підземне газосховище розташоване в Україні – це Більче-Волицько-Угерське ПСГ. Загалом газосховища України складаються з 13 об'єктів, проектна потужність яких за активним газом становить близько 38 млрд м³, з максимальною добовою продуктивністю 383 млн м³/добу.

Розвідані запаси газу становлять (у млрд т умовного палива):

- світові – 180;
- європейські – 70;
- українські – 1,5.

Вважається, що найбільші запаси природного газу зосереджені в Росії – понад 24 % від світових.

Нині газ видобувають у всіх частинах світу, за винятком Антарктиди.

Світовий видобуток природного газу становить приблизно 4 трильйони кубічних метрів. На першому місці за видобутком газу в світі, як свідчать численні джерела, розташовані США, а за ними – Росія.

За прогнозами, вичерпання планетарних запасів природного газу очікується у 2050–2055 рр.

4.3. Властивості метану

Метан легший за повітря, отруйний, вибухонебезпечний, має високу теплоту згоряння, конденсується при дуже низькій температурі –161,5 °C.

Природний газ (болотний або рудниковий газ) метан – це, з одного боку, горюча корисна копалина, що існує в газоподібному стані, а з іншого – безбарвний газ без запаху та смаку, майже вдвічі легший за повітря. У воді малорозчинний. На повітрі або в атмосфері кисню він горить слабко-світлим полум'ям. Його суміш з повітрям або киснем вогне- та вибухонебезпечна. Вибухове горіння поширюється зі швидкістю 500...700 м/с.

Проте при концентрації газу у повітрі до 4,4 % та після 17 % спалах газу неможливий.

Температура займання залежно від складу природного газу становить 450...645 °С, температура самозаймання 537...750 °С, а температура випаровування / конденсації – приблизно –161,5 °С.

Природний газ є отруйним, тому його використання й зберігання вимагають обережності та дотримання правил безпеки. Газ може поширюватися в усьому доступному просторі, заповнюючи його рівномірно. На відміну від рідини та твердого тіла газ не утворює поверхні і легко піддається стисканню. Метан майже у 2 рази легший за повітря.

Основним параметром для споживання як палива є енергетична здатність природного газу. Відносно до ГОСТ 5542–87 нижча теплота згоряння становить 31821 кДж/м³ (7600 ккал/м³). Фактично цей показник не опускається нижче 33500 кДж/м³ і коливається в межах 0,5...0,8 % у вищу сторону.

При повному згорянні газу, якщо на одну молекулу метану приходить дві молекули кисню, утворюється вуглекислий газ та водяна пара. При неповному згорянні при недостатній кількості кисню утворюється чадний газ (монооксид вуглецю CO); нагадаємо, що це смертельна отрута.

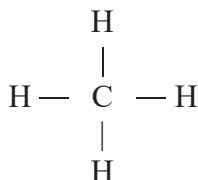
До складу природного газу входять у невеликій кількості більш важкі (ніж метан) вуглеводні – гомологи метану:

етан (C₂H₆);
пропан (C₃H₈);
бутан (C₄H₁₀);
пентан (C₅H₁₂).

Він (газ) містить також інші речовини, які не є вуглеводнями:

водень (H₂);
сірководень (H₂S);
вуглекислий газ (CO₂);
азот (N₂);
гелій (He) та інші інертні гази.

У реакції поєднання (сполучення) метан не вступає, оскільки в його молекулі CH₄ всі чотири валентності атома вуглецю повністю насичені:

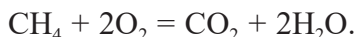


Він є найпростішим представником вуглеводнів, а саме алканів C_nH_{2n+2} .

При використанні в побуті та промисловості в метан (в газ) зазвичай додають одоранти (як правило меркаптани) – спеціальні речовини, що надають йому різкого неприємного запаху (специфічного запаху «газу»). Меркаптани, вони ж тіоли – це гази, сірчисті аналоги спиртів. Наприклад, метилмеркаптан CH_3SH . Навіть при низькій концентрації вони мають дуже різкий запах, що нагадує тухлі яйця (сірководень, H_2S) або квашену капусту. Це дозволяє виявити витоки метану, оперативно вжити відповідних заходів й запобігти вибуху та пожежі. У магістральних газопроводах транспортується неодоризований газ, оскільки одоранти належать до агресивних речовин, що спричиняють корозію стінок труб.

Метан має дуже низьку температуру кипіння, яка при атмосферному тиску становить $-164,5^\circ C$, ще нижчу температуру плавлення $-182,5^\circ C$; його щільність по відношенню до повітря 0,54 (при $20^\circ C$), теплота згоряння 50080 кДж/кг. Метан – основний компонент природних газів (77...99 % по об'єму), попутних нафтових (31...90 %) і рудничного (34...40 %) газів; зустрічається у вулканічних газах; неперервно утворюється при гнитті органічних речовин під дією метанутворюючих бактерій в умовах обмеженого доступу повітря (болотистий газ, гази полів зрошування).

У чистому вигляді метан CH_4 – це перший член гомологічного ряду насичених (метанових) вуглеводнів. Він являє собою малоактивну в хімічному відношенні речовину. В хімічні реакції метан зазвичай не вступає, оскільки в його молекулі всі чотири валентні електрони вуглецю зовнішнього енергетичного рівня повністю насичені. При взаємодії з киснем виділяється значна кількість теплоти відповідно до хімічної реакції:



В'язкість метану у газоподібному стані, як і всіх газів, дуже низька, що дозволяє його транспортувати у трубах на великі відстані без значних витрат.

Газ – це такий агрегатний стан речовини, при якому зв'язки між його частинками дуже слабкі, а самі вони рухливі, майже вільно, хаотично переміщаються в проміжках між зіткненнями, при яких різко змінюють характер свого руху. В'язкість (внутрішнє тертя) – одне з явищ перенесення, а саме: властивість газів чинити опір переміщенню однієї частини відносно іншої. В результаті відбувається розсіювання у вигляді теплоти – роботи, що витрачається на це переміщення. Механізм внутрішнього тертя в газах полягає в тому, що молекули, які хаотично рухаються, переносять імпульс з одного шару в інший. Це призводить до вирівнювання швидкості руху різних його шарів. Характерно, що з підвищення температури

в'язкість газів, на відміну від рідин, зростає. Пов'язано це з тим, що інтенсивність безладного теплового руху молекул при нагріванні збільшується, тобто вони переміщуються швидше. За стандартних умов в'язкість метану складає близько $0,01 \text{ МПа} \cdot \text{с}$, що в 100 разів менше в'язкості води ($1 \text{ МПа} = 10 \text{ бар}$).

Транспортування природного газу відбувається в основному магістральними газопроводами, розподільними газовими мережами, а також і морським транспортом. Розподіл природного газу – це його переміщення з метою доставки споживачам.

Газотранспортна система України є другою в Європі і однією з найбільших у світі. Система складається із магістральних газопроводів довжиною близько 38 тис. км (в однитковому обчисленні), розподільних систем, газосховищ, компресорних і газовимірювальних станцій. Наразі в Україні 71 компресорна станція загальною потужністю 5405 МВт. Через систему газопроводів Україна здійснювала транзит газу в країни Європи. Пропускна здатність системи на вході складає 290 млрд м^3 на рік, на виході – 175. Транзит природного газу в країни Європи становив понад 140 млрд м^3 на рік. Найважливішим магістральним нафтопроводом, побудованим на території України на початку ХХІ ст., є «Одеса – Броди».

4.4. Горіння метану у повітряному середовищі

Дисоціація метану на водень і вуглець починається з 1000°C . При наявності повітря він спалахує, горить при середній температурі $\sim 2000^\circ\text{C}$ з утворенням в основному вуглекислого газу, води і деякої кількості монооксиду азоту. Переважають екзотермічні реакції.

Температура згоряння метану на відкритому повітрі сягає 1950°C . Іноді вказують діапазон $1800 \dots 2000^\circ\text{C}$ залежно від умов – тиску, характеру відводу теплоти тощо. Температура дисоціації метану на водень і вуглець починається з 1000°C , а значне розкладання спостерігається при $1200 \dots 1500^\circ\text{C}$, оскільки міцні зв'язки між вуглецем і воднем потребують інтенсивного швидкотічного нагріву. Як відмічалось у попередніх розділах, дисоціація кисню, а тим більше дисоціація азоту, у молекулах яких міцні відповідно подвійні та потрійні ковалентні зв'язки, протікають при температурах понад 2000°C . Дисоціації можуть сприяти наявні домішки у паливі та / чи повітрі, зокрема вода.

Подача метану в камеру згоряння і наддув повітря в кількості, що відповідає незначному коефіцієнту надлишку повітря, забезпечуватимуть

температуру згоряння суттєво вищу 2000 °С. У цьому випадку відбувається дисоціація не тільки метану та кисню, а й азоту, якого, як відомо, у повітрі значно більше, ніж кисню.

Таким чином, на практиці згоряння метану може відбуватися не тільки з утворенням вуглекислого газу та водяної пари, а також з деякою кількістю оксидів азоту NO_x , в першу чергу монооксиду NO – такого небажаного токсичного газу.

На рис. 4.1 наведені процеси хімічної взаємодії однієї молекули метану, трьох молекул кисню і однієї молекули азоту, які протікають при високій температурі. Внаслідок поглинання теплоти дисоціації (реакції ендотермічні) метаном $q_{\text{дМ}}$, азотом $q_{\text{дN}}$ та киснем $q_{\text{дО}}$ утворюються атоми С, Н, N і О. Потім протікають екзотермічні реакції з виділенням теплоти згоряння вуглецю $Q_{\text{зС}}$ і водню $Q_{\text{зН}}$ та окиснення азоту $Q_{\text{зN}}$. Утворюється одна молекула вуглекислого газу (CO_2) та по дві молекули води (H_2O) й оксиду азоту (NO). Загалом, корисна енергія $Q_{\text{кМ}}$ (див. рис. 4.1), що відводиться назовні, вельми позитивна ($Q_{\text{кМ}} \gg 0$), оскільки на практиці чадного газу утворюється значно менше, ніж вуглекислого газу та водяної пари.

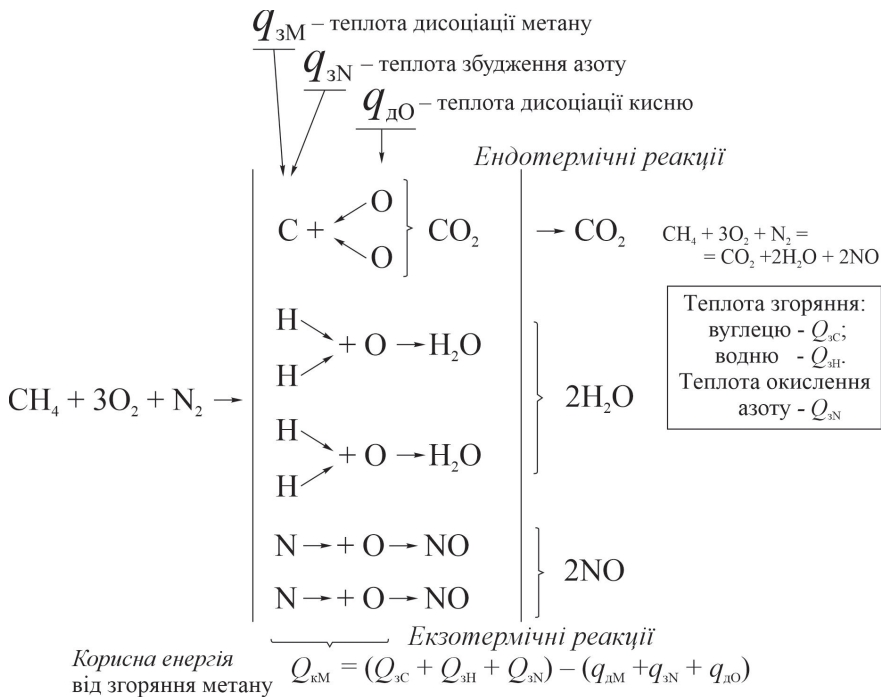


Рис. 4.1. Структурна схема згоряння метану у повітряному середовищі з утворенням вуглекислого газу, води та монооксиду азоту

Більш змістовно, на атомно-молекулярному рівні, згоряння метану представлено на рис. 4.2. Як видно, молекули кисню й азоту мають відповідну подвійний та потрійний ковалентні зв'язки, що утворюється спільними електронними парами, а атом вуглецю зв'язаний чотирма електронами зовнішнього енергетичного рівня з вільними електронами чотирьох атомів водню. Завдяки таким зв'язкам теплота дисоціації достатньо значна, а саме така, щоб розірвати ці зв'язки.

Так, теплота дисоціації азоту становить приблизно 945 кДж/моль, у той час як для метану її значення дорівнює 415 кДж/моль на один зв'язок, а на всі чотири – 1660 кДж/моль.

В середній частині рис. 4.2 Карбон С, Гідроген Н та Нітроген N вступають в реакцію з Оксигеном О. При цьому виділяється теплота відповідно $Q_{\text{зС}}$, $Q_{\text{зН}}$, $Q_{\text{зN}}$, яка разом перевершує теплоту дисоціації. Отже, за балансом маємо екзотермічну реакцію, в результаті якої утворилися хімічно сталі молекули вуглекислого газу й води, що не підтримують горіння, а також достатньо стійкі молекули монооксиду азоту (див. праву частину рис. 4.2).

На завершення цього підрозділу констатуємо:

- горіння метану в нормальних умовах – це екзотермічна реакція повного окиснення, при якій він згорає в атмосфері повітря майже безбарвним полум'ям, виділяючи значну кількість теплоти (890 кДж/моль) й утворюючи вуглекислий газ та водяну пару;

- за певних умов (висока температура горіння, нестача кисню, наявність домішок як каталізаторів тощо) згоряння метану супроводжується утворенням як вуглекислого газу і води, так і оксидів азоту – переважно монооксиду.

4.5. Особливості використання природного газоподібного палива

Переваги використання газоподібного палива домінують над його недоліками. Воно є високоекономічним паливом як у побуті, так і в промисловості та на транспорті.

Пошуково-розвідувальні роботи являють собою складний і сталий набір операцій, у результаті яких визначається газове родовище. Газ видобувають з надр Землі за допомогою мережі свердловин. Шпари розміщують більш-менш рівномірно на всій території родовища. Це робиться для рівномірного падіння пластового тиску в покладі. Оскільки газ знаходиться в земних надрах під високим тиском, для його видобутку застосовують, як правило, фонтанний спосіб.

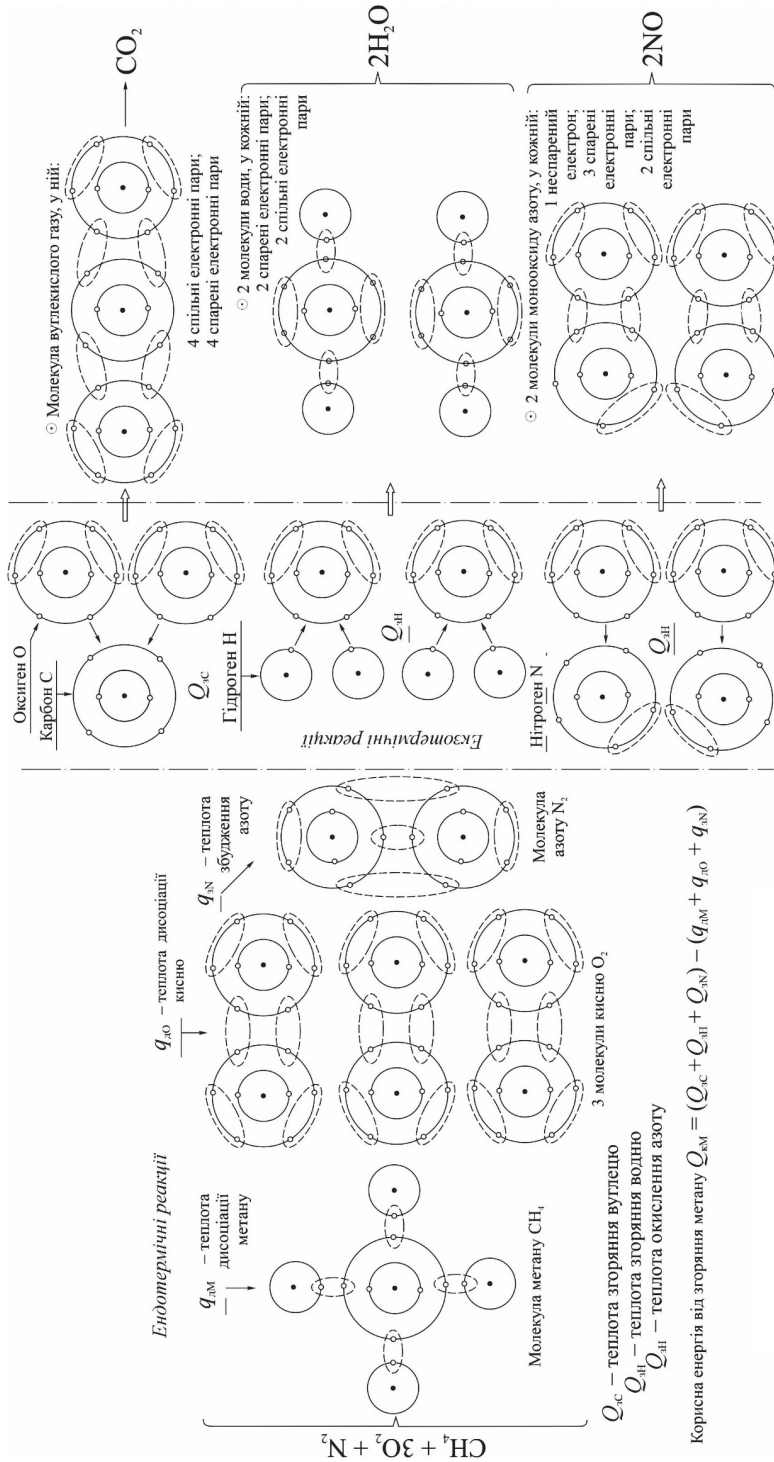


Рис. 4.2. Згоряння метану у повітряному середовищі з утворенням вуглекислого газу та монооксиду азоту

Очищений природний газ широко використовується як *високоекономічне паливо* на електростанціях, у чорній та кольоровій металургії, цементній та скляній промисловості, у процесі виробництва будматеріалів і для комунально-побутових потреб, а також як сировина для отримання багатьох органічних сполук. Близько 90 % природних газів використовуються як паливо і лише 10 % як хімічна сировина.

Компонентний склад природного газу, що відпускається населенню, як приклад, може бути таким (у %):

метан.....	96...98;
етан.....	1,24...1,88;
пропан.....	0,3...0,57;
ізобутан.....	0,04...0,083;
н-бутан.....	0,04...0,09;
пентани.....	0,018...0,032;
гексани та вищі....	0,001...0,004;
азот.....	0,7...0,82;
діоксид вуглецю....	0,05...0,021;
кисень.....	0,007...0,008.

Природний газ має суттєві переваги перед іншими видами палива завдяки дешевизні, високій теплоті згоряння, легкому транспортуванню і, що особливо важливо стосовно екології, має найнижчий ступінь карбонізації – 20 % (див. розд. 1).

Переваги використання газоподібного палива перед іншими полягають у наступному:

- для горіння газоподібного палива в топку немає потреби вводити великий надлишок окисника, за рахунок чого коефіцієнт використання теплоти котла високий – понад 95 % (завдяки коефіцієнту надлишку повітря $\sim 1,04$);

- при згорянні газоподібного палива майже не утворюються небажані продукти сухої перегонки та сірчисті сполуки, кіптява й дим.

Крім того, природне газоподібне паливо має позитивні властивості, а саме:

- легко транспортується газопроводами до віддалених споживачів і може зберігатися централізовано, наприклад, в підземних газосховищах;

- легко запалюється, практично за будь-якої температури навколишнього повітря;

- вимагає порівняно невеликих витрат при видобутку, а отже, має низьку собівартість;

- допускає зберігання як у стислому, так і у зрідженому вигляді;
- має високі протидетонаційні властивості;
- при згорянні не утворює конденсату, що забезпечує значне зменшення зносу деталей машин.

До недоліків використання газоподібного палива можна віднести:

- при певних концентраціях у повітрі токсично впливає на живі організми;
- легко утворює вибухову суміш з повітрям;
- легко проникає через нещільність у з'єднаннях та шпаринах;
- вимагає дотримання підвищених заходів безпеки під час роботи з ним.

Останнім часом суттєво збільшується кількість суден-газовозів, які перевозять природний газ у зрідженому (скрапленому) стані під атмосферним тиском. Спеціалізовані судна (LNG-танкери) використовуються для далекого морського/океанського транспортування скрапленого природного газу (СПГ, англ. Liquefied Natural Gas – LNG). Альтернативою таким танкерами є підводні магістральні трубопроводи, але при відносно короткій відстані. Повний цикл застосування LNG-технологій передбачає завод із скраплення природного газу, танкери-газовози і термінали з регазифікації, враховуючі сховища газу в пункті прибуття. Все це суттєво впливає на споживчу ціну газу. Такими чином, завод і флот LNG в наслідок високих капітальних вкладень рентабельні тільки у великомасштабних проєктах з великими запасами газу та ринками збуту значних обсягів.

Наведемо, для прикладу, деяку інформацію стосовно поширеного використання природного газу у побуті. Побутовий споживач – це фізична особа, яка використовує газ для власних потреб, у тому числі для приготування їжі, підігріву води й опалення своїх житлових приміщень, що не включає професійну та комерційну діяльність. Побутовий споживач в Україні є клієнтом компанії «Нафтогаз України»; він замовляє, купує, використовує або має намір придбати чи замовити продукцію (природний газ) для особистих потреб і сплачує за надані послуги щомісяця. За чинними нормами споживання газу становить:

- 5,4 м³ на одну особу на місяць за наявності газової плити в разі відсутності централізованого гарячого водопостачання та газового водонагрівача;
- 10,5 м³ на одну особу на місяць за наявності газової плити та газового водонагрівача.

Сучасна газова промисловість України розвивається на базі родовищ Передкарпатської і Дніпровсько-Донецької нафтогазових областей та Причорноморсько-Кримської нафтогазоносної провінції. Споживання газу

в Україні становить 30...32 млрд м³ на рік, а видобуток стабілізувався на рівні 18...20 млрд м³ на рік.

Від родовища до споживача найзручнішого палива

Приблизно з середини ХХ ст. розпочалося широке застосування газоподібного палива, і обсяги його використання постійно зростають.

Практичне використання горючого газу почалося відносно нещодавно – у першій половині ХІХ століття. Спочатку в Лондоні, а згодом у Парижі, Нью-Йорку та інших світових столицях, а також в Одесі, Харкові й Києві з'явилися газові пальники для освітлення. Це був штучний газ від переробки кам'яного вугілля. Широке застосування у промислових масштабах природний газ знайшов лише у 20–30 роках ХХ століття. Відтоді розпочалося стрімке поширення цього зручного виду палива в країнах майже всіх континентів.

Сучасне постачання метану як основного природного газу може бути представлене, наприклад, п'ятьма характерними етапами – ланками нерозривного ланцюга (рис. 4.3).



Рис. 4.3. Від родовища до споживачів природного газу метану

Питання для самоконтролю до розділу 4

1. Що собою являє природний газ?
2. Для чого використовується метан?
3. Що входить до складу природного газу, видобутого з родовищ?
4. Як утворюється природний газ?
5. Який регіон у світі має найбільші поклади природного газу?
6. У якому родовищі зосереджені найбільші поклади «блакитного палива»?
7. Якими є приблизні за обсягом (у м³) розвідані запаси природного газу у світі та в Україні?
8. Який прогноз щодо вичерпання планетарних запасів природного газу?
9. Яка різниця між природним газом, болотним газом і рудним газом?
10. При яких концентраціях метану в повітрі він вибухонебезпечний?
11. Що таке «одоранти» (по відношенню до метану)?
12. Назвіть, приблизно, температуру скраплення метану при атмосферному тиску.
13. Яка в'язкість метану по відношенню до води?
14. Назвіть приблизне значення температури згоряння метану в повітряно-середовищі.
15. Яка речовина із наведених нижче має найбільшу теплоту дисоціації та чому: метан, азот, кисень?
16. Де найбільші (або суттєві) поклади природного газу в Україні?
17. Де знаходяться найбільші у Європі підземні газові сховища?
18. З яких компонентів складається природний газ, що відпускається населенню?
19. Як транспортується природний газ через моря та океани?
20. Що таке «танкер-LNG»?
21. Хто такий побутовий споживач природного газу?
22. Приблизна норма споживання природного газу однією особою на місяць в Україні.

5. ЯДЕРНЕ ПАЛИВО

Неймовірна енергоємність урану-235 як ядерного палива для сучасних водо-водяних реакторів робить його незамінним для підводних човнів з необмеженим районом плавання та високою автономністю.

Особливість ядерного палива полягає у його величезній енергетичній цінності та відсутності потреби в кисні під час використання. Так, 1 кг урану-235 (U-235) еквівалентний спалюванню 2500 т вугілля. Із 1 кг уранового палива в сучасних реакторах виробляється 400 тис. кВт·год електроенергії. Якщо цей уран використовується повторно, то 1 кг може дати 7 млн кВт·год. Розвідані запаси урану достатні щонайменше на 100 років.

5.1. Застосування ядерного палива

Високорозвинуті країни будують атомні електростанції на урані-235. Найбільша частка «атомної» електроенергії належить Франції (понад 70 %). Найбільше атомних авіаносців у США – наразі 11. Найбільша кількість атомних підводних човнів також у США – 67.

Наразі ядерну енергію використовують для виробництва електроенергії, а також у медицині, наукових дослідженнях (зокрема космічних), і, звичайно ж, у сфері озброєння.

Ядерна медицина використовує радіоактивні ізотопи для діагностики та лікування захворювань, зокрема онкологічних. Ядерна енергія застосовується для датування археологічних і палеонтологічних розкопок, для вивчення складу речовин і процесів. Ядерні батареї та двигуни використовуються на космічних кораблях для забезпечення енергії та для руху. Застосовується така енергія також для опріснення морської води в місцях з нестачею питної води. Крім того, ядерні технології використовуються для виявлення забруднення в річках й озерах, у виробництві промислових радіоактивних джерел. Окремо слід розглянути питання застосування ядерної енергії (або ядерної зброї) у військовій сфері. Розробка й накопичення

ядерної зброї – це одне з найсерйозніших застосувань ядерної енергії, що має великий вплив на глобальну безпеку. Проте найрозумніше використання ядерної енергії полягає у виробленні та застосуванні ядерного палива, в першу чергу на електростанціях.

Зараз у світі, й в Україні зокрема, ядерне паливо використовується в основному на атомних електростанціях. На думку фахівців, на таких електростанціях виробляється найдешевша електроенергія.

Атомна електростанція (АЕС) – ядерна установка для виробництва енергії в заданих режимах і умовах застосування, що розташовується в межах передбаченої проєктом території, на якій для досягнення цієї цілі використовується ядерний реактор (реактори) та комплекс необхідних систем, пристроїв, обладнання й споруд з необхідними працівниками (персоналом). АЕС працює за принципом теплового двигуна, що використовує пароводяний цикл Ренкіна (зазвичай на насиченій парі). На рис. 5.1 зображена схема АЕС з водо-водяним ядерним реактором, який з парогенератором та деяким обладнанням знаходиться під біологічним захистом.

Вода насосом 1-го контуру прокачується через ядерний реактор, нагрівається від ядерного палива, далі надходить до парогенератора, охолоджується, віддаючи тепло воді 2-го контуру. Отримана в останньому насичена водяна пара витрачається на турбіну. Механічна енергія від турбіни йде на електрогенератор, від якого електричний струм подається споживачам. Відпрацьована в турбіні волога водяна пара перетворюється у воду в конденсаторі, через який прокачується охолоджувальна вода із градирні, де теплота конденсації віддається навколишньому середовищу. Замість градирні може використовуватися природне чи штучне водоймище.

Зараз у світі працює близько 400 атомних електростанцій. Вони забезпечують майже 10 % електроенергії, яку виробляють на Землі. В Україні АЕС займають провідне місце, виробляючи близько 45 % електроенергії. Найбільше АЕС розташовано у США. На 2021 рік у країні працювали 93 ядерні реактори сумарною потужністю 95,5 ГВт, які виробляли близько 20 % електроенергії в США.

Наразі найбільша у світі АЕС знаходиться в Японії – це Kashiwazaki Kariwa.

Китай – єдина країна, яка не припиняла будівництво АЕС за останнє десятиліття – на відміну від інших країн.

У Китаї функціонують дві великі ядерні енергетичні компанії:

- Китайська національна ядерна корпорація, яка працює переважно на північному сході Китаю;

– Китайська генеральна ядерна енергетична група (раніше відома як China Guangdong Nuclear Power Group), що працює переважно на південному сході Китаю.

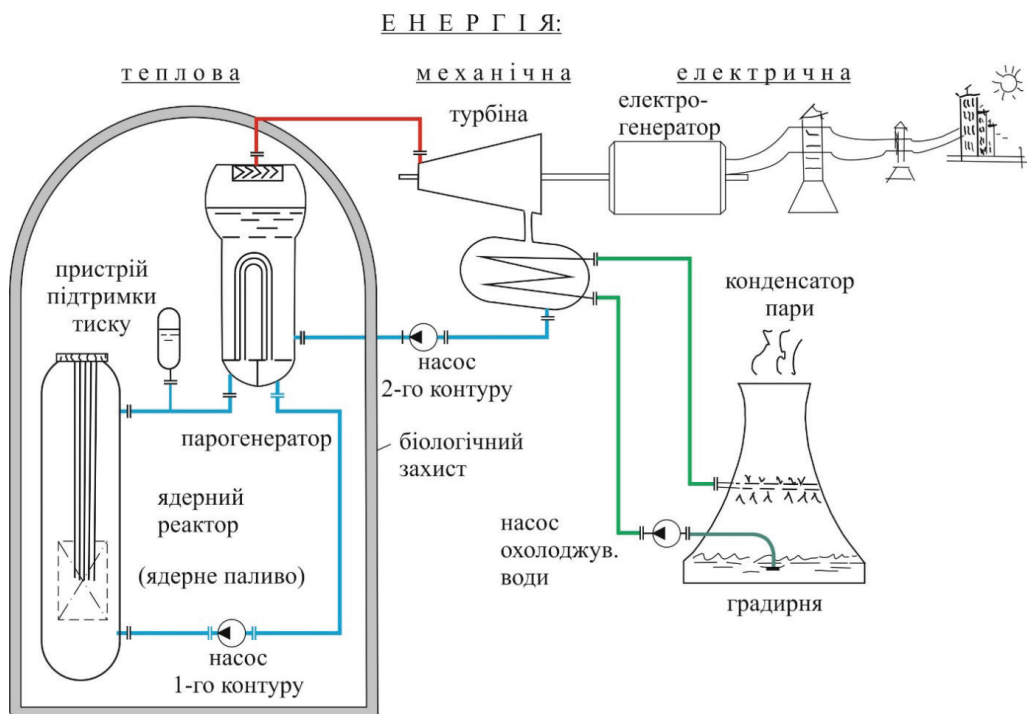


Рис. 5.1. Принципова схема атомної електростанції

Китай планує до 2030 року побудувати 30 ядерних реакторів. До середини XXI століття реактори на швидких нейтронах розглядаються як основна технологія із запланованою потужністю 1400 ГВт до 2100 року. Зараз Китай посідає 3 місце у світі, на яке припадає ~ 10 % світової ядерної енергії, що виробляється. На початок 2023 року в Китаї працювало 55 електростанцій потужністю 57 ГВт; 22 станції в стадії будівництва. Близько 5 % електроенергії в країні забезпечується ядерною енергетикою – альтернативною вугіллю через зростаюче занепокоєння щодо якості повітря та зміни клімату. Сформульована мета: 200 ГВт до 2035 року, що буде досягнуто додатковими 150-ма реакторами. Вдосконалені водо-водяні реактори під тиском стануть основною технологією в найближчому майбутньому.

У Франції атомна енергетика виробляє понад 70 % електроенергії. На середину 2020 р. Франція мала 57 діючих промислових ядерних

реакторів сумарною потужністю 61,4 ГВт. За обсягом виробництва електроенергії на АЕС Франція посідає друге місце у світі, а за часткою атомної енергії – перше. Крім того, країна є найбільшим світовим експортером електроенергії. Вона володіє технологіями по виробництву реакторів та утилізації відпрацьованого ядерного палива. Виробництво електроенергії перевищує власні потреби на 20 %. Надлишок йде на експорт. Головними покупцями є:

- Італія (найбільший імпорт електроенергії в Європі);
- Великобританія;
- Швейцарія;
- Іспанія.

Можливо, найближчим часом до них приєднається Німеччина, яка свого часу взяла курс на ліквідацію власної атомної енергетики. Як і інші країни, Франція надала перевагу водо-водяним атомним реакторам, хоча перші вісім її реакторів були газоохолоджувального типу.

Усі діючі реактори Франції поділяються на три типи:

- 2 контури і три петлі, потужність 900 МВт (34 реактори);
- 2 контури і чотири петлі, потужність 1300 МВт, тип Р4 (20 реакторів);
- 2 контури і чотири петлі, потужність 1450 МВт, тип N4 (4 реактори).

Франція імпортує природний уран. За останні 10 років це склало 88 200 тонн. Найбільшими постачальниками стали Казахстан (27 %), Нігер (20 %) та Узбекистан (19 %), а решта надійшла з інших країн. Збагачення урану країна здійснює за власною технологією. Франція віддає перевагу ядерній енергетиці тому, що в країні практично немає нафти й газу, а власні вугільні ресурси майже вичерпані.

Атомна енергетика України бере свій початок з 1977 року, коли було введено в експлуатацію перший енергоблок Чорнобильської АЕС.

В Україні працює декілька атомних електростанцій. Зокрема, Південноукраїнська атомна електростанція (ПУАЕС), до складу якої входять три енергоблоки ВВЕР-1000, що були введені в експлуатацію в 1982, 1985 і 1989 роках, розташована у верхів'ях р. Південний Буг. Кожний енергоблок має номінальну електричну потужність 1000 МВт. Щорічне виробництво електроенергії на ПУАЕС перевищує 17 млрд кВт·год. Розпочате на станції будівництво 4-го блока на даний час законсервовано. Україна перевела свої атомні енергоблоки на ядерне паливо американського виробництва Westinghouse.

Іншою сферою використання ядерного палива є військові й цивільні кораблі. Це підводні човни, авіаносці та криголами. Застосування на транспортних суднах носило експериментальний характер (рудовоз «Отто

Ган», ліхтеровоз «Олексій Косигін» та ін.); воно обмежується відсутністю відповідної портової інфраструктури. Загалом на сьогодні ядерне паливо стосовно суден доречне там, де потрібні величезні потужності, значний радіус дії (без дозаправки паливом) і необмежена автономність плавання. Для океанських субмарин ядерному паливу немає альтернативи.

На рис. 5.2 зображено продольний переріз (по діаметральній площині) судна з ядерною енергетичною установкою (ЯЕУ). Як виходить з рисунку, теплова енергія E виділяється при розпаді урану-235. У цьому випадку (див. праворуч, зверху) утворено два нові елементи (ізотопи ксенона Xe-138 і стронція Sr-95), ядра яких мають відповідно 138 і 95 нуклонів, та з'явилося 2 вільних нейтрони. Ядро урану-235 містить 92 протони та 143 нейтрони; загальна кількість нуклонів: $143 + 92 = 235$.

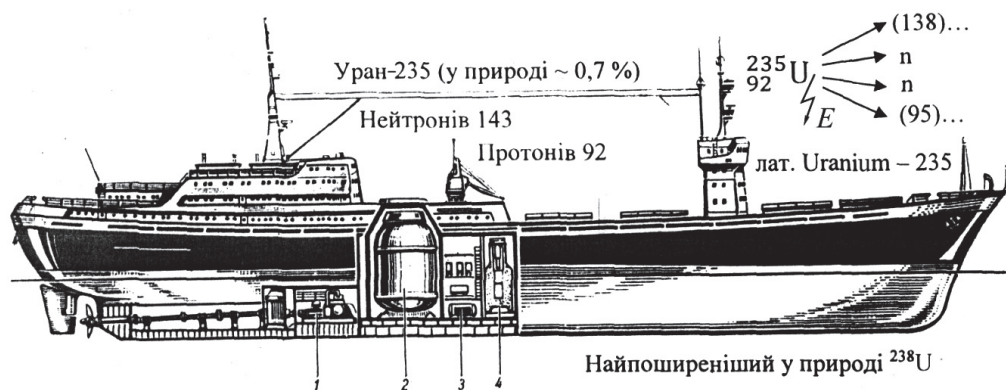


Рис. 5.2. Цивільне судно з атомною ядерною енергетичною установкою:

- 1 – машинне відділення; 2 – контейнер з реактором;
3 – відсік допоміжних механізмів; 4 – сховище відпрацьованих ТВЕЛів

Водяна пара, утворена завдяки теплоті від ядерного реактора, надходить до турбіни, яка через редуктор і валопровід обертає гребний гвинт.

Ядерний реактор з первинним біологічним захистом має значні розміри й вагу. Його розташовано ближче до середини судна. Чергове перезавантаження реактора ядерним паливом здійснюється через декілька років. Відпрацьовані елементи, в яких внаслідок поділу урану-235 відбувалося виділення теплоти, розміщено тимчасово у спеціальному сховищі в межах вторинного біологічного захисту.

Застосування на авіаносцях ядерної силової установки забезпечило високий «воєнний» рівень, небачений раніше на подібних судах. Це завдяки необмеженій автономності корабля.

Найбільшого успіху у цьому напрямку досягли США. Високі тактико-технічні параметри притаманні серійним авіаносцям з ядерною силовою установкою типу класу «Німіц» (англ. Nimitz – class aircraft carrier).

Основні характеристики цих кораблів:

- водотоннажність 98425 т;
 - довжина 332,8 м;
 - ширина 76,8 м;
 - осадка 11,3 м;
 - «двигуни» 2 ядерних реактори; Westinghouse A4W, 4 турбіни, 191000 кВт;
 - швидкість ходу 31,5 вуз;
 - екіпаж 3200 осіб + авіакрило 2450 осіб;
 - авіаційна група 85–90 літаків і гелікоптерів;
- час експлуатації реакторів без заміни енергоносіїв – близько 20 років.

Перший атомний багатоцільовий авіаносець класу «Німіц» було закладено 22 червня 1968 р. Будівництво тривало чотири роки. Було побудовано 10 суден. Ця серія стала найбільшою в післявоєнний період. Вартість корабля – 2,3 млрд \$, без вартості авіакрила (за цінами 1980 р.).

Наразі в розпорядженні США є 11 великих атомних авіаносців, кожний з яких несе близько 80 винищувачів. Це найбільші у світі авіаносці, загальна площа палуби яких значно перевищує сумарну площу аналогічних кораблів інших країн.

Найпотужніший авіаносець у світі – це USS Gerald R. Ford. Оскільки це найновіший корабель у складі флоту США, він є також найсучаснішим серед авіаносців класу Ford. Побудова таких серійних кораблів ведеться з 2009 р.

Характеристики новітнього суперавіаносця ВМС США «Джеральд Р. Форд» (введений в експлуатацію 31.05.2012 р.):

- водотоннажність 112000 т;
- довжина 337 м;
- ширина 78 м;
- висота ~ 76 м;
- «двигуни» 2 ядерних реактори Bechtel A1B по 700 МВт;
- гвинти 4 шт.;
- швидкість ходу 30 вуз;
- екіпаж 4660 осіб.

Діючий авіаносець ВМС Франції – «Шарль де Голь» (фр. Charles de Gaulle, R91); перший французький надводний корабель з атомною силовою установкою. Введений в експлуатацію у вересні 2000 року. Основні його характеристики:

– водотоннажність	42000 т;
– довжина	261 м;
– ширина	64 м;
– висота	75 м;
– «двигуни»	2 водо-водяних атомних реактори;
– потужність	56000 кВт;
– швидкість ходу	27 вуз;
– екіпаж	1200 осіб команда + 600 осіб авіагрупа + 100 осіб командування.

Атомні авіаносці мають лише США та Франція. Китай наразі приступив до побудови атомного авіаносця.

Крім авіаносців ядерними силовими установками оснащують підводні човни. На цей час у США налічується 67 підводних човнів; ще п'ять держав володіють атомними підводними човнами:

Росія	31 од.;
Китай	12 од.;
Велика Британія	10 од.;
Франція	10 од.;
Індія	1 од.

Австралія збирається стати першою у світі неядерною країною з атомними підводними човнами. Вона планує придбати у США до п'яти субмарин класу «Вірджинія». Перші три будуть поставлені на початку 2030-х років. Підводні човни не матимуть ядерної зброї, але матимуть атомну силову установку. Таким чином, Австралія стане лише сьомою країною з атомними підводними човнами.

Атомні реактори підводних човнів дещо відрізняються від реакторів атомних електростанцій. Так, наприклад, на радянських підводних човнах розміщували водо-водяні реактори на теплових нейтронах, в яких використовувалась високозбагачена по урану-235 (21 %) діоксид урану. Їх потужність лежала в межах 70...90 МВт.

Як підсумок цього підрозділу зазначимо, що ядерне паливо – як низькозбагачене (до 5 %), так і паливо підвищеної збагаченості (HALEU, до 20 %) – застосовується у дедалі більших масштабах. Основні його споживачі:

- атомні електростанції;
- військові кораблі (авіаносці та підводні човни).

5.2. Склад і структура ядерного палива

Сучасне ядерне паливо, що використовується з цивільною метою, – це суміш ізотопів U-238 і U-235 у керамічних оксидах урану у вигляді невеликих пігулок.

Існує лише декілька хімічних елементів*, у яких можливий поділ ядер за ланцюговим механізмом і які можуть слугувати ядерним паливом. Їхні атоми повинні мати відносно великі та нестабільні ядра. Це елементи з великою кількістю нейтронів і протонів в ядрі, що робить їх нестабільними. Такі ядра можуть розпадатися, виділяючи енергію під час поділу. Ці елементи зазвичай мають високу атомну масу і знаходяться в нижній частині періодичної таблиці, в групі актинідів. Наприклад, плутоній (Pu), нептуній (Np).

Одним з найбільш застосованих елементів на атомних електростанціях і кораблях є уран, а саме його ізотоп-235.

Основою ядерного палива, що використовується в цивільних цілях, є суміш ізотопів U-238 і U-235, яку одержують шляхом збагачення природного урану-238. Ядерне паливо являє собою хімічну сполуку урану з іншими елементами, наприклад, діоксид урану UO_2 . Це неорганічна бінарна хімічна сполука, речовина темно-коричневого, майже чорного, кольору. Його щільність $10,2 \text{ г/см}^3$, температура плавлення $\sim 2800^\circ\text{C}$; розчиняється у кислотах, особливо в азотній. При нагріванні у повітрі перетворюється в триоксид UO_3 .

Конструкційною основою ядерного палива в реакторі є тепловидільний елемент (ТВЕЛ), що складається, як правило, з оксиду урану й оболонки, яка ізолює паливний матеріал від охолоджувача (зазвичай ретельно очищеної води) і захищає його від корозій. ТВЕЛ збираються

* Тут і далі у цьому розділі під елементом мається на увазі хімічна речовина, кожний атом якої містить одне й те ж саме число протонів.

в тепловидільні збірки (ТВЗ), які при завантаженні реактора вводяться в його активну зону.

Виробництво діоксиду урану є ключовим процесом у ядерному паливному циклі. Він виробляється з різних сполук урану, таких як уранілінтрат, аміак-уранат, або оксид урану VI – UO_3 , шляхом відновлення воднем до UO_2 при температурі близько 600°C . Виробництво діоксиду урану складається з наступних етапів.

1. *Збагачення урану.* На першому етапі натуральний уран збагачують, тобто підвищують вміст ізотопу U-235 (перетворивши при цьому природні сполуки урану – уранові руди – в газоподібний гексафторид UF_6 , див. підрозд. 5.6).

2. *Перетворення UF_6 в UO_2 .* Збагачена по урану-235 сполука UF_6 (див. підрозд. 5.6) перетворюється на UO_2 за допомогою різних хімічних реакцій, таких як реакція з водяною парою або з аміаком.

3. *Формування паливних гранул.* Отриманий порошок UO_2 перетворюється на гранули, які потім випалюють у високотемпературній печі для одержання міцних керамічних гранул.

4. *Виготовлення ТВЕЛів.* Паливні керамічні гранули укладаються в корозійно-стійкі трубки, які потім герметично закриваються (див. підрозд. 5.7).

Вони вставляються потім одна за одною в довгі металеві трубки, які складаються разом, утворюючи згадані вище ТВЗ. Одержаний таким чином діоксид урану і є паливом для ядерних реакторів. Це джерело теплової енергії для сучасних ядерних реакторів.

5.3. Уран і ядерні реакції

У природному урані домінує ізопоп уран-238. Якщо його збагатити ізопопом уран-235 до 3...5 %, він стає паливом для енергетичних ядерних реакторів, де здійснюється керована ядерна реакція з виділенням так необхідної енергії.

Уран (лат. Uranium) – радіоактивний хімічний елемент III групи періодичної системи хімічних елементів. Природний уран складається із суміші трьох ізопопів: U-238 (99,281 %), U-235 (0,3712 %) та U-234 (0,007 %).

Уран у 1789 р. відкрив німецький хімік М.Г. Клаптер. У металевому стані уран у 1841 р. отримав французький хімік Е. Пеліго. З 1942 року, після відкриття у 1939 році явища поділу ядер, уран став основним ядерним паливом.

Уран за кольором дуже схожий на сталь, легко піддається обробці. Щільність урану при 25 °С становить 19 г/см³; температура плавлення і кипіння – відповідно 1132 і 3818 °С; теплопровідність – 28 Вт/(м·К); питома теплоємність при 25 °С – 27,67 кДж/(кг·К). Ядра урану-235 діляться спонтанно, а також за умови захоплення повільних (теплових) нейтронів і значно рідше – при захопленні швидких. Ядра урану-238 діляться при захопленні тільки швидких нейтронів з енергією не менше 1 МеВ. При захопленні повільних нейтронів уран-238 перетворюється на плутоній-239.

На повітрі уран повільно окиснюється з утворенням на поверхні плівки діоксиду UO₂. Він повільно взаємодіє з киплячою водою з утворенням оксиду UO₂ і водню H₂; розчиняється в соляній та азотній кислотах. Уран і його сполуки радіаційно і хімічно токсичні.

Уран одержують із уранових руд, які важко піддаються збагаченню.

Вельми важливим процесом у технології урану є збагачення його ізотопом U-235, вище природного вмісту в рудах, або виділення цього ізотопу у чистому вигляді, оскільки саме U-235 – основне ядерне паливо. Це здійснюється методом газової термодифузії, відцентровими й іншими методами, основаними на різницях мас U-238 і U-235.

Для використання ядерного палива треба здійснити ядерну реакцію, а для органічного палива – хімічну. При хімічних реакціях молекули, що взаємодіють, обмінюються атомами, а при ядерних ядра обмінюються нуклонами. Вперше ядерну реакцію спостерігав британський фізик Ернест Резерфорд, бомбардуючи у 1917 році α -частинками ядра атомів азоту.

Згідно з домінуючою гіпотезою, центр атома (чи ядро), заряджений позитивно, а електрони, що обертаються навколо цього ядра, – негативно. Ядро й електрони притягаються один до одного з силою, яка урівноважується відцентровою силою орбітального руху електронів. Ядра атомів складаються з нуклонів; частина з них – це протони, які заряджені позитивно, а решта – нейтрони, які не мають заряду, тобто нейтральні.

Ядерний поділ (ядерну реакцію) важких елементів у грудні 1938 року відкрили хіміки Отто Ган і Фріц Штрассеман та фізики Ліза Мейтнер й Отто Роберт Фріш. Поділ важких ядер слугує джерелом енергії в ядерних реакторах і атомних бомбах. У реакторах використовується паливо на основі урану-235, внаслідок поділу якого виділяється енергія у вигляді кінетичної, що майже миттєво перетворюється в теплоту і передається теплоносію. Отже, поділ важких ядер – екзотермічний процес, у результаті якого виділяється величезна кількість кінетичної енергії продуктів реакції, включаючи випромінювання.

Найбільше енергії (81 %) передається теплоносію при загальмуванні уламків поділу, що супроводжується підвищенням його температури. У табл. 5.1 наведені енергії та її частки продуктів поділу урану-235.

Таблиця 5.1 – Розподіл енергії поділу ядра урану-235 між різними продуктами ядерної реакції (в MeV)

1. Кінетична енергія уламків поділу	162	81 %
2. Кількість енергії нейтронів поділу	5	2,5 %
3. Енергія γ -випромінювання, яке супроводжує захоплення нейтронів	10	5 %
4. Енергія γ -випромінювання продуктів поділу	6	3 %
5. Енергія β -випромінювання продуктів поділу	5	2,5 %
6. Енергія, яка виноситься нейтрино	11	5,5 %
Повна енергія E	~200	100 %

Оскільки енергія нейтрино виноситься безповоротно, то доступно для використання приблизно 188 MeV.

Схематично ядерну реакцію зображено на рис. 5.3. Тут поділ ядра урану-235 на два уламки відбувається під дією теплового нейтрона.

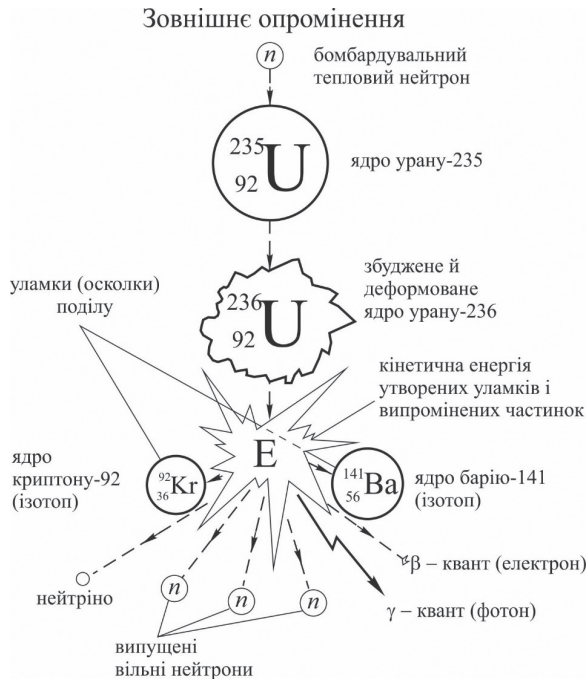


Рис. 5.3. Ядерна реакція поділу урану-235

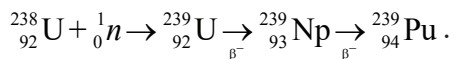
У кожному акті такої реакції із цих уламків вилітає два чи три, як правило, швидкі нейтрони, що при наявності сповільнювача цих нейтронів забезпечує самопідтримувальний процес поділу. Він протікає з високою швидкістю і, як зазначалось вище, з виділенням енергії E . Деяка частка нейтронів вилітає з запізненням.

Поглинаючи тепловий нейтрон, ядро урану-235 з високою ймовірністю перетворюється в збуджене, деформоване і нестійке ядро урану-236, яке відразу розпадається на два осколки – на два нові менші ядра будь-яких елементів. Для таких двох нових елементів сума порядкових номерів (зарядів) відповідає обов'язково порядковому номеру урану. Наприклад (згідно з рис. 5.3), це ядра хімічних елементів криптону Kr і барію Ba. Крім того, можуть бути випущені γ -кванти, α - і β -частинки. Загалом, ядерні реакції урану-235 завдяки γ -квантам, α - і β -частинкам супроводжуються жорсткими відповідними випромінюваннями та потоком, як правило, швидких нейтронів.

При кожному поділі ядра випускається від 1 до 8 нейтронів, частіше всього 2 чи 3. Вважається, що їх кількість в середньому становить 2,4. Уламки і продукти їх радіоактивного розпаду зазвичай називають продуктами поділу. Поява декількох випущених вільних нейтронів при поділі ядра дозволяє одержувати ланцюгову ядерну реакцію. Це така послідовність одиничних ядерних реакцій, коли кожна з яких викликана частинкою, що є продуктом реакції на попередньому кроці послідовності. На рис. 5.4 зображена ланцюгова реакція поділу ядер урану-235 тепловими (повільними) нейтронами, які стають такими внаслідок руху в середовищі сповільнювача, стикаючись з його ядрами. Справа в тому, що швидкі нейтрони майже завжди відштовхуються від ядер урану-235, чи проходять крізь них не затримуючись. Теплові ж нейтрони поглинаються з високою ймовірністю цими ядрами, утворюючи збуджений уран-236.

Поділ ядер урану-235 дає уламки, які являють собою ядра різноманітних нових хімічних елементів ($A_1, A_2, B_1, B_2, C_1, \dots, L_2$; див. рис. 5.4.) – теоретично від водню-1 (^1_1H) до протактинію-231 ($^{231}_{91}\text{Pa}$). Проте уламки з малою та великою кількістю нуклонів у ядрі малої ймовірності. Значна ж частота появи притаманна таким елементам, кількість нуклонів у ядрах яких лежить у межах від 45 до 178, тобто приблизно від скандію-45 ($^{45}_{21}\text{Sc}$) до гафнію-178 ($^{178}_{72}\text{Hf}$). Значна кількість нових елементів мають нестабільні ядра, тобто вони радіоактивні з різними періодами напіврозпаду.

«Чистого» урану-235, як правило, не існує; зазвичай це суміш з ураном-238. Ядро останнього, поглинаючи з певною ймовірністю нейтрон, спонукає ланцюжок радіоактивних перетворень:



Нестабільне ядро урану-239 випускає електрон, перетворюючись на ядро непунію-239, яке в свою чергу також випускає електрон і з'являється ядро з зарядом 94, тобто утворюється трансурановий елемент плутоній-239, який відноситься до вторинного ядерного палива. Вважається, що ядерний нейтрон може перетворюватися в протон, при цьому вилітає електрон і заряд ядра збільшується на одиницю. Тут відбувається β^- -розпад. Ядерний протон, у свою чергу, може стати нейтроном, а позитивний заряд виноситься разом з позитроном. Заряд ядра стане на одиницю менше. Тут ми маємо справу з β^+ -розпадом.

Для того, щоб зображена на рис. 5.4 ланцюгова реакція відбувалася, потрібен сповільнювач нейтронів – речовина, яка відбиратиме енергію у швидких нейтронів і тим самим перетворюватиме їх у теплові.

У кожного нейтрона, що вилітає при поділі урану-235 з великою швидкістю, енергія в середньому 2 МеВ; це швидкий нейтрон. Теплові (повільні) нейтрони мають енергію 0,025 еВ і їх швидкість близька до швидкості руху атомів. При русі в середовищі сповільнювача швидкий нейтрон, стикаючись з його ядрами, перетворюється у тепловий. Як сповільнювач використовують речовини з малою атомною масою, тобто з легкими атомними ядрами. Це, в першу чергу, очищена вода, берилій та реакторний графіт.

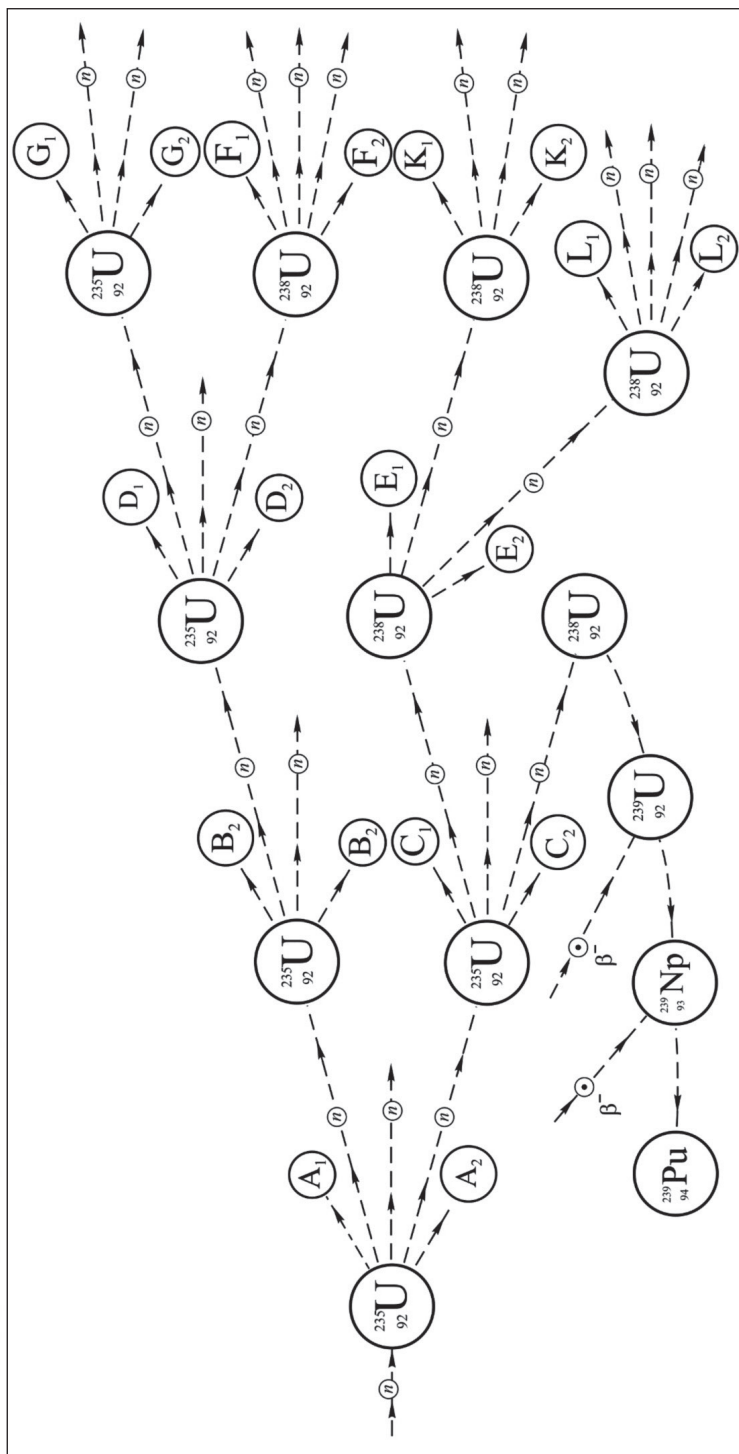
Якщо забезпечувати сталу у часі кількість поділу урану-235, то теплова потужність усіх ядерних реакцій буде стабільною. Це досягається використанням речовини, яка здатна поглинати надлишок нейтронів. І ми маємо справу з ланцюговою керованою ядерною реакцією. Як поглинач із великим перерізом (ймовірністю) поглинання нейтронів використовують, наприклад, бор (${}_{5}^{10}\text{B}$) в складі борної кислоти.

5.4. Водно-водяний ядерний реактор

Пристрій, у якому відбувається сповільнення водою швидких нейтронів до теплових, протікає керована ланцюгова реакція поділу ядер урану-235 та відводиться теплота тією ж водою (тобто вода і сповільнювач, і теплоносіє), називається водо-водяним ядерним реактором.

Для використання ядерного палива необхідний пристрій, який називається ядерний (атомний) реактор (ЯР). У ньому здійснюється

Середовище сповільнювача – вода (H₂O: гідроген ^1_1H , оксиген $^{16}_8\text{O}$), або графіт (карбон $^{12}_6\text{C}$)



A, B, C, D, E, F, G, K, L – уламки поділу U-235 Pu – плутоній Np – нептуній

Рис. 5.4. Ланцюгова ядерна реакція урану-235

самопідтримна керована ланцюгова ядерна реакція ядер атомів важких елементів, яка супроводжується виділенням енергії. Перший ЯР був побудований у грудні 1942 року в США під керівництвом Е. Фермі. На 1978 рік у світі вже працювало близько тисячі ЯР різних типів. Складовими частинами будь-якого ЯР є активна зона з ядерним паливом (зазвичай оточена відбивачем нейтронів), теплоносієм, система керування ланцюговою реакцією, радіаційний захист, система дистанційного керування і, для ЯР на теплових нейтронах – сповільнювач. Щоб реактор міг працювати, розміри його активної зони повинні перевищувати певну критичну величину, інакше ланцюгова реакція не розв'ється, оскільки більша частина нейтронів, що вилітають при поділі ядер, покине межі активної зони і втрачатиметься, не визвавши поділ. Для зменшення втрати слугує відбивач.

У промислових і корабельних ЯР застосовується уран-235. Активна зона, крім збагаченого урану, містить обов'язково сповільнювач нейтронів; зазвичай це вода, яка, омиваючи ТВЕЛі, відводить від них теплоту – наслідок ядерної реакції. Таким чином, вода – це теплоносієм і сповільнювач і ЯР називається водо-водяним. Відбивач потрібен, щоб якомога більше електронів залишалось у реакторі; матеріал відбивача, наприклад, нержавіюча сталь. Потужність ЯР керується стрижнями, які містять речовину, що активно поглинає нейтрони, наприклад берилій чи бор. Занурюючи в активну зону стрижні, теплову потужність ЯР зменшують, витягуючи – збільшують. Для таких стрижнів роблять отвори, що пронизують активну зону.

Після вигорання ядерного палива (зменшення кількості U-235), як правило, через декілька років, відпрацьовані ТВЕЛі виймають із реактора, а на їх місце встановлюють нові. ТВЕЛі безпечні до завантаження в реактор, оскільки природня радіоактивність урану незначна. У процесі роботи, завдяки накопиченню уламків поділу урану, які є джерелом потужного γ -випромінювання, у ТВЕЛів з'являється дуже висока радіоактивність.

Для керування ЯР важливо те, що частина нейтронів при поділі ядер вилітає із уламків з запізненням. Частка запізнених нейтронів становить 0,2...0,7 %. У табл. 5.2 наведені дані щодо кількості вилетілих нейтронів при поділі тепловими нейтронами 1000 ядер первинного (U-235) і вторинного (Pu-239) палива.

Після зупинки ЯР у паливі продовжується виділенні енергії: спочатку переважно за рахунок поділу запізненими нейтронами, а згодом (через 1–2 хв) – за рахунок поділу запізненими нейтронами трансуранових елементів, а потім (через 1–2 хв) головним чином за рахунок β - і γ -випромінювання. Якщо до зупинки ЯР працював достатньо довго,

то через 2 хв після зупинки виділення енергії (у частках виділення до зупинки) становить 3 %, через 1 год – 1 %, через добу – 0,4 %, через рік – 0,05 %.

Таблиця 5.2 – Кількість нейтронів при поділі 1000 ядер

Хімічний елемент, ядро якого ділиться	Уран-235	Плутоній-239
Середня кількість нейтронів, що вилетіли:		
миттєвих	2416	2862
запізнілих	16	6
Частка запізнених нейтронів, %	0,68	0,22

Ядерний водо-водяний реактор має відносно нескладну будову. Його конструктивна схема зображена на рис. 5.5. Усередині міцного корпусу розміщені збірки ТВЕЛів, які з іншими пристроями утворюють активну зону і через які циркулює охолоджувальна вода, виконуючи роль

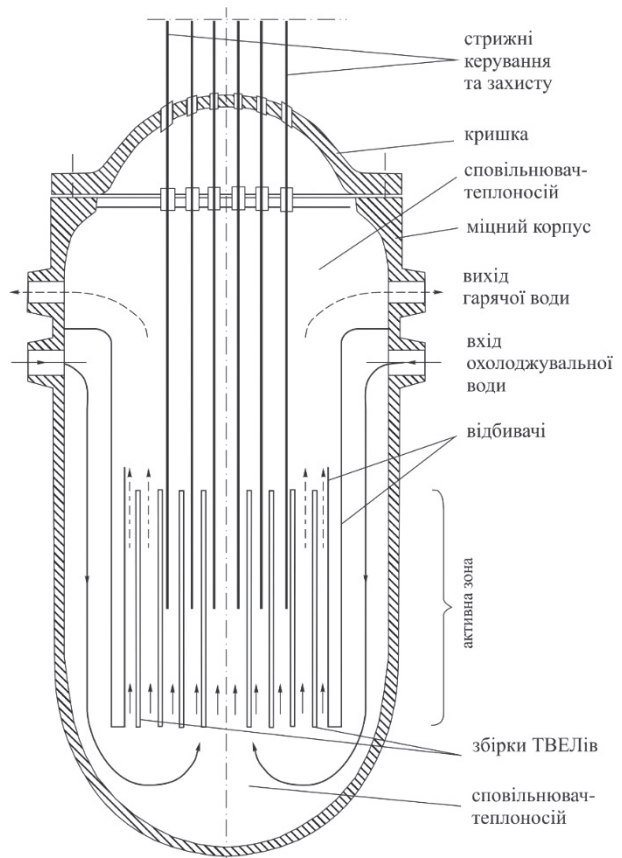


Рис. 5.5. Принципова конструктивна схема водо-водяного ядерного реактора під тиском

і сповільнювача нейтронів, і теплоносія виділеної у ТВЕЛАх енергії. Щоб вода не кипіла і тим самим її густина була однаковою по всьому реактору (що забезпечує сталий електронний потік і рівномірне вигорання ядерного палива), всередині корпусу панує високий тиск – ~ 16 МПа (160 бар).

Вигорання ядерного палива характеризується сумарною енергією, що виділяється у реакторі на 1 тону палива. У реакторах на низькозбагаченому урані (2...3 % U-235) ця енергія становить 20...30 ГВт·добу/т. Вигорання 1 ГВт·добу/т відповідає 0,1 % ядерного палива.

Вигоріле паливо заміняють відразу в усій активній зоні, або поступово, залишаючи в роботі ТВЕЛі різного «віку».

Кампанія ядерного реактора на теплових нейтронах, тобто період між перевантаженням палива, сягає 10 років і більше, а максимальний обґрунтований строк його служби не перевищує 60 років.

На рис. 5.6 зображено загальний вигляд водо-водяного реактора з указаними габаритними розмірами $\sim 19,1 \times 4,5$ м.

5.5. Природний уран, його розповсюдження

Уранові руди знаходяться у кислих породах земної кори. Багатими

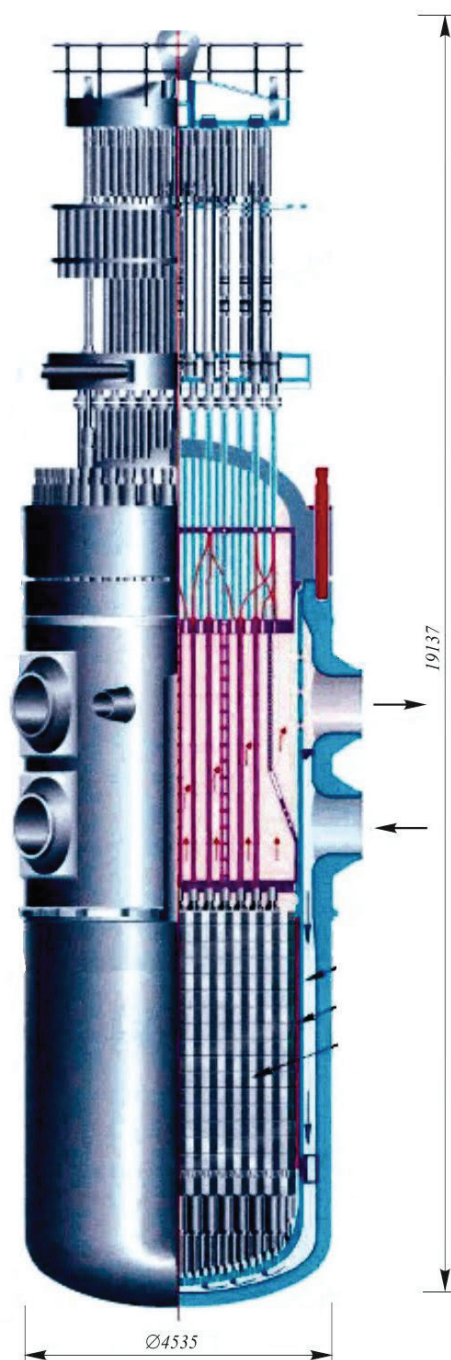


Рис. 5.6. Водо-водяний енергетичний реактор ВВЕР-1000

вважаються руди з вмістом урану понад 1 %, а бідними – менше 0,1 %. Найбільші поклади урану знаходяться в Австралії та Казахстані.

Уран у природі у чистому вигляді не зустрічається – він виступає компонентом руди і мінералів. Основна маса урану знаходиться у кислих породах з високим вмістом кремнію. Уран приблизно в 100 разів більш поширений, ніж срібло. Він характерний для гранітного шару та осадової оболонки земної кори. Зустрічається у природі в низьких концентраціях у ґрунті, гірських породах і воді та добувається в промислових масштабах із ураномістких мінералів. Уран енергійно мігрує в холодних і гарячих, нейтральних і лужних водах у формі простих комплексних іонів.

Відомо близько 100 мінералів урану; промислове значення мають 12 із них. У ході геологічної історії вміст урану в земній корі зменшився за рахунок радіоактивного розпаду. З цим процесом пов'язане накопичення в корі атомів свинцю (Pb) і гелію (He). Радіоактивний розпад урану відіграє важливу роль в енергетиці земної кори, який є суттєвим джерелом глибинного тепла.

Уран одержують із уранових руд. Це природні мінеральні утворення, що містять уран і його сполуки в концентраціях, при яких їх промислове використання можливе й економічно доцільне. Найбільше промислове значення мають оксиди урану – ураніт (UO_2) і його різновид (настуран й уранова чернь). Ураніт зазвичай утворює чорні, сірі або коричневі кристали, які помірно тверді та, як правило, непрозорі. За вмістом урану виділяють п'ять сортів руд: від дуже багатих (понад 1 % урану) до бідних (менше 0,1 %).

Найбільші поклади урану, з урахуванням резервних родовищ, мають Австралія й Казахстан. Запаси цих країн оцінюють у 6,14 млн тонн, із яких 28 % припадає на Австралію, 15 % – на Казахстан.

5.6. Видобуток і збагачення урану

Найкращим методом видобутку вважається підземне вилуговування урану, а найкращим пристроєм для збагачення – газова центрифуга типу Цінне.

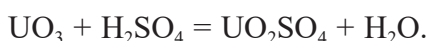
Видобуток урану відбувається в декількох країнах світу. Наприклад, у 2017 році було видобуто понад 59 тис. тонн урану. Міжнародними виробниками видобутку були Канада, Австралія, Намібія, Нігерія (разом

~ 45 %) та інші країни. Світовим лідером з видобутку урану є Казахстан, частка якого у світовому видобутку становить близько 42 %.

Метод видобутку «Підземне вилужування урану» (ПВУ) застосовують, коли шар урановмісної руди відділений зверху і знизу водостійкими пластами, наприклад, товстими шарами глини. Пласти запобігають проникненню підземної води до руди, яка залягає зазвичай на значній глибині – понад 400 м. При бурінні свердловини, за необхідності, її герметизують бетонуванням. Створюється цементне кільце висотою від 70 до 100 м, хоча деякі свердловини бетонуються на всю висоту. У свердловини заводяться товсті труби, через які нагнітається слабкий розчин, наприклад, сірчаної кислоти (H_2SO_4 , концентрація 7 г/л).

Кислота, досягнувши рудного шару, починає вимивати, скажімо, оксид урану UO_3 , і через труби відкачувальних свердловин виноситься продуктивний ураномісткий розчин сульфату урану UO_2SO_4 на поверхню.

При вимиванні протікає така реакція:



Найбільш радіоактивний елемент радій-226 залишається у надрах землі. Саме тому такий спосіб видобутку урану вважається найбезпечнішим у світі, і ПВУ є найпоширенішим методом видобутку урану.

Видобуток урану в Казахстані здійснюють виключно методом підземного свердловинного вилуговування, який є не лише екологічно найбезпечнішим, а й найбільш економічно вигідним. Зараз значна частка урану, видобутого в Казахстані, експортується на світовий ринок, насамперед у Китай, а також у Францію, Канаду та ін.

Станом на 2018 рік уран видобували 20 країн з-поміж 170 членів МАГАТЕ (Міжнародне агентство по атомній енергетиці; англ. IAEA – International Atomic Energy Agency). Лідерами з видобутку урану уже тривалий час залишаються Казахстан та Австралія. Вони добували близько двох третин урану у світі. У 2022 році найбільша частка добутого урану прийшла з Казахстану (21 227 метричних тонн, 43 % світових поставок). За ним ідуть Канада (15 %) і Намібія (11 %). Зауважимо, що Казахстан тривалий час збагаченням урану не займався. Він притримувався прозорої політики відносно атомної енергетики і прагнув до створення системи ядерної безпеки. Однак протягом останнього часу обставини змінилися. На цей час збудований у Казахстані (у м. Усть-Каменогорськ) казахстано-китайський завод «Ульба-ТВС» вийшов на проєктну потужність – 200 т низькозбагаченого урану у вигляді тепловидільних збірок, які постачаються на атомні електростанції Китаю.

Хоча в Україні наявні значні запаси уранової руди і видобувається оксид урану, вона не має можливості виробляти ядерне паливо самостійно. На сьогодні в Україні нарахується 17 уранових родовищ, запаси яких становлять понад 114 тис. тонн. Вона посідає перше місце в Європі за цими запасами й одинадцяте в світі. Уранових спецдозволів в Україні чотири. Всі вони державні, належать державному підприємству «Східний гірничо-збагачувальний комбінат», яким управляє Міністерство енергетики. Цей комбінат – єдине в Україні підприємство (м. Жовті Води, Дніпропетровська обл.) з видобутку і переробки уранової руди, яке здатне повністю забезпечити потреби атомної енергетики країни у природному урані.

Як зазначено у підрозд. 5.3, природний уран складається в основному з ізоотопів U-238 (99,281 %). Для того щоб він став паливом, до нього треба додати ізоотопи U-235, щонайменше до 3...5 %, тобто збагатити його. За такої концентрації паливо стає придатним для водо-водяних ядерних реакторів під тиском.

Збагачення урану – це технологічний процес збільшення частки ізоотопу-235 у природному урані. В результаті розрізняють природний уран і збагачений (штучний) уран. Загалом, частка збагачення може лежати в межах 2...85 %. Якщо вона не перевищує 20 % – це низькозбагачений уран (англ. Low enriched uranium, LEU), а якщо вона в межах 20...85 % – це високозбагачений уран (англ. Highly enriched uranium, HEU). Для промислових реакторів (на теплових нейтронах) ця частка становить близько 5 %, що ілюструється на рис. 5.7.

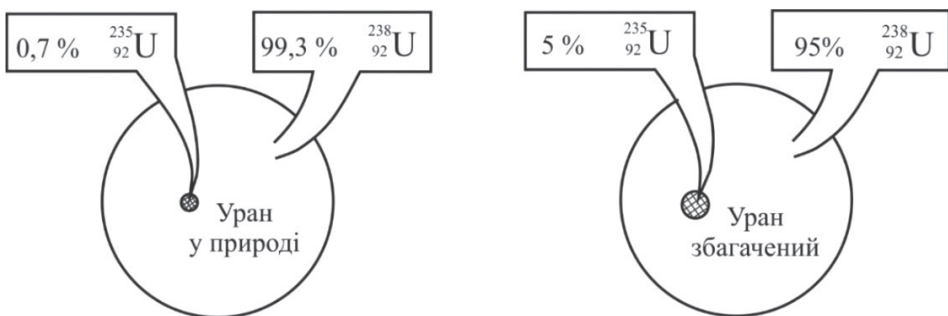


Рис. 5.7. Природний і низькозбагачений (штучний) уран

Уранове паливо одержують переробкою уранових руд. Вони є природними мінеральними утвореннями, що містять уран і його сполуки. Сам по собі уран слаборадіоактивний. При його видобутку та переробці

в атмосферу виділяється радон – високорадіоактивний газ, який становить основну небезпеку для здоров'я працівників видобувних підприємств.

Видобуток може проводитися різними методами. Як відмічалось вище, найбезпечнішим є гідравлічний, коли працівники гірничодобувної компанії по трубах вводять в руду лужні розчини, наприклад розчин на основі бікарбонату натрію, або, альтернативно, кислотні розчини. Завдяки цьому уран під землею відділяється від руди, а потім одержаний розчин викачується на поверхню.

Гідрометалургійна переробка полягає в подрібненні, вилуговуванні, сорбційному чи екстракційному вилученні урану з одержанням закис-і-окисі урану (U_3O_8), диуранату натрію ($Na_2U_2O_7$) або диуранату амонію ($(NH_4)_2U_2O_7$). Далі переводять уран із оксиду в гексафторид UF_6 , який у газоподібному стан використовується для збагачення урану по ізотопу-235.

Гексафторид урану (інша назва – шестифтористий уран) – безкольорова або біла речовина. Дуже отруйна, надзвичайно їдка, роз'їдає будь-яку органіку з утворенням хімічних опіків. При температурі понад $50^\circ C$ і тиску в 1 бар UF_6 перетворюється у газоподібну, дуже хімічно активну та шкідливу для фауни і людини речовину. Вона виробляється хімічним шляхом, наприклад, з'єднанням оксиду урану з фтористим воднем і газоподібним фтором. При контакті з повітрям утворює токсичні летючі сполуки фториду водню. Інтенсивно реагує з водою, сильними кислотами й органічними сполуками. Призводить до появи небезпеки пожежі та вибуху.

Збагачений уран одержують на спеціальних збагачувальних заводах. Це найбільш відповідальний, найенергозатратніший та вельми наукоємний процес виготовлення ядерного палива. Збагачення може здійснюватися різними методами, наприклад, методом газової термодифузії, чи центрифугуванням, чи електромагнітним тощо. Застосовують метод газової дифузії UF_6 через пористі мембрани-фільтри. Максимальне теоретичне розділення ізотопів при одноступеневому процесі визначається відношенням мас молекул газу UF_6 з атомами урану-238 і урану-235, яке дорівнює 1,00429. Тому необхідне багатоступеневе розділення.

Ефективнішим є метод, при якому леткі з'єднання урану UF_6 розкручуються до дуже високих швидкостей у газовій центрифугі. Одна із можливих конструктивних схем зображена на рис. 5.8 – центрифуга типу Ціппе (Zippe)*. Вона складається з електродвигуна, ротора у твердому корпусі, що обертається повним періодом з високою швидкістю.

* Гернот Ціппе (нім. Gernot Zippe), 13 листопада 1917, Варнсдорф – 7 травня 2008, Відень) – австрійський інженер-механік, один із творців сучасної газової центрифуги.

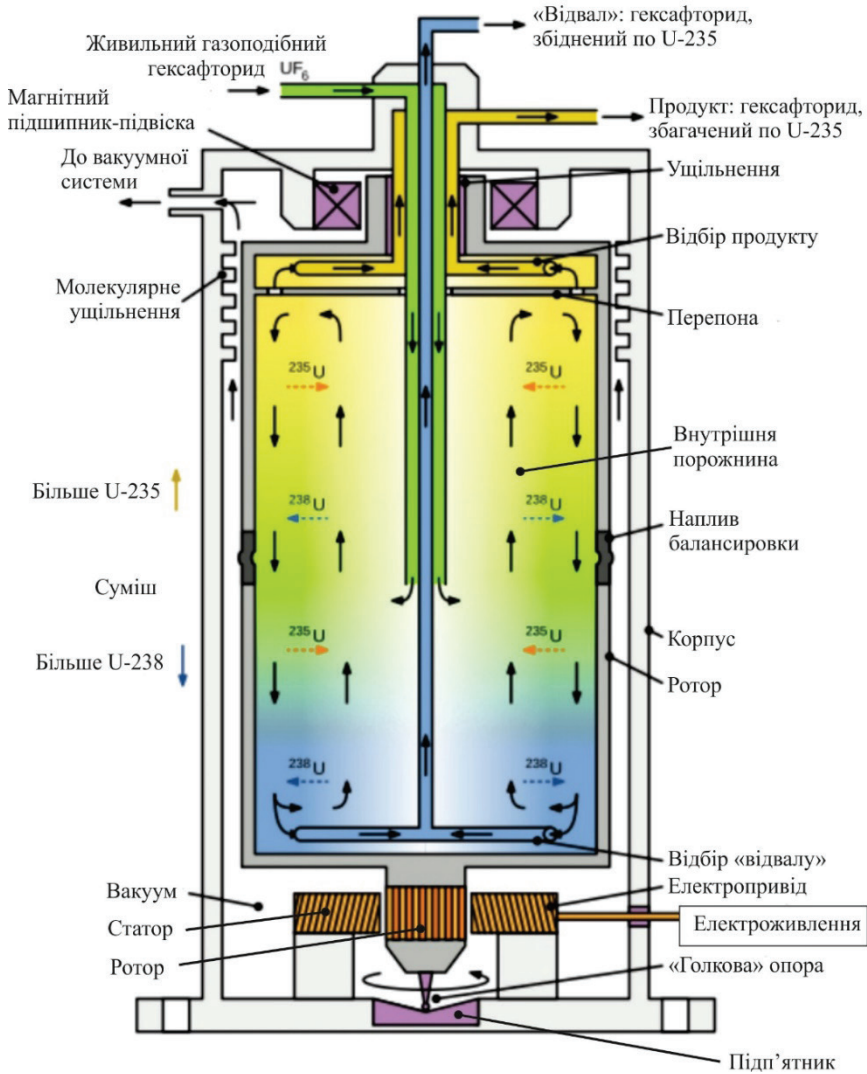


Рис. 5.8. Конструктивна схема газової центрифуги з протитечією

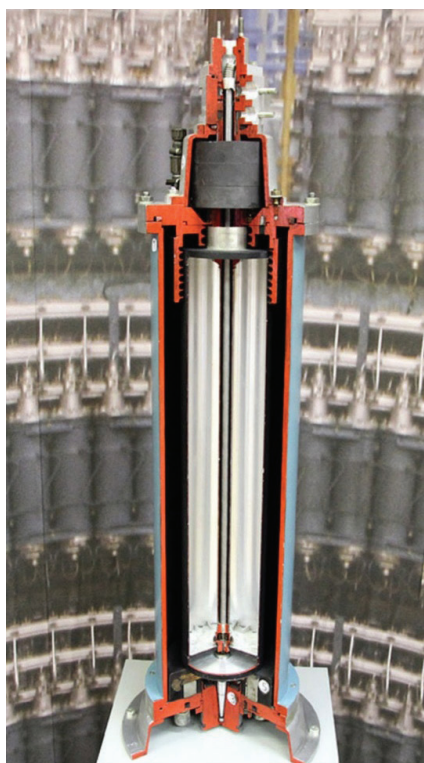
Концентричні газові труби, розташовані на осі ротора, використовуються для введення живильного газу (UF_6) і вилучення важчих і легших роздільних потоків. Основні особливості конструкції:

- циліндр у нижній частині має «голку», що спирається на виїмку у мінералі, твердість якого поступається тільки алмазу;
- зверху циліндр має магнітний підшипник;

– циліндр розміщений усередині міцного корпусу, у якому панує вакуум.

Принцип дії газової центрифуги полягає у наступному. Газ UF_6 надходить у циліндр і разом з ним обертається з високою швидкістю – понад 1500 об/с (90000 об/хв). Між корпусом і циліндром – вакуум, саме це й дозволяє досягати вказаних швидкостей, завдяки майже повній відсутності тертя. Обертання газу створює сильну відцентрову силу, так що важчі молекули газу, які містять все більше атомів U-238, рухаються до зовнішньої сторони циліндра. Легші молекули зі зростаючим вмістом U-235 збираються ближче до центру.

Сучасні центрифуги типу Ціппе являють собою високі циліндри, що обертаються навколо вертикальної осі (рис. 5.9). Вертикальний градієнт температур створює конвективну циркуляцію, яка піднімається в центрі й опускається на периферії ротора.



a



б

Рис. 5.9. Газова центрифуга для збагачення урану ізотопом-235:
a – переріз; *б* – зовнішній вигляд

На практиці, оскільки існує обмеження щодо висоти (близько 4 м) однієї центрифуги, кілька центрифуг з'єднуються послідовно (рис. 5.10). Кожна центрифуга має один вхід і дві вихідні лінії, які відповідають легким і важким фракціям. Вхід кожної центрифуги – це вихід (легкий) попередньої центрифуги та вихід (важкий) наступного ступеня. Високий ступінь розподілу ядер урану досягається використанням поєднання газових центрифуг, зібраних у каскад, що дозволяє послідовно досягати високого збагачення урану-235.

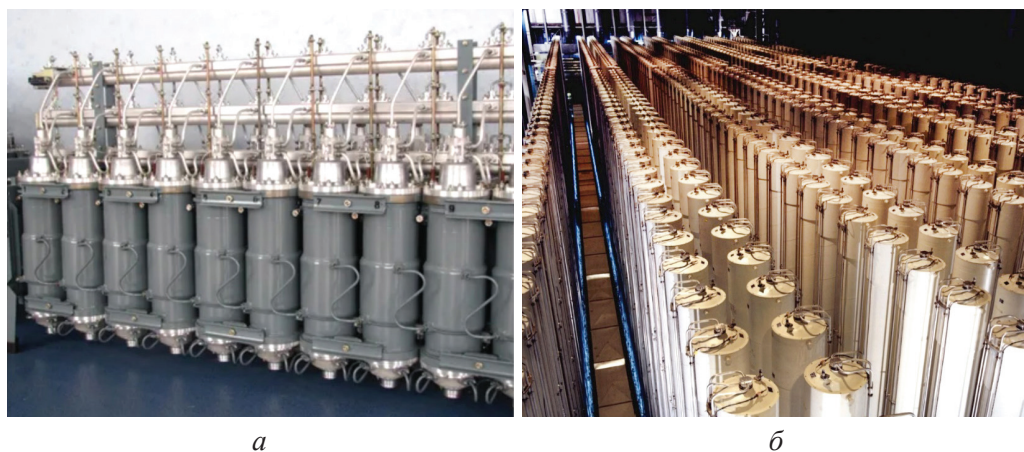


Рис. 5.10. Каскад (а) і поле (б) газових центрифуг для збагачення урану

Газ з ізотопами урану-238 виводиться у «відвал», а збагачена фракція з вищим вмістом урану-235 переходить до наступної центрифуги, де процес повторюється, і так до необхідної концентрації урану-235. Гексофторид UF_6 , збагачений по ізотопу-235, переводять у діоксид UO_2 , з якого виготовляють пігулки для ТВЕЛів.

Секція центрифуг живиться змінним струмом від електронного інвертора. При запуску він повільно нарощує частоту обертання до необхідної швидкості. Агрегати працюють майже безшумно, дуже надійні, у неперервній роботі понад 30 років.

Збагаченням урану займається багато країн. Зокрема, на 2022 р. було збагачено урану компанією URENCO (Німеччина, Голландія, Англія) 14 900 кг, що склало 30 % світового виробництва, компанією Orano (Франція) – 14 %, компанією CNNC (Китай) – 12 %.

5.7. Особливості ядерного палива

Ядерне паливо складніше у застосуванні, ніж органічне, і потребує більш високої кваліфікації персоналу. Зазвичай це діоксид урану UO_2 у вигляді дрібних пігулок, які розміщуються в тонких трубках. Останні для зручності збираються в пучок.

Ядерне паливо принципово відрізняється від інших видів палива, що використовується в теперішній час. Воно надзвичайно енергоємне, проте і вельми небезпечне для людини, що накладає низку обмежень на його використання із міркувань безпеки. По цій і багато інших причинах ядерне паливо набагато складніше у застосуванні, ніж будь який вид органічного палива. Воно потребує безліч спеціальних технічних засобів та організаційних заходів при його використанні, а також високу кваліфікацію персоналу, який має з ним справу.

Як паливо найширше застосування одержала кераміка – діоксид урану UO_2 . Її температура плавлення дорівнює 2800°C , густина $10,2 \text{ г/см}^3$. Діоксид урану хімічно пасивний. Його основний недолік – низька теплопровідність, яка становить усього $4,5 \text{ кДж/(м} \cdot \text{К)}$.

Ядерне паливо використовується в ядерних реакторах у вигляді керамічних таблеток (див. рис. 5.11), які виготовляють на спеціальних збагачувальних підприємствах. Кожна таблетка має висоту близько $1,5 \text{ см}$ і діаметр близько 8 мм ; вона важить усього декілька грамів. Одна таблетка палива для ядерного реактора вагою $4,5 \text{ грама}$ дає 1010 Дж теплової енергії.



Рис. 5.11. Таблетки ядерного палива для реактора на теплових нейтронах

Набір таблеток (приблизно 350 штук) зазвичай вкладають у закриту відносно тонку трубку ТВЕЛа (зовнішній діаметр 9,1 мм, довжина 4 м). Температура всередині ТВЕЛа може становити 600...2500 °С. Однак температура його оболонки (тонкої трубки), щоб запобігти її руйнуванню, не перевищує 300...600 °С. Основний експлуатаційний параметр ТВЕЛа – глибина вигорання палива. В сучасних водо-водяних реакторах вона сягає 50...60 МВт·добу/кг за 4,5–5 років.

Трубки ТВЕЛів виготовляються із реконструйованого цирконію, який леговано 1 % ніобію (сплав Zr1Nb). Щільність сплаву 6,55 г/см³, температура плавлення 1860 °С. Також може використовуватися нержавіюча сталь типу Х16Н15М3. ТВЕЛ з таких матеріалів зберігає свої геометричні характеристики у процесі тривалої експлуатації реактора.

Довга тонка цирконієва металева трубка, в середині якої знаходяться ядерні таблетки – це стрижні, які для зручності використання збираються в пучок – так звану паливну тепловидільну збірку (ТВЗ). Кількість стрижнів у одній збірці сягає декількох сотень, зазвичай близько 300 штук. На рис. 5.12 показана одна із можливих конструкцій ТВЗ.

ТВЗ за різними стандартами являє собою чотиригранний або шестигранний пучок ТВЕЛів. Це дуже важка конструкція, до тонни разом з каркасом. На рис 5.13 зображені дві шестигранні та одна чотиригранна (зверху праворуч) тепловидільні збірки сучасних ядерних реакторів.

Водночас велика кількість збірок завантажується в реактор. Зазвичай кожні декілька років перезавантажують реактор ядерним паливом, тобто замінюють ТВЗ. Отже, паливна збірка – це конструкція, що замінюється. Так, наприклад, атомні реактори авіаносця «Німіц» (USS Nimitz) «заправлялись» ядерним паливом раз у тринадцять років.



Рис. 5.12. Контроль за якістю виготовлення паливної тепловидільної збірки



Рис. 5.13. Пучки ТВЕЛів сучасних ядерних реакторів

Протягом кампанії ядерного реактора (строк між перезавантаженнями активної зони) каркаси ТВЗ зношуються під дією теплових потоків і радіоактивного опромінення. Паливо в трубках «вигорає», тобто знижується концентрація урану-235. Стрижні керування й захисту все більше виводяться з активної зони. І нарешті настають такі обставини, коли потрібна теплова потужність реактора стає недосяжною. ТВЗ вважаються відпрацьованими. Їх виймають з реактора і на їх місце встановлюють нові.

Ядерне паливо надходить на енергоблоки у вигляді тепловидільних збірок (ТВЗ). Залежно від типу реактора їх перевантаження здійснюють або на ходу без зупинки енергоблока, або окремими групами (касетами) під час планового ремонту із зупинкою реактора, що є стандартом для вітчизняних АЕС. В останньому випадку при кожному новому завантаженні останнім часом все частіше замінюється третина палива і повністю змінюється його розташування в активній зоні: частково відпрацьовані – з периферії до центру, нові – до периферії.

У відпрацьованих ТВЕЛах міститься уран-238, залишки урану-235 та уламки поділу ядерних реакцій. Ці уламки – ядра нових різноманітних ізотопів з порядковими номерами менше 92. Домінують ізотопи елементів з непарними номерами в межах 31...61. Майже усі ізотопи нестабільні, а відтак радіоактивні.

Відразу після вивантаження із реактора ТВЗ кожний відпрацьований ТВЕЛ у середньому містить 300000 Кюрі радіоактивних речовин, розпад яких призводить до саморозігріву зі значною температурою (на повітрі до 300°C) та створенню небезпечного рівня іонізуючого випромінювання. Тому вивантаження відпрацьованого палива із активної зони реактора ведуть під шаром води, розміщуючи його в спеціальний басейн витримки в безпосередній близькості від реактора. Вода захищає персонал від

іонізуючого випромінювання, а самі збірки від перегріву. Через декілька років, коли саморозігрів ТВЗ скорочується до 50...60 °С, її дістають із басейну і відправляють на сухе довготривале зберігання чи переробку. Неперероблені відходи радіаційно небезпечні протягом сотень тисяч років. Тому переробка з екологічної точки зору вважається доцільною.

Як зазначалося вище, при роботі ядерного реактора паливо вигорає не повністю (діляться на всі наявні ядра урану-235). Крім того, має місце процес відтворення окремих ізотопів плутонію. У зв'язку з цим вийняті з реактора ТВЕЛі можуть бути направлені на переробку для регенерації палива й повторного його використання, тобто на утилізацію відпрацьованого ядерного палива.

При цьому ТВЕЛі розрізають на частини і розчиняють в азотній кислоті. Потім розчин очищують від продуктів поділу та шматочків оболонки ТВЕЛів і виділяють чисті сполуки урану й плутонію. Далі оксиди PuO_2 і UO_2 використовуються для виготовлення нових ТВЕЛів, так що уран-235, як паливо, отримує повторне, друге «життя».

Наголосимо, що переробка відпрацьованого ядерного палива (ВЯП) – процес, при якому шляхом хімічної обробки із відпрацьованого палива вилучають уран, плутоній і радіоактивні ізотопи. При розпаді урану утворюється багато нестабільних ізотопів інших хімічних елементів, у тому числі газоподібних. Ці продукти розпаду залишаються всередині ТВЕЛа. Крім продуктів розпаду, також залишається значна кількість урану-238, невелика кількість урану-235 і напрацьований у реакторі плутоній.

Задача переробки – мінімізувати радіаційну безпеку ВЯП, безпечно утилізувати компоненти, виділити корисні речовини і забезпечити їх подальше застосування. Постійно ведеться пошук нових методів мінімізації відходів, щоб простіше утилізувати. Плутоній, виділений при переробці відходів ядерних реакцій, може бути використаний у вигляді палива у суміші з оксидом урану. Для палива після достатньо тривалої кампанії майже дві третини припадає на $Pu-239$ та $Pu-241$ і близько третини на $Pu-240$, внаслідок чого плутоній не може бути використаний для виготовлення надійних і передбачуваних ядерних зарядів (ізоотоп-240 є забруднювачем).

Глобальною проблемою переробки ВЯП є величезна кількість радіоактивних відходів – про це треба пам'ятати при плануванні застосовувати ядерні реактори.

Переробка й регенерація високорадіоактивних уламків поділу урану – складний і вартісний процес. Труднощі викликає також і захоронення відходів. Вартість усіх цих заходів суттєво впливає на економічну ефективність застосування ядерного палива.

Від руди до ядерного палива

Типові етапи одержання ядерного палива та його використання.

Ядерне паливо було освоєне людиною всередині минулого століття і зараз переможною ходою рухається в майбутнє, суттєво забезпечуючи нас найдешевшою електроенергією. Воно потребує пильної уваги і високої кваліфікації обслуговуючого персоналу на усьому шляху його створення й використання. На рис. 5.14 зображені у збільшеному вигляді основні етапи руху урану: від видобутку до використання та захоронення його шкідливих відходів. Головним етапом для нього, як і для будь-якого іншого палива, є одержання теплової енергії, яку традиційним способом перетворюють в електричну.

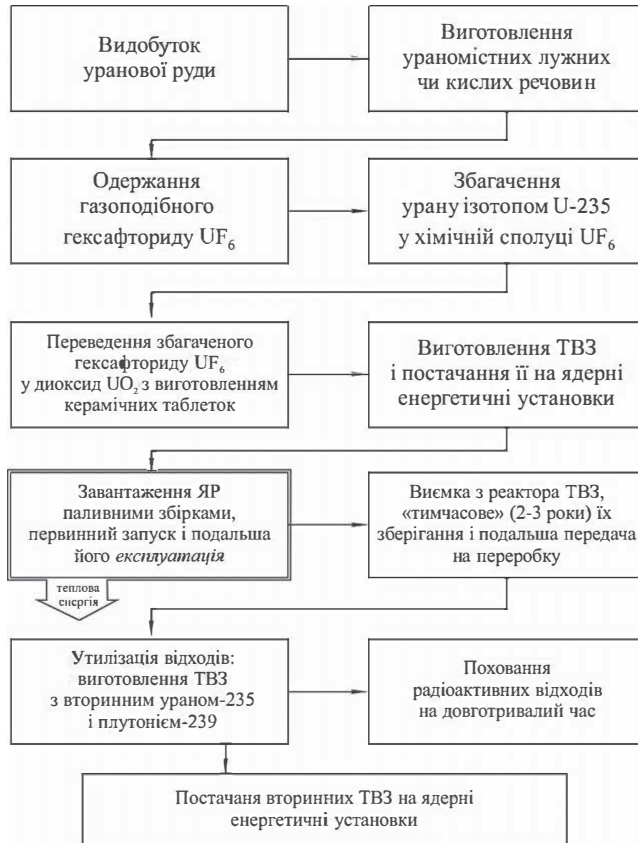


Рис. 5.14. Характерні стадії видобутку, виготовлення й використання ядерного палива та утилізації його відходів

Питання для самоконтролю до розділу 5

1. У чому полягає найголовніша відмінність ядерного палива від інших видів?
2. Основна сфера застосування ядерного палива.
3. Чому ядерне паливо не застосовується на транспортних суднах?
4. Яким чином кінетична енергія продуктів поділу урану перетворюється в електричну енергію (електричний струм)?
5. Чому до складу ядерного палива входить і ізотоп U-235, і ізотоп U-238?
6. Як виглядає діоксид урану UO_2 ?
7. Які ізотопи входять до складу природного урану?
8. У чому різниця між ядерними і хімічними реакціями при одержанні теплової енергії?
9. Що означає «водо-водяний реактор на теплових нейтронах під тиском»?
10. Суть керованої ланцюгової реакції поділу урану-235.
11. Яким чином у ядерному реакторі на теплових нейтронах утворюється трансурановий елемент плутоній-239 (який відноситься також до ядерного палива)?
12. Чому ядерне паливо у реакторі «вигорає» не повністю?
13. Які хімічні елементи наявні у нових і відпрацьованих тепловидільних елементах (ТВЕЛх)?
14. Чому відпрацьоване ядерне паливо радіаційно небезпечне?
15. Що таке тепловидільні збірки (ТВЗ) для сучасних ядерних реакторів?
16. Чому і як часто заміняють ядерне паливо (тепловидільні збірки – ТВЗ) у водо-водяних реакторах?
17. Що є сировиною для ядерного палива?
18. У якій країні на цей час найбільший видобуток урану?
19. Чи видобуваються і переробляються уранові руди в Україні?
20. Як збагачують природний уран ізотопом-235?
21. Чому при збагаченні урану використовують гексафторид UF_6 у газо-подібному стані?
22. Назвіть декілька країн, у яких збагачують уран.
23. Що собою являє керамічна пігулка ядерного палива?
24. Дайте визначення складовим тепловидільної збірки (як конструктивного елемента ядерного палива), а саме: трубкам ТВЕЛів, її каркасу.
25. Що таке «саморозігрів відпрацьованого ядерного палива»?
26. У чому полягає утилізація відпрацьованого ядерного палива?

6. ДЕРЕВНЕ ПАЛИВО

Незважаючи на те, що деревина як паливо використовувалася людиною з давніх-давен, ця біомаса й досі відіграє значну роль, хоча частіше виступає як альтернативне паливо.

Зниження собівартості теплової та електричної енергії спонукає розширене застосування альтернативних видів палива, яке в окремих, часто специфічних, обставинах може бути оптимальним у порівнянні з традиційними видами палива.

Спектр альтернативних палив, що розглядаються в даний час, досить широкий і включає зріджений природний газ, метанол, біодизель, аміак, водень та інші джерела енергії, що істотно відрізняються рівнем технологічної готовності. Однак існує інше паливо, яке поки що залишається в тіні, хоча воно дозволило б у деяких випадках радикально покращити показники енергетичної та економічної ефективності теплогенеруючих об'єктів та цивільних суден.

До таких альтернативних палив можна віднести деревне паливо, яке виробляється (а не видобувається із надр Землі) з непридатних для промислової обробки та застосування лісоматеріалів і відходів відповідного виробництва.

Деревина як паливо широко застосовувалась раніше в побуті; зараз використовується переважно вироблене з деревини паливо і в побуті, і, в більшій мірі, в різних галузях стаціонарної промисловості. Цікавими можуть бути питання застосування такого альтернативного палива й на судах.

Очевидно, що необхідними умовами для впровадження нового для суден палива є його доступність, яка передбачає наявність достатньої кількості відповідних виробничих і розподільчих потужностей, а також адекватної буферної інфраструктури. Важливе значення мають ціна та політика судовласника щодо використання різних видів палива, які у багатьох випадках вимагають значних модифікацій бортових систем, що призводить до збільшення їх складності й вартості.

За даними Регістру Ллойда (LR), у 2024 році було замовлено 600 суден, здатних використовувати альтернативні види палива, а кількість таких суден, що перебувають в експлуатації, суттєво (на 18 %) зросла та досягла 1860 одиниць [12].

Застосування різних альтернативних видів палива значною мірою визначається типом судна, його призначенням та особливостями експлуатації. Наприклад, судна з необмеженим районом плавання повинні мати на борту значний запас палива. Тому на відміну від каботажних суден для них вирішальну роль можуть відіграти такі фактори, як щільність палива та його нижча робоча теплота згоряння (LHV), що визначають необхідний для забезпечення заданої автономності обсяг бункера.

При роботі каботажних суден у регіонах з розвинутою деревообробною промисловістю, де є значні кількості відходів виробництва, останні можуть бути використані як основне паливо в суднових енергетичних установках (СЕУ).

У такому разі доводиться зважати на певні обмеження, що накладаються особливостями цього палива на вибір типу СЕУ і пов'язаними в першу чергу з технологією перетворення хімічної енергії біомаси в ті форми (механічну, електричну або теплову), які необхідні на борту судна.

Концептуально існує дві можливості, засновані або на проміжній переробці деревини, або її прямому спалюванні.

Теоретично така переробка може включати піроліз з отриманням деревного газу (а також невеликої кількості рідкого біопалива), який може спалюватися безпосередньо в камері згоряння для отримання насиченої або злегка перегрітої пари, нагрівання термального масла та інших проміжних теплоносіїв, або піддаватися подальшому очищенню та фільтрації. Очищений деревний газ може бути використаний для отримання водню, біометану або безпосередньо подаватися в двопаливний двигун внутрішнього згоряння або газову турбіну. Зола та попіл, одержувані як побічний продукт, можуть бути перетворені за допомогою додаткового обладнання на деревне вугілля, що застосовується при виробництві сільськогосподарських добрив.

З урахуванням викладеного, пряме спалювання технологічної тріски та інших підготовлених деревних відходів у котлах на біомасі може бути доцільним навіть у паросилових суднових енергетичних установках (СЕУ), які раніше широко використовувалися на флоті.

6.1. Основні властивості деревини

Розглядаються фізичні й, детальніше, хімічні властивості деревини. Досить ретельно і специфічно на атомно-молекулярному рівні описано основні процеси, які відбуваються під час спалювання деревини.

Деревина, ксилема (від грец. *xylon* – дерево) – це, з одного боку, складна тканина деревних і трав'янистих рослин, що проводять воду та розчинені в ній мінеральні солі, з іншого – частина провідного пучка, що утворюється із прокамбію чи камбію. Вона складає основну масу стовбура, коренів і гілок деревних рослин. Отже, деревина – це природний матеріал рослинного походження.

6.1.1. Деякі фізичні властивості деревини

Фізичні властивості деревини визначаються її зовнішнім виглядом (колір, блиск, текстура), щільністю, вологістю, гігроскопічністю, теплоємністю тощо. Деревина як матеріал використовується у натуральному вигляді (лісоматеріали, пиломатеріали), а також після спеціальної фізико-хімічної обробки. При цьому, як правило, з'являються відходи, які потребують утилізації або, що краще, переробки на деревне паливо. Інколи й натуральна деревина використовується як паливо.

Деревина містить вільну (в порожнинах клітин) і зв'язану (в оболонках клітин) вологу. Вологість визначається як (у відсотках)

$$W = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

де m – початкова маса зразка;

m_0 – маса зразка в абсолютно сухому стані.

Щільність деревної речовини у всіх порід однакова, оскільки однако-вий їх хімічний склад, і приблизно в 1,5 раза більше щільності води. Щільність деревини через наявність порожнин менша і коливається в значних межах залежності від породи, умов росту положення зразка в стовбурі. З підвищенням вологості щільність деревини збільшується. Для деяких порід деревини при вологості $W = 12\%$ щільність складає (кг/м³):

дуб – 690;	модрина – 660;
береза – 630;	сосна – 500;
осина – 495;	ялина – 445.

До фізичних властивостей деревини також відносяться теплопровідність, теплоємність, звукопровідність / звукопоглинання, електропровідність тощо. Найважливішою характеристикою деревини як палива є теплотворна здатність.

6.1.2. Хімічні властивості деревини

Деревина має кілька ключових хімічних властивостей, що залежать від її складу, до якого входить целюлоза, лігнін, геміцелюлоза та екстрактивні речовини. Ці компоненти визначають здатність деревини до горіння, гниття, реакції з кислотами та лугами, а також взаємодії з іншими хімічними речовинами. Деревина як органічна сполука легко горить, утворюючи вуглекислий газ, воду та інші, в значно меншій кількості, продукти горіння.

Целюлоза відповідає за міцність деревини; лігнін забезпечує жорсткість і стійкість до гниття; геміцелюлоза впливає на гнучкість і пластичність деревини; екстрактивні речовини (смола, дубильні речовини, жири та інші сполуки) впливають на хімічні властивості, колір, запах тощо. Основні хімічні компоненти деревини – целюлоза, лігнін і геміцелюлози, які визначають її хімічну поведінку.

Деревина є легкозаймистим матеріалом, оскільки містить органічні сполуки, які горять під впливом високих температур. Деревина взаємодіє з кислотами, наприклад, розчиняється в них, а також змінює свої властивості під впливом лугів. Під впливом високих температур або хімічних речовин можуть утворюватися нові хімічні сполуки, такі як гази, смоли та інші продукти розпаду.

Целюлоза (вуглевод, полісахарид) – це стійка тверда речовина, нерозчинна у воді та звичайних органічних розчинниках (спирті, ефірі та ін.), білого кольору, без запаху та смаку. Вона складається із залишків молекул глюкози. Це природний полімер, полісахарид, волокниста речовина, головна складова частина оболонки рослинних кліток: у найбільшій кількості міститься у деревині, а також у волокнах бавовни, льону тощо. Вона виробляється організмами, синтезується біологічно шляхом приєднання молекул глюкози з втратою 1 молекули H_2O для кожного утвореного зв'язку. Целюлоза є горючою речовиною, температура початку розкладу 275, самозаймання і плавлення 467 °C.

Геміцелюлози – це полімери, що зв'язують волокна целюлози, і складаються з пентоз та гексоз. У свою чергу, пентози складаються з моносахаридів з п'ятьма атомами вуглецю ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$), а гексози відносяться

до групи простих вуглеводнів (моносахаридів), що містять шість атомів вуглецю ($C_6H_{12}O_6$), до найважливіших з яких належать глюкоза, фруктоза, галактоза та маноза.

З хімічної точки зору, лігнін – це складна органічна речовина нерегулярних біополімерів з розгалуженими макромолекулами, побудованими головним чином із залишків заміщених фенолоспиртів. Він не має єдиної хімічної формули і складається з різних фенілпропанових одиниць. Містить гідроксильні (ОН), метоксильні (ОСН₃) та карбоксильні (СООН) групи. Основні зв'язки:

прості	$C - C, C - H, C - O - C;$
ароматичні	$C = C, C = O.$

У лігніні переважають молекули з дев'ятьма атомами вуглецю. Поряд з целюлозою лігнін є складовою частиною здерев'янілих тканин судинних рослин. Лігнін – це аморфна речовина від світло-жовтого до темно-коричневого кольору, густина 1,25...1,45 г/см³, багата на вуглець. За певних умов використовується як недефіцитна зв'язуюча речовина при виробництві кам'яновугільних брикетів.

Хімічний склад деревини (поелементний) різних порід практично однаковий. Різниця між породами полягає в основному у густині та міцності.

Хімічні елементи, що входять до деревини, наступні:

вуглець С.....	49 %;
кисень О.....	44 %;
водень Н.....	6 %;
азот N.....	0,1...0,3 %;
кальцій Са та калій К.....	0,6...0,9 %;
натрій Na та магній Mg...	сліди.

В основному деревина складається з таких речовин (приблизний відсоток за масою):

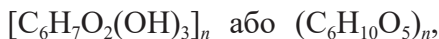
целюлози – 20...30 %	$\left(\begin{array}{l} \text{разом це целюлоза, або} \\ \text{холоцелюлоза – до 80 \%;} \end{array} \right)$
геміцелюлози – 40...50 %	

лігніну (суміш полімерів ароматичної природи) – 14...30 %;

екстраактивної речовини (жири, смоли, органічні кислоти) – до 7 %;

золи (суміш неорганічних частинок) – 0,2...2,0 %.

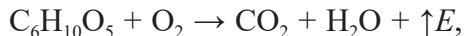
Загальна хімічна формула целюлози як основної речовини деревини така:



де n – ступінь полімеризації, який коливається в межах 1500...6000 і більше.

При горінні деревини і деревних матеріалів утворюються та виділяються водяна пара (H_2O), теплота, діоксид (CO_2) і монооксид (CO) вуглецю. Крім того, утворюються в незначній кількості альдегіди, кислоти та різні гази. Речовини H_2O і CO_2 – це стабільні молекули з міцними хімічними зв'язками.

Хімічну реакцію целюлози з киснем можна подати у такому спрощеному вигляді:



де E – енергія, що виділилася назовні (екзотермічна реакція).

Енергія протягом хімічної реакції згоряння збуджує електрони в атомах газу, які, в свою чергу, випромінюють світло.

При нагріванні деревини до певної температури спостерігаються наступні процеси:

120...150 °C – сушка деревини (випаровування води);

понад 250 °C – початок піролізу деревини, тобто її розкладу на окремі речовини, без доступу кисню.

У результаті піролізу, тобто терморозкладу (сухої перегонки деревини при нагріванні до 450 °C), утворюються чадний газ CO , метан CH_4 , водень H_2 , вуглекислий газ CO_2 і вода H_2O ; це паро- і газоподібні фракції.

Внаслідок нагрівання деревини у повітряному середовищі із застосуванням інших речовин отримують деревний газ, який містить 20 % CO , 20 % H_2 , 10 % CO_2 і 50 % N_2 . Внаслідок дещо інших процесів обробки деревини маємо піролізний газ: 8 % – етан; 24 % – скраплений газ пропан-бутан; 61 % – прямогонний бензин тощо.

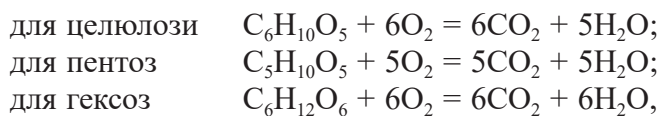
6.1.3. Горіння деревини

У процесах спалювання деревини суттєву роль відіграє її вологість. Вода в деревині міститься у вигляді вільної (в порожнинах клітин) і зв'язаної (в клітинних стінках). Вона надходить з ґрунту, переносить поживні

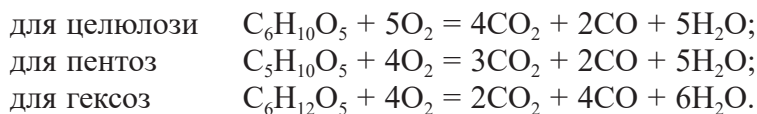
речовини і впливає на властивості деревини, такі як вологість, стійкість до вологи, деформація та теплота згоряння.

Вільна вода визначає вологість, яка для деревної тріски як палива для промислових і транспортних котлів коливається від 30 до 50 %, у той час як для свіжозрубаної деревини вона перевищує 50 %. Для деревних пелет вологість є ключовим показником якості і за різними стандартами вона лежить в межах 7...9 %, що досягається сушкою деревини при її виготовленні. Таким чином, висушена деревина як паливо завжди містить той чи інший відсоток вологи, зменшуючи кількість теплоти для подальшого використання, заради якої здійснюється спалювання деревини. Вода змінює свій агрегатний стан, перетворюючись із рідини в пару, і з димовими газами відводиться в атмосферу у вигляді стійких молекул H_2O . Отже, вільна вода при горінні деревини в хімічних перетворюваннях участі не бере – на відміну від зв'язаної води, яка, створюючи разом з вуглецем складні молекули целюлози, пентоз, гексоз і лігніну, по суті водою не являється.

Основною горючою речовиною деревини є холоцелюлоза, вміст якої становить близько 80 % (див. пункт 6.1.2) і яка складається з целюлози та геміцелюлози (пентоз і гексоз). Повне згоряння холоцелюлози за достатньої кількості кисню характеризується такими реакціями:



а неповне згоряння, коли, наприклад, кисню недостатньо – такими:



На практиці згоряння холоцелюлози зазвичай неповне, часто з утворенням також і деревного вугілля.

Температура згоряння сухої деревини коливається від 700 до 900 °C і більше. Залежить від породи деревини. Так, для твердих порід (дуб, бук, граб) вона сягає 1000 °C. Загалом згоряння деревини в повітряному середовищі за кінцевим продуктом, екзотермічною реакцією з киснем, унаслідок якої деревина перетворюється в основному на вуглекислий газ і воду, виділяючи велику кількість теплоти, світла та утворюючи

полум'я і в незначній кількості золи, вуглець і чадний газ. Більш детально хімічні реакції целюлози представлені на рис. 6.1.

Початок реакції здійснюється за рахунок підводу ззовні теплової енергії високої температури – близько 1000°C . Така температура характерна для відкритого полум'я і сильно варіюється залежно від палива та умов горіння; вона коливається від 700°C (червоне полум'я) до 1600°C і вище (синє полум'я).

Целюлоза являє собою лінійний стереорегулярний природний полімер – полісахарид, що складається з великої кількості (в середньому приблизно 3 тисячі) молекул з двома неспареними електронами, які забезпечують поєднання молекул між собою.

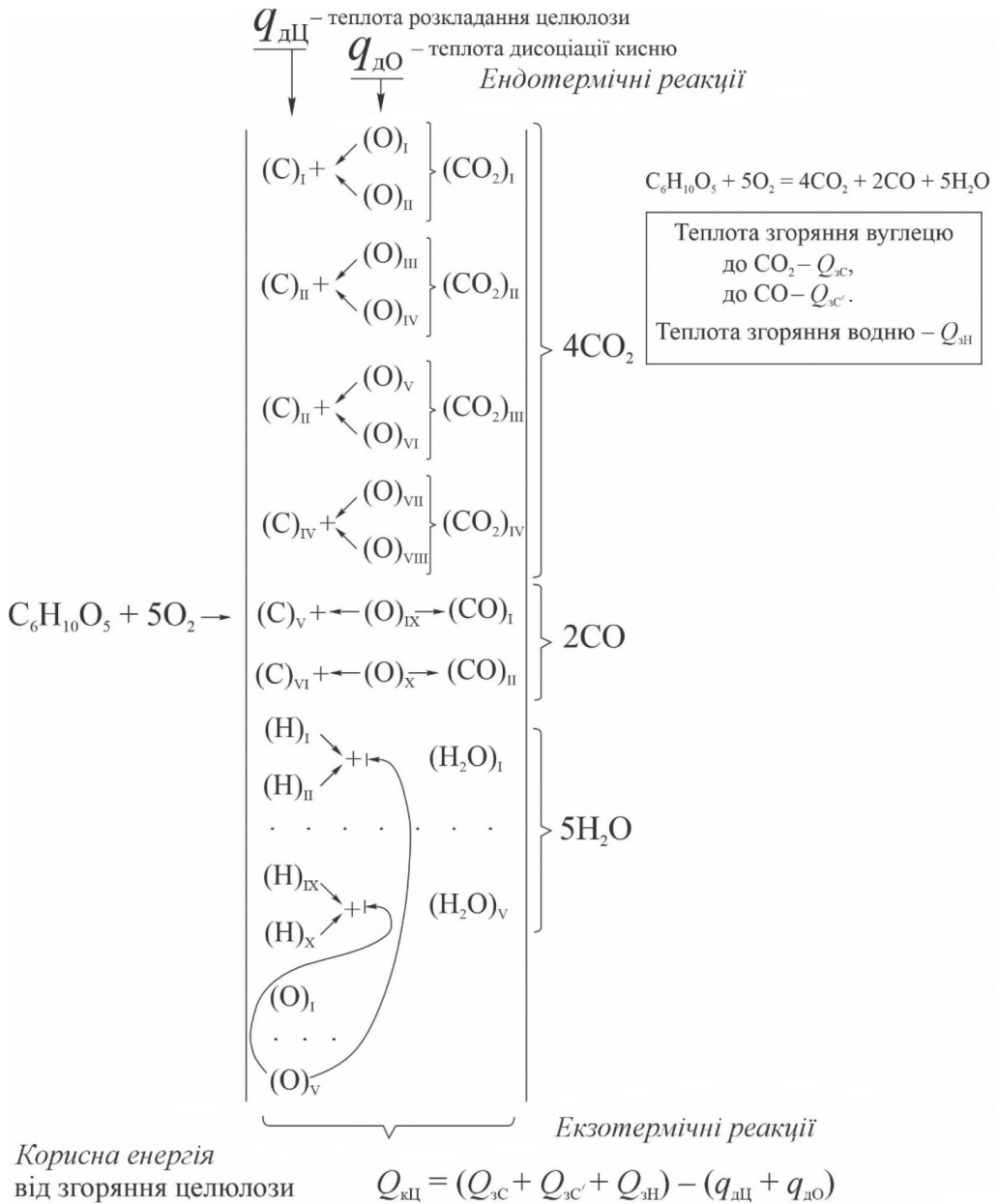
Температура розкладання целюлози починається приблизно з 260°C , з піком руйнування при температурі близько 300°C на більш прості молекули – низькомолекулярні вуглеводні тощо. При високих температурах ($450\ldots 900^{\circ}\text{C}$) розриваються зв'язки в молекулі целюлози, і вона розпадається на атоми вуглецю, кисню та водню, поглинувши теплоту розкладання целюлози $q_{\text{дц}}$ (див. рис. 6.1), що й визначає процес як ендотермічний.

Кисень сам по собі за звичайних умов є стабільною простою речовиною з подвійним ковалентним зв'язком, і його розпад на атоми вимагає високих температур ($\sim 2000^{\circ}\text{C}$). Але в реальних умовах температура суттєво нижча. Розпад кисню на атоми значно прискорюється при нагрівальній дії та при наявності каталізаторів, особливо води. Отже, на практиці, при спалюванні деревини, яка містить завжди той чи інший відсоток вільної води і при якому також утворюється й вода, температура дисоціації кисню відповідає температурі відкритого полум'я. Таким чином, на розпад молекул O_2 витрачається теплота дисоціації кисню $q_{\text{до}}$ – це ендотермічна реакція.

При дефіциті кисню та інших обставинах згорання целюлози буде супроводжуватись утворенням як вуглекислого газу, так і чадного, що також показано на рис. 6.1. На цьому рисунку окисником є кисень повітря, однак азот не показаний, який внаслідок відносно низької температури (не більше 1200°C) не збуджується в достатній мірі і не вступає в хімічну взаємодію з киснем. Отож при спалюванні деревини оксиди азоту в димових газах, як правило, відсутні.

Хімічна взаємодія атомів вуглецю й водню з атомами кисню (одержаних при розкладанні молекул целюлози та кисню) зображена в центральній частині рис. 6.1. Це екзотермічні процеси. Виділена теплота при згорянні вуглецю до CO_2 ($Q_{\text{зс}}$) і до CO ($Q_{\text{зс}'}$) та водню ($Q_{\text{зн}}$) суттєво перевищує теплоту дисоціації кисню ($q_{\text{до}}$) і розкладання целюлози ($q_{\text{дц}}$), тобто

$$(Q_{\text{зс}} + Q_{\text{зс}'} + Q_{\text{зн}}) \gg (q_{\text{дц}} + q_{\text{до}}).$$



У структурній ланці молекули целюлози кожний атом (С, О і Н) має з іншими спільні електронні пари і на їх зовнішніх енергетичних рівнях немає вільних (незв'язаних) електронів (див. ліву частину рис. 6.2). Отже, наведена відокремлена ланка хімічно стабільна за звичайних умов, перш за все за нормальних температур, і не вступає у взаємодію з киснем. Кожна така ланка зв'язана кисневим містком з наступною, утворюючи ниткоподібну молекулу зі ступінем полімеризації 10–14 тисяч. Поряд зі структурною ланкою целюлози наведено п'ять молекул кисню. Кожна із них – це стабільна двоатомна молекула, яка отримується міцним подвійним ковалентним зв'язком, що робить її енергетично стійкою.

Оскільки при повному згорянні целюлози утворюється беззаперечно оксид вуглецю і вода, тобто при хімічній реакції здійснюється поєднання атомів С, Н і О, то стає абсолютно очевидним, що при підведенні відкритого полум'я целюлоза розпадається, кисень дисоціює на атоми, а вода (яка практично завжди присутня) прискорює ці процеси, виступаючи як каталізатор.

Зверху в лівій частині рис. 6.2 показано підведення теплоти до целюлози й кисню для розкладання їх на атоми, де теплоти розкладання та дисоціації позначені як $q_{\text{дц}}$ і $q_{\text{до}}$. Розпад молекул на атоми – це ендотермічні процеси.

У центральній частині рис. 6.2 зображені атоми вуглецю (Карбон С), кисню (Оксиген О) і водню (Гідроген Н), які вступають у взаємодію, виділяючи теплоту згоряння вуглецю при утворенні CO_2 і CO (відповідно $Q_{\text{зс}}$ і $Q_{\text{зс}'}$) та водню ($Q_{\text{зн}}$). Поєднання атомів у молекули – це екзотермічна реакція, що призводить у цьому випадку до утворення вуглекислого й угарного газів і води (див. праву частину рис. 6.2).

Теплота згоряння целюлози, що передається назовні і може бути використана з користю, визначається як

$$Q_{\text{кц}} = (Q_{\text{зс}} + Q_{\text{зс}'} + Q_{\text{зн}}) - (q_{\text{дц}} + q_{\text{до}}).$$

До складу деревини входять геміцелюлози (пентози $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ та сексози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Їх згоряння аналогічне описаному вище згорянню целюлози. Те ж саме стосується і лігніну – полімеру, який також входить до деревини (до 20 %) і який складається переважно із вуглецю, водню та кисню. Враховуючи домінуючий склад вказаних компонентів у деревині, зображені на рис. 6.1 і рис. 6.2 процеси є базовими для деревини в цілому.

Підсумовуючи викладене у цьому підрозділі, зазначимо, що згоряння деревини – це складний фізико-хімічний процес розкладання та окиснення, який відбувається при високих температурах (близько 1000°C),

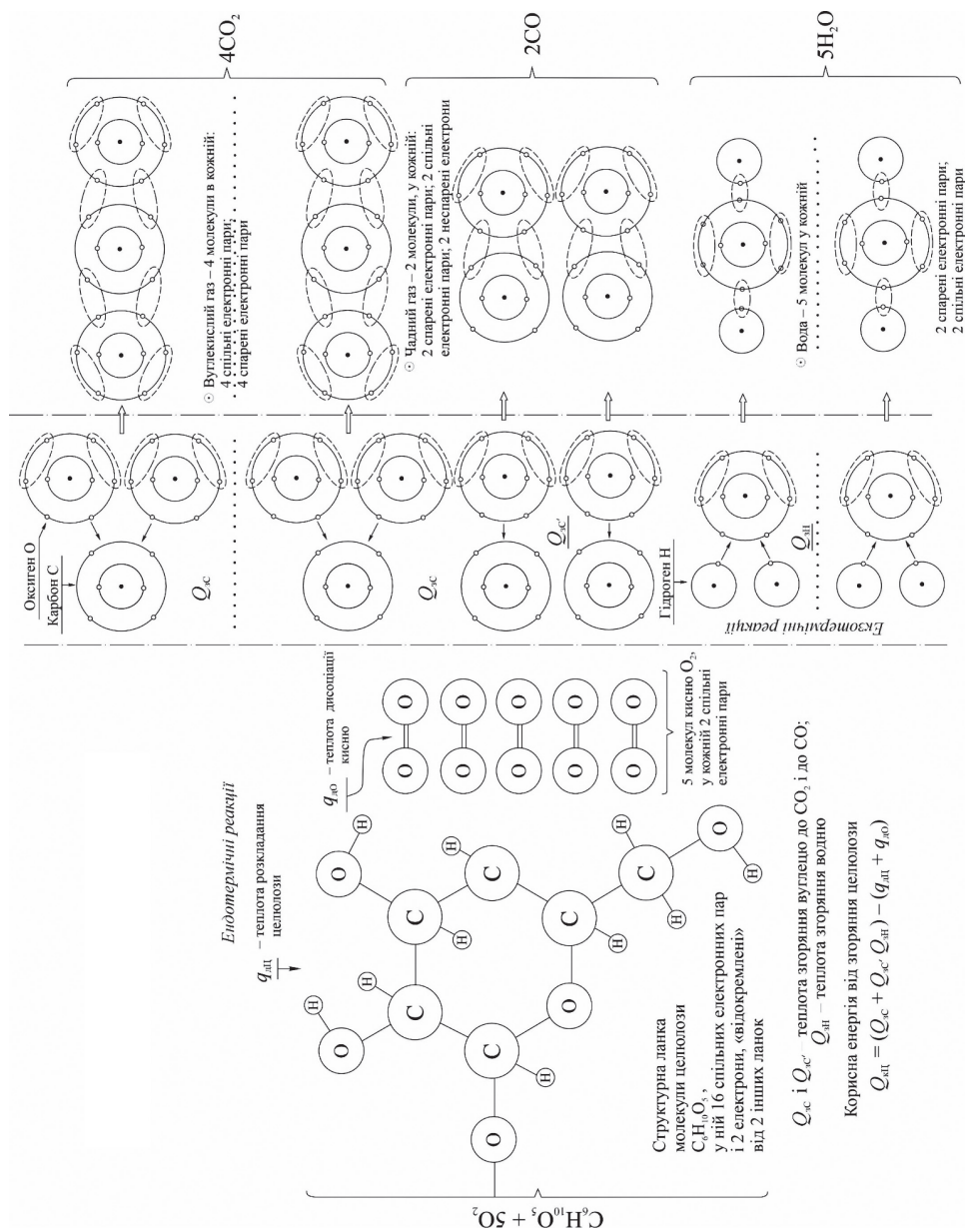


Рис. 6.2. Згоряння целюлози з утворенням вуглекислого та чадного газів і води

виділяючи загалом при повному згорянні теплову енергію, газоподібні оксиди вуглецю та водяну пару і в залишку тверду золу. Вміст останньої коливається від 0,2 % до 2 % від сухої деревини, що свідчить про низьку зольність порівняно з іншими видами твердого палива. Зола багата на кальцій (Ca), калій (K), кремній (Si), магній (Mg), марганець (Mn) та сірку (S), що робить її цінним добривом. Однак зазначимо, що повне згоряння деревини у реальних умовах практично недосяжне, тому в продуктах згоряння наявні також у невеликій кількості чадний газ, сажа (тверді часточки вуглецю), смоли й різноманітні вуглеводні.

6.2. Деревні тріски та пелети

Пелети – сучасне досягнення у переробці деревних відходів на зручне та висококалорійне паливо.

Деревина – один із найпоширеніших видів палива з біомаси. Її постачають у вигляді колод, полін, тріски (подрібненої деревини, рис. 6.3, а) або так званих пелет, які є гранульованим видом твердого палива. Характеристики кожного виду палива впливають на вибір типу котла. Колоди та/або поліна доступніші в сільській місцевості і найчастіше використовуються в невеликих системах, оскільки їх зазвичай завантажують у котел вручну. Гранули, як правило, виготовляють відповідно до певних стандартів, які забезпечують сталість якості згоряння та властивостей, що визначають протікання процесів їх зберігання, транспортування та використання. Тому вони більш привабливі для широкого використання.

Паливні гранули, або пелети (англ. pellets) – це біопаливо, яке виготовляють із торфу, деревних відходів та відходів сільського господарства.

Деревні пелети – це насамперед альтернативне паливо, яке в останні десятиліття отримало широке розповсюдження в Європі, зокрема і в Україні. Ці гранульовані відходи деревообробки можна назвати концентрованими дровами. Завдяки високій густині та низькій вологості вони мають вищу теплотворну здатність. Зовні це довгасті (~ 30 мм) гранули діаметром 6 або 8 мм (див. рис. 6.3, б). Їх вологість не перевищує 10 %, а процентний вміст мінеральних речовин, що обумовлюють кількість попелу та шлаків після згоряння, тобто зольність, не перевищує 1,5 %.

Пелети виготовляють шляхом пресування під високим тиском. Чимале застосування знайшли пелети, зокрема, із соняшникової лузги, соломи, відходів сосни тощо. Серед них найдешевші із соломи, із сосни – майже

вдвічі дорожчі. На виготовлення пелет іде деревина різних порід. Виробництво паливних гранул не передбачає використання клею, масла або інших сторонніх речовин для пресування. Отже, при їх спалюванні не виділяються шкідливі (токсичні) речовини.

Залежно від типу сировини, використовуваної під час виробництва пелет, вони поділяються на такі види:

- деревні паливні гранули, одержані шляхом переробки кругляка твердих та м'яких порід дерев;
- пелети, одержані шляхом переробки соломи;
- пелети, отримані переробкою соняшникового лушпиння;
- пелети, отримані шляхом переробки качанів і стебла кукурудзи;
- торф'яні пелети.



а



б

Рис. 6.3. Деревні тріски (а) та пелети (б)

Сучасне обладнання для виробництва якісних стандартизованих пелет з деревини та відходів деревообробки має складну систему подрібнення, очищення, сушки тощо. Виробництво гранул стандартних фракцій передбачає ретельний контроль на кожному кроці. У деревних пелетів загальний вихід летючих речовин становить приблизно 85 %. Нижча / вища теплота згоряння – 18120/21200 кДж/кг, що приблизно вдвічі менше, ніж для умовного рідкого палива (42707 кДж/кг). У порівнянні з натуральною деревиною пелети більш технологічні, зручніші у застосуванні автоматики, більш енергоємні.

Гранули, як правило, виготовляються відповідно до певних стандартів, що забезпечують сталість якості згоряння та властивостей, що визначають протікання процесів їх зберігання, транспортування та використання.

Ці гранули мають більшу енергетичну щільність, ніж тріска, і займають менше місця при зберіганні. Хоча пелети зазвичай використовуються в невеликих котельних установках (до 200 кВт), у цьому відношенні немає певних правил, і існують більші котли, що підходять для пелет. Саме цими двома типами деревного палива можна обмежитися, розглядаючи практично можливі варіанти спалювання біомаси у суднових умовах та енергоємному промисловому виробництві.

Одним із найпопулярніших видів біопалива нині в Україні є деревна тріска, яка коштує відносно дешево. По теплоті згорання 100 кг сухої тріски відповідають 31 кг нафтових залишків, 43 кг кам'яного вугілля, 50 кг сухого та 120 кг напівсухого торфу.

Деревна тріска (або просто тріска, скіпа) – це дрібно поріzana деревина, яка використовується як паливо для опалення. Її отримують шляхом подрібнення деревної сировини, наприклад, за допомогою рубальних машин. Вона є більш стабільним енергоносієм, ніж інші види твердого палива, і може бути використана в автономних котлах. Крім того, тріска використовується для виробництва інших продуктів, наприклад, ДСП або паперу. Зазвичай тріска має розміри 2×2 або 3×3 см, а товщина має бути на половину меншою, але може бути довільних розмірів. Щільність залежить від виду деревини. Це найбільш стабільний енергоносіє, порівняно з іншими різновидами твердого палива, адже його можливо заготовлювати впродовж усього року. При цьому, на відміну від стандартних дров, тріска сумісна з автоматичними опалювальними котлами і має більш доступну ціну.

Світові стандарти виділяють наступні параметри, за якими класифікують тріску:

- рівень вологості;
- щільність;
- фракційний розмір;
- зольність.

Щільність може бути низька (до 160 кг/м^3), середня ($160\ldots 250 \text{ кг/м}^3$) і висока (більше 250 кг/м^3). При рівні вологості більше 30 % значно зменшується теплотворність, починаються процеси гниття.

Точний розмір фракції важливий виключно власникам автоматичних котлів, адже великі шматочки деревини можуть вивести з ладу техніку. Паливна тріска, або тріска для опалення, має стандарт якості ДСТУ EN 15234-4:2013 Тверде біопаливо. Частина 4. Тріски деревні... (EN 15234-4:2012, ITD). Цей стандарт визначає вимоги до якості дерев'яних трісок для непромислового використання, такі як вологість, розмір фракцій, вміст попелу тощо.

Паливну тріску отримують після санітарної вирубки дерев та чагарників у парках, заповідниках, уздовж автобанів та залізничних колій – це збільшення площ плантацій рослин, що швидко ростуть, таких як міскантус, салекс, тополя тощо.

Сировину сортують, рубають у рубальних машинах, висушують, пакують і постачають споживачам або насипом (у самоскиді), або упакованою в біг-беги.

Технологічні деревні тріски – бюджетне паливо для побутових котлів потужністю 15...50 кВт.

До переваг трісок перед іншими видами палива можна віднести такі:

- до тріски пред'являють мінімальні вимоги щодо сертифікації. Тріску можна зручно та недорого для споживача постачати або упаковувати в біг-беги, або насипом у самоскиді;

- швидко вирішується проблема утилізації відходів деревообробки;
- паливні тріски мають низьку собівартість;
- спалювання тріски майже в 3 рази вигідніше за інші енергоносії та види палива;

- за теплотворною здатністю тріски можна порівняти навіть із натуральною деревиною.

Найважливіші характеристики палива з біомаси, які мають бути зазначені в документації на його постачання, наведено у табл. 6.1.

У кожній європейській країні є свої внутрішні стандарти на тверде біопаливо, в тому числі і на пелети. Наприклад, в Австрії діє кілька наступних стандартів:

- ONORM M 7135 Вимоги до пелет. Даний стандарт описує якість пелет і брикетів. Пелети повинні бути виготовлені з натурального дерева. Використання зв'язуючих речовин не більше двох відсотків;

- ONORM M 7136 Вимоги до логістики пелет. Описується, яким чином повинно бути здійснено транспортування пелет тощо.

В Україні окремого держстандарту на пелети в даний час немає. Виробники випускають пелети за власноруч написаними ТУ. Контроль якості проходить у вітчизняних сертифікованих лабораторіях, де й отримують сертифікати. Використовується ДСТУ 8358: 2015 Брикети та гранули паливні з деревної сировини.

Національними та міжнародними організаціями зі стандартизації розроблено стандарти на паливо з біомаси. Вони охоплюють технічні вимоги до його фізичних та хімічних характеристик, які є важливими при спалюванні, обробці й зберіганні, а також процедури аналізу характеристик палива та продуктів згоряння.

Таблиця 6.1 – Короткий опис основних фізичних характеристик палива з біомаси

Характеристика	Опис
Тепло згоряння	Теплота згоряння палива, що вимірюється в МДж/кг, або кДж/кг, або кВт×год/т, вказує на кількість енергії, що виділяється при повному згорянні. Розрізняють вищу та нижчу теплоту згоряння. Перша з них – це загальна енергія, що виділяється при згорянні, включаючи її частину, необхідну для випаровування води (що утворюється як продукт згоряння і що спочатку містилася в паливі), а друга – за винятком цієї частини
Вміст вологи	Вміст вологи у паливі виражається у відсотках від ваги вологого чи сухого палива. Вологість тріски може змінюватися в широкому діапазоні в залежності від різних факторів, але в основному від того, наскільки витримана деревина. Гранули, як правило, мають вологість менше 10 %. Технічні умови на паливо з біомаси завжди містять прийнятне значення відносного вологовмісту
Об’ємна щільність	Об’ємна щільність – це маса палива, поділена на його об’єм, що включає також простір між частинками (трісками або гранулами). Ця характеристика важлива для транспортування та зберігання палива
Енергетична щільність	Енергетична щільність палива виражає кількість енергії, доступної у певному об’ємі (наприклад, МДж/м³). Від неї залежать обсяг паливосховища та частота поповнення запасу
Розмір частинок	Виробники котлів зазвичай вказують допустимі розміри частинок палива для обладнання, при яких забезпечується його якісне згоряння. Системи подачі палива спроектовані відповідним чином. Використання палива з частинками, розміри яких виходять за прийнятні межі, призводить до блокування паливоподачі. Для автоматичних систем особливо важливо, щоб паливо подавалося безперервно, без застрягання (у разі тріски) або руйнування (особливо пелет) з утворенням дрібних частинок, які можуть накопичуватися в паливному тракті
Кількість золи	Місткість золи вказується у відсотках від маси палива у сухому вигляді. Кількість золи, що утворюється, залежить від: – зольності палива; – ефективності спалювання; – наявності сторонніх домішок і включень деревної кори

Дотримання цих стандартів дозволяє уникнути проблем, пов’язаних з паливом (наприклад, неефективне згоряння, надмірні шкідливі викиди в атмосферу, засмічення системи паливоподачі або утворення конденсату в димоході).

Постачальники палива можуть виробляти його відповідно до єдиних технічних умов, аналітики можуть дотримуватися стандартних процедур, а розробники котлів та обладнання для спалювання можуть проектувати їх відповідно до цих стандартів. Виробники котлів завжди наводять технічні умови, яким має відповідати паливо, що застосовується.

Європейським комітетом зі стандартизації (CEN, European Committee for Standardization) у рамках технічного комітету (CEN/TC 335 “Solid Biofuels and Pyrogenic Biocarbon”) розроблено низку стандартів для палива з біомаси, прийнятих Міжнародною організацією зі стандартизації (ISO).

Деревні тріски зазвичай поставляється в «сирому» вигляді, тобто без сушіння. Залежно від сезону, породи дерев і методів обробки відносний вміст води в таких трісках зазвичай становить 25...50 %. Вміст води суттєво впливає на густину деревини та її нижчу теплоту згоряння. Відповідні залежності, одержані на основі опублікованих даних [12, 13], зображені на рис. 6.4.

Згідно з нормами уряду Великобританії [19], середні значення нижчої теплоти згоряння та густини деревної тріски можуть бути прийняті рівними 13,6 МДж/кг та 253 кг/м³ відповідно. З цих значень, а також із співвідношень, показаних на рис. 6.2, можна дійти висновку, що вміст води, що відповідає LHV = 13,6 МДж/кг, становить 29,5 %, а щільність – 30,8 %. Це дає підставу використовувати 30 % як середній вміст води (МС) для деревної тріски при розрахунку кількості палива для котла на біомасі.

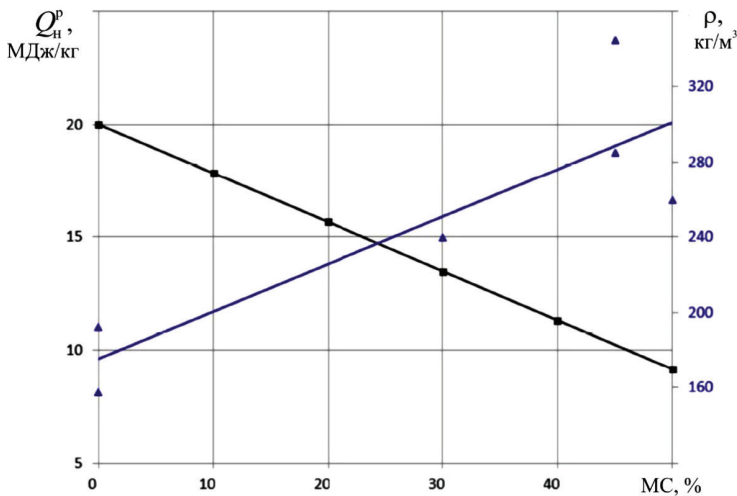


Рис. 6.4. Залежності нижчої теплоти згоряння (Q_n^p) і щільності деревних трісок (ρ) від їхньої відносної вологості (МС)

У цілому процес спалювання біомаси можна поділити на наступні послідовні етапи:

- попереднє нагрівання (до 100°C): прогрів палива перед початком його сушіння;
- сушіння ($100\ldots150^{\circ}\text{C}$): волога, що міститься в паливі, випаровується;
- піроліз ($150\ldots230^{\circ}\text{C}$): піролітичне розкладання деревини, в процесі якого вона розпадається на рідкі смоли, чадний газ та газоподібні вуглеводні;
- газифікація сухого палива ($230\ldots500^{\circ}\text{C}$): подальше розкладання сухого палива відбувається під впливом кисню, що надходить у котел з первинним повітрям для горіння;
- газифікація твердого вуглецю ($500\ldots700^{\circ}\text{C}$): із твердого вуглецю під впливом вуглекислого газу, водяної пари та кисню утворюється монооксид вуглецю з утворенням видимого полум'я;
- окиснення горючих газів ($700\ldots1400^{\circ}\text{C}$): горючі гази, що утворилися на попередніх етапах, згоряють далеко від колосникових ґраток котла під впливом вторинного повітря, що подається в котел.

Однак варто відзначити, що нагрівання біомаси на перших двох названих етапах при зазначених температурах може супроводжуватися певною втратою цінних вуглеводнів (скипидару тощо) та деяким зниженням LHV палива.

Слід також врахувати, що утворення оксидів азоту NO_x починає швидко збільшуватись при середній температурі згоряння вище 1300°C . Тому температуру згоряння слід підтримувати на рівні не більше 1200°C . Тут слід зазначити, що вимоги щодо контролю NO_x , передбачені у Додатку VI до МАРПОЛ 73/78, поширюються на встановлені суднові дизельні двигуни з вихідною потужністю понад 130 кВт [15]. Більше того, згідно з правилами ІМО Tier III викиди NO_x не повинні перевищувати $2,0\ldots3,4 \text{ г/кВт} \cdot \text{год}$, що відповідає $555,6\ldots944,4 \text{ мг/МДж}$ або $900\ldots1525 \text{ \%}$. Згідно з [16], концентрація NO_x у газах, що відходять від котла на біомасі (наприклад, при його тепловій потужності 7,6 МВт), оцінюється в 83 мг/МДж , що суттєво нижче вказаних допустимих значень. Відповідно, можна зробити висновок, що для котлів на біомасі не потрібні жодні контрзаходи щодо зниження викидів NO_x .

Деревні тріски практично не містять сірки, і, отже, в димових газах котла на біомасі практично відсутні її оксиди SO_x [17]. Тому немає необхідності встановлювати додаткове обладнання (наприклад, скрубери) для видалення цієї шкідливої хімічної сполуки з димових газів.

Для запобігання утворенню сажі необхідно забезпечити якомога повніше згоряння, що досягається шляхом забезпечення:

- повної сухості біомаси перед тим, як паливо перейде на стадію піролізу. Це означає використання палива з правильним вмістом вологи для котла або, у разі котла з рухомими ґратками – оптимізацію швидкості обертання ґраток, щоб паливо було повністю висушене;
- необхідної кількості первинного і вторинного повітря для горіння, щоб забезпечити повну газифікацію біомаси і повне згоряння газів, що при цьому утворюються.

6.3. Доставка, зберігання та поводження з деревним паливом

Деревне паливо потребує більше уваги перед тим, як його спалювати з прийнятною тепловою ефективністю та з найменшим небажаним впливом на довкілля.

Практичні аспекти доставки деревного палива споживачеві визначаються кількома факторами:

- типом палива (тріски, пелети);
- можливостями доступу транспортних засобів до місця розвантаження;
- типом транспортних засобів і способом їх розвантаження.

Приклади можливих варіантів доставки деревної тріски та пелет з короткою характеристикою їх переваг і недоліків наведені в табл. 6.2.

Конструкція паливосховища залежить від вибору палива та способу його доставки, доступного простору на ділянці й будь-яких інших фізичних обмежень, а також розташування котла. Берегові запаси тріски можна зберігати в закритих складських приміщеннях з достатньою вентиляцією або на майданчиках, захищених від прямого впливу атмосферних опадів навісами. Гранули повинні зберігатися в закритих контейнерах або бункерах, що саморозвантажуються, оскільки підвищена вологість повітря може призвести до склеювання гранул.

Для візуального контролю залишку деревного палива в закритих сховищах зазвичай встановлюють одне або кілька оглядових стекол або вікон. Існують також ультразвукові або лазерні системи визначення його рівня, які забезпечують функцію дистанційного моніторингу та можуть бути підключені до системи керування для попередження оператора про необхідність поповнення запасу палива.

Таблиця 6.2 – Огляд способів доставки деревного палива

Засіб доставки	Типові застосування	Переваги та недоліки
Бункер із пневматичним гнучким шлангом	Зазвичай гранули (пелети), але можуть використовуватися для перевезення тріски	Може доставляти великі обсяги, але потребує спеціальних транспортних засобів і вузлів підключення шлангів на паливосховище. Шланги можуть подовжуватися за рахунок приєднання додаткових секцій, що може бути потрібне в умовах обмеженого доступу до місця вивантаження. Інтенсивність подачі палива через шланг діаметром 100 мм не повинна перевищувати 12 т/год, щоб уникнути руйнування пелет під час їх розвантаження. Залежно від особливостей паливосховища, ця інтенсивність може знижуватися. Пневматичні системи можуть бути шумними та відрізнятися підвищеним пилоутворенням
Трейлер-самоскид	Пелети, тріски	Вантажні саморозвантажувальні автомобілі, причепи або напівпричепи з кузовом зазвичай широко доступні: вони швидко розвантажуються. Однак, потрібен хороший під'їзд автотранспорту та вільний простір для перекидання кузова. При цьому автомобіль зазвичай знаходиться вище за приймальний люк паливосховища (наприклад, заїхавши на рампу). Розвантаження самоскидів супроводжується значним рівнем шуму та пилоутворення
Трейлер з рухомих днищем	Тріски	Цей спосіб підходить для великих обсягів, але потрібен хороший під'їзд та достатньо місця для розвороту транспортних засобів. Вивантаження тріски відбувається з шумом та утворенням пилу

Спосіб подачі палива до котла залежить від виду палива та типу сховища. Деревні тріски зазвичай подаються в котел за допомогою шнекової системи, яка переміщає її з бункера, всередині якого працює мішалка, на колосники котла. Для систем великої продуктивності іноді використовуються скребкові ланцюгові конвеєри. У разі використання деревних гранул передбачається їх транспортування до котла за допомогою пневматичної системи, або подача самопливом з верхнього бункера або силосу.

Слід враховувати, що робота з деревним паливом та його зберігання пов'язані з певними ризиками для здоров'я та безпеки персоналу. Зокрема, монооксид вуглецю (CO), що виділяється паливом, може накопичуватися в герметичних ємностях (приміщеннях, бункерах) для його зберігання.

Тому рекомендується встановлювати відповідні системи сигналізації у паливосховищі та в приміщенні установки. Крім СО, пелетні сховища можуть породжувати значну кількість сухого пилю, який при високій концентрації може спричинити вибух.

6.4. Котли, що працюють на біомасі

Конструктивне різноманіття конструкцій котлів, у яких спалюється деревина, свідчить про те, що ідеального обладнання поки що не створено і, на жаль, існувати взагалі не може.

Порівняно з парогенераторами, що працюють на рідкому нафтовому паливі, котли, в яких спалюється деревина (пелети, тріски), відрізняються низкою особливостей:

- більшими габаритними розмірами, як самого котла, так і необхідного простору навколо нього (доступ для очищення, системи подачі палива та видалення золи тощо);
- вони повільніше реагують на зміни потрібної теплової енергії. Коефіцієнт зниження потужності, який є показником здатності котла працювати ефективно і стійко при тепловій потужності, менший, ніж її номінальне значення, у котлів на біомасі нижче, ніж у газових або мазутних аналогів;
- котельні установки, що працюють на деревних трісках або пелетах, потребують набагато більше місця через низьку енергоємність палива. З цієї причини необхідний доступ для підвезення деревного палива, придатний для великогабаритних транспортних засобів та/або частішого постачання;
- котли на біомасі виробляють летючу золу та тверді частинки, що може вимагати встановлення додаткового обладнання для боротьби з ними;
- розплавлена зола може утворити небажаний клінкер (шлак, що спікся) на колосникових ґратках. Температура плавлення кремнезему (основного компонента золи) становить 1700 °С. При наявності хлоридів, зола може плавитися при температурі 773 °С, що цілком відповідає температурі згоряння в котлі.

Більшість промислових котлів на біомасі мають теплову потужність від 50 до 5000 кВт і призначені для виробництва тепла у вигляді гарячої води. Котли потужністю понад 1500 кВт виробляють пару, а ті з них, які використовують як теплоносії термальне масло, випускаються потужністю понад 3000 кВт.

Вибір котла на біомасі залежить від різних факторів, зокрема:

- необхідної теплопродуктивності;
- типу та характеристик палива;
- швидкості реакції котла на зміну потрібної теплової потужності;
- вимог щодо обмеження викидів.

Невеликі котли можуть мати вбудований паливний бункер, який потребує регулярного ручного завантаження деревними гранулами, але в більшості випадків паливо подається для спалювання за допомогою автоматичних паливоподачків (стокерів). Розрізняють стокери з верхньою та нижньою подачею палива. Конструкція цих пристроїв визначається такими факторами, як потужність котла, тип палива та його вміст вологи, а також гнучкістю управління подачею, необхідною для забезпечення ефективності процесу спалювання і зниження шкідливих викидів в атмосферу.

Існує два основних типи систем автоматичної подачі: шнекова та плунжерна. Перша з них заснована на використанні гвинтового механізму, який обертаючись переміщує паливо вздовж осі шнека. Великою перевагою такої системи є те, що паливо можна транспортувати у будь-якому напрямку (включаючи повороти та переходи між різними вертикальними рівнями), використовуючи кілька послідовно розташованих шнеків. Це забезпечує більшу гнучкість при розміщенні котла та паливосховища. Однак системи зі шнековою подачею добре працюють тільки з паливом, що має відносно однорідну структуру за розміром, формою та вмістом вологи. Значні відхилення цих параметрів (від прийнятих при проєктуванні значень) можуть призвести до засмічення тракту і порушення паливоподачі.

Іншим варіантом є гідравлічні плунжерні паливоподачки, які в порівнянні зі шнековими системами, надійніші для великих котлів, оскільки вони можуть працювати з паливом з різними розмірами частинок та МС. Однак вони дорожчі за системи на основі шнеків і не можуть працювати більш ніж в одному горизонтальному рівні. Крім того, існує невеликий ризик займання гідравлічного масла.

6.4.1. Котли з механічним топковим пальником

Пальники цього типу відносяться до стокерів з верхньою паливоподачею. Вони найчастіше використовуються для котлів невеликої потужності (30...50 кВт), але можуть використовуватись і для агрегатів потужністю до 1000 кВт. За допомогою шнека паливо подається на колосникові ґратки, які можуть бути виконані також у вигляді чавунної труби (див. рис. 6.5).

Механічні пальники топки використовуються для подачі деревних трісок і пелет, МС яких становить менше 30 %. Невеликий розмір камери згоряння означає, що площа її вогнетривкого облицювання, яке відбиває тепло на деревне паливо і підсушує його, обмежена. Це робить даний тип котла більш чутливим до МС, але водночас посилює його реакцію на зміни потреби у теплі, порівняно з іншими котельними системами.

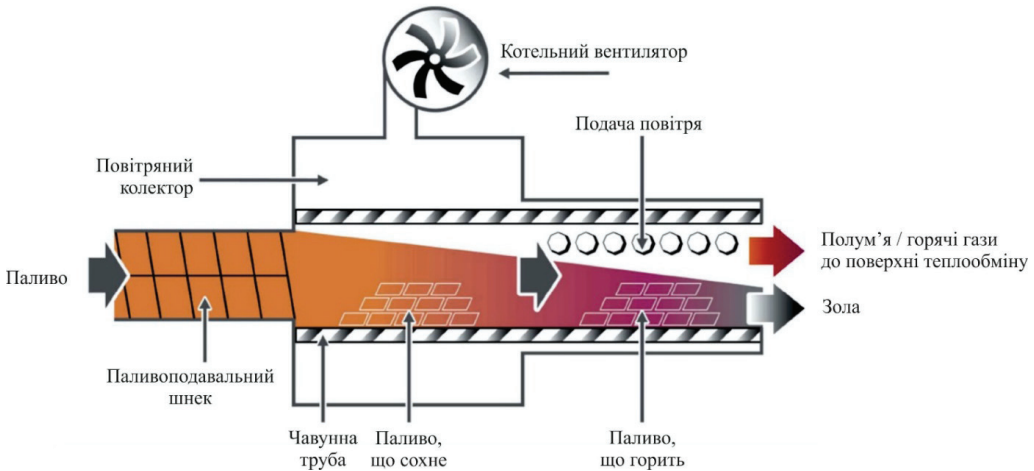


Рис. 6.5. Конструктивна схема котла з механічним пальником

Зола, що утворилася в результаті згоряння деревини, скидається при подачі шнеком нового палива з колосникових ґраток у зольник.

Первинне та вторинне повітря для горіння зазвичай подається одним вентилятором, що обмежує можливість підтримки нижчої (порівняно з зоною вторинного горіння) температури на колосникових ґратках.

Котли такого типу відрізняються найпростішою системою автоматичної подачі палива та порівняно низькою вартістю. Однак їх потужність дуже чутлива до змін МС та розміру трісок / гранул.

Якщо МС занадто високе, то можливе утворення чорного диму (сажі) через неповне згоряння. Невеликі котельні установки можуть не мати окремих вентиляторів первинного та вторинного повітря для горіння. Це ускладнює контроль температури горіння і може призвести до плавлення золи на колосникових ґратках, а також ускладнює управління утворенням NO_x . Першій проблемі можна запобігти, вбудувавши в колосникові ґратки контур водяного охолодження, а другій – шляхом рециркуляції димових газів у камеру згоряння, для зменшення концентрації кисню.

6.4.2. Котли з рухомими колосниковими ґратками

У цих агрегатах, також відомих як котли зі ступінчастими або похилими колосниками, реалізовано принцип верхньої подачі палива. Їхня потужність широко варіюється – від 10 до 10000 кВт.

Паливо подається на ряд похилих плоских панелей (також званих жаровими ґратками), які рухаються зворотно-поступально, змушуючи паливо переміщатися по похилій поверхні у бік зольника (див. рис. 6.6). Таке поступове переміщення палива означає, що етапи його горіння відбуваються в різних місцях колосникових ґраток. Це дозволяє краще контролювати загальний процес горіння. Рухливі колосникові ґратки знижують ймовірність утворення клінкера на їх поверхнях, що дозволяє дещо пом'якшити вимоги до допустимого складу і характеристик біомаси.

Змінюючи швидкість руху колосникових ґраток, можна варіювати тривалість перебування в зоні сушіння, що забезпечує можливість використання в котлі палива з широким діапазоном МС (до 55 %). Це сприяє повному згорянню палива, запобігаючи утворенню сажі.

Простір усередині камери згоряння дозволяє ефективно використовувати здатність вогнетривкої футеровки відбивати тепло на паливо, що надходить, яке в цьому випадку може мати підвищений вміст вологи. Однак, хороша відбивна здатність футерування обумовлює уповільнення реакції котла на зміни потреби в теплі.

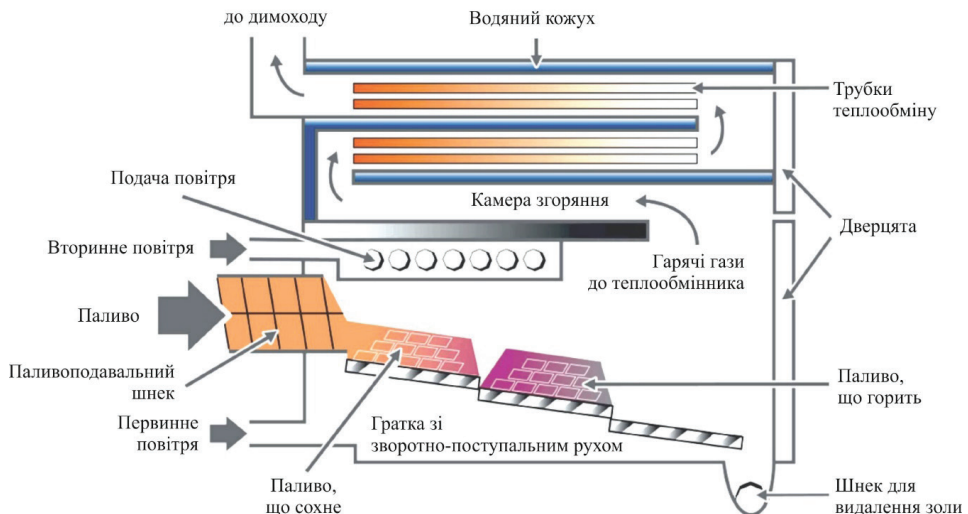


Рис. 6.6. Конструктивна схема котла з рухомими колосниковими ґратками

У котлах з рухомими ґратками можна спалювати деревні тріски та пелети. Однак найчастіше використовуються тріски, оскільки вони дешевші, а їх МС, як правило, вище, ніж у деревних гранул. Біомаса подається в котел за допомогою шнекового або плунжерного паливopодавальника. Для підведення первинного та вторинного повітря зазвичай використовуються окремі вентилятори, що дозволяє гнучкіше керувати роботою котла.

Одним із прикладів такого типу котлів є конструкція, що передбачає спалювання біомаси на конічних рухомих колосникових ґратках, які складаються з кількох кілець, що обертаються незалежно одне від одного (див. рис. 6.7).

Кругла форма дозволяє повністю використовувати поверхню ґраток, не залишаючи застійних зон зі зниженою температурою. Паливо, яке може мати підвищену (до 65 %) вологість, безперервно подається шнековою системою до вершини конуса і залишається на колосникових ґратках до повного згоряння. Повертаючись у різні боки, колосникові кільця забезпечують рівномірний розподіл палива. Плавне регулювання їхньої швидкості обертання за допомогою частотно-регульованого електроприводу забезпечує ефективне стабільне горіння.

Низький рівень шкідливих викидів досягається завдяки рівномірній подачі первинного та вторинного повітря, що незалежно регулюється для кожного колосникового кільця. Подача з-під них первинного повітря, до якого може підмішуватися рециркуляційний димовий газ для підтримки оптимальної температури горіння, сприяє більш повному спалюванню

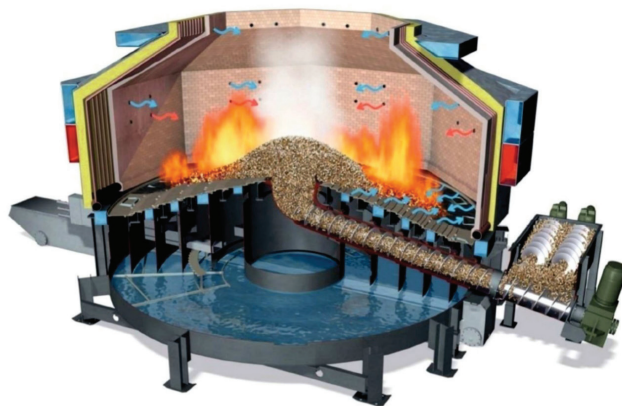


Рис. 6.7. Конструктивна схема котла з конічними рухомими колосниковими ґратками

палива. Повторне повітря подається в топку на трьох рівнях для забезпечення низького рівня викидів СО.

Швидкість обертання периферійного кільця ґраток, призначеного для збору золи та її допалювання за допомогою первинного повітря, що подається до неї, автоматично регулюється з метою мінімізації кількості вогнетривких частинок. Скребки, що обертаються, видаляють золу з цього кільця через спеціальні отвори в ньому. Зола падає в піддон з водою, що знаходиться під колосниковими ґратками. Таке рішення сприяє охолодженню золи, металевих елементів конструкції та підвищенню безпеки експлуатації котла.

6.4.3. Котли з нижньою паливоподачею

У котлах з нижнім завантаженням паливо подається шнеком у камеру згоряння з-під колосникових ґраток. Паливо проштовхується вгору через перевернутий конус, утворюючи на колосникових ґратках купол, у якому відбувається горіння (див. рис. 6.8). У міру надходження палива зола падає з периферії купола в розташований нижче зольний бункер.

У котлах цього типу, які випускаються потужністю до 5000 кВт, можна використовувати деревні тріски та пелетне паливо, зазвичай із МС менше 30 %. Більшість із них мають окремі вентилятори первинного та вторинного повітря для горіння, що сприяє повному згорянню палива.

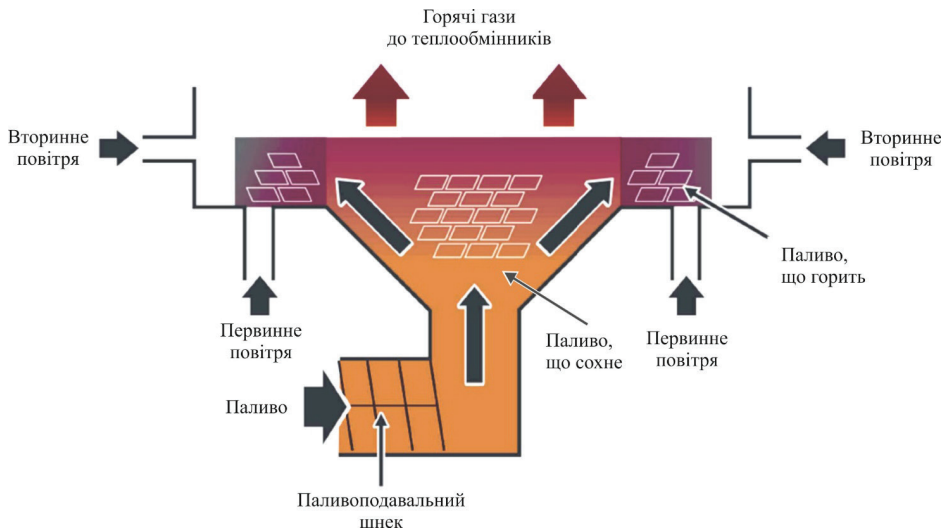


Рис. 6.8. Конструктивна схема котла з нижньою паливоподачею

Основними перевагами котлів з нижньою паливоподачею є простота конструкції та порівняно швидка реакція на зміни потреби в теплі. Однак вони можуть працювати лише на паливі, вологість і максимальний розмір частинок (фракцій) якого лежать у вузьких діапазонах.

6.4.4. Котли зі спалюванням палива у псевдозрідженому шарі

Спочатку застосування технології спалювання палива в псевдозрідженому шарі було обмежено великомасштабними котельними установками електростанції, але тепер випускаються відповідні котли порівняно невеликої потужності (до 500 кВт). Їх принцип роботи полягає в тому, що частинки палива взважуються і згорають у шарі гарячого піску (або аналогічного матеріалу), який спочатку нагрівається мазутним або газовим пальником і псевдозріджується струменями повітря знизу. Це забезпечує безперервне переміщення палива з первинним повітрям і, отже, більш ефективне згоряння, що особливо важливо для палив низької якості з різним МС. Вторинне повітря для горіння подається у зону над псевдозрідженим шаром задля забезпечення повного згоряння (див. рис. 6.9).

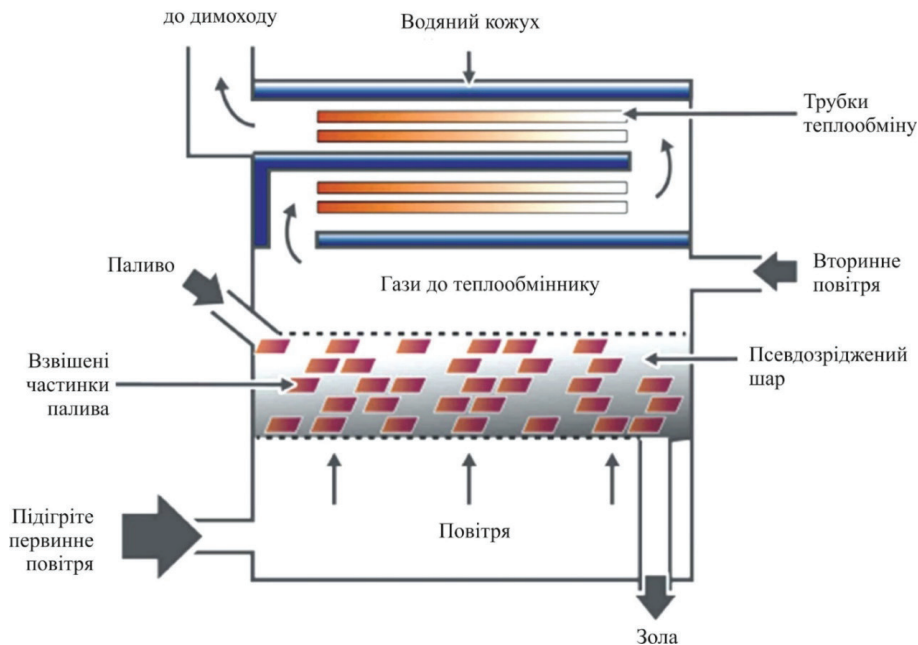


Рис. 6.9. Конструктивна схема котла зі спалюванням палива у псевдозрідженому шарі

6.4.5. Видалення золи та шлаку

Зола, що утворюється при спалюванні твердої біомаси, в ідеалі має складатися лише з негорючих мінеральних компонентів палива. На практиці зола містить кілька не згорілих органічних речовин, а також можливі забруднення (пісок, ґрунт).

Котельна зола поділяється на два типи:

- донна зола для котла на біомасі становить близько 98 % золи. Вона скупчується на колосникових ґратках і, у міру надходження палива, падає з них у вбудований зольник;
- летюча зола – це дрібна фракція, яка знаходиться у зваженому стані димових газів. Вона містить токсичні тверді частинки металів і їх солей, небезпечна для здоров'я та повинна уловлюватися з димових газів у процесі їх очищення з подальшою утилізацією відповідним чином.

Донна зола також має розглядатися як небезпечні відходи та підлягає звичайній утилізації – похованню на полігоні.

Шлак (або клінкер) – це склоподібний матеріал, який утворюється за умови перевищення температури плавлення золи. Температура плавлення золи залежить від складових палива. Зокрема, високий вміст хлоридів може значно знизити температуру плавлення золи та призвести до утворення клінкеру. Аналогічно, якщо температура на колосникових ґратках стає занадто високою, наприклад, через сухе, ніж зазвичай, паливо або недостатньо швидке відведення тепла з котла, утворюється клінкер.

Клінкер може викликати проблеми з колосниковими ґратками та компонентами системи золовидалення, такими як шнеки, що призводить до необхідності їх ремонту та порушення процесу нормальної експлуатації котельної установки. Конструкція котлів дозволяє уникнути утворення клінкеру в нормальних умовах шляхом регулювання температури на колосникових ґратках. Деякі котли оснащені водоохолоджувальними ґратками та/або рециркуляцією димових газів для обмеження температури на ґратках.

6.4.6. Димоходи та шкідливі викиди

Система відведення димових газів для котла на біомасі повинна виконувати три функції:

- забезпечувати достатню тягу для видалення продуктів згоряння з котла за будь-яких умов експлуатації;

- підтримувати необхідну, відповідно до норм якості повітря, концентрацію продуктів згоряння;
- запобігати попаданню продуктів згоряння в житлові (або потенційно житлові) приміщення, щоб унеможливити створення там загрози для здоров'я людей.

Системи відведення відпрацьованих газів для котлів на біомасі зазвичай складаються з більшої кількості компонентів, ніж аналогічні системи для котлів, що працюють на нафтовому або газовому паливі.

Котли на біомасі завжди повинні працювати при меншому тиску в камері згоряння, ніж атмосферний, щоб горючі гази та продукти згоряння всередині котла не могли вийти в приміщення котельного відділення. Цей негативний тиск створюється за рахунок тяги в газовідвідному тракті, зокрема завдяки ефективній висоті вертикального димоходу. Зазвичай не рекомендується використовувати додаткові вентилятори з примусовою тягою (димососи) понад тих, що встановлені в котлі, або як частину обладнання для зниження викидів (наприклад, циклонні уловлювачі сажі).

Довжина ділянки газовідвідного тракту між котлом та вертикальним димоходом має бути мінімальною. У димоході повинні бути передбачені точки доступу для його очищення, а також встановлені стабілізатори тяги та вибухозахисна панель. Вертикальний димоход повинен мати відкритий вихід в атмосферу, а також бути оснащеним зливом для відведення конденсату та дощової води.

Крім вуглекислого газу та водяної пари, основними викидами, які притаманні котлам на біомасі, є:

- чадний газ (CO);
- оксиди азоту (NO_x);
- тверді частинки (PM), включаючи летючу золу, солі, леткі органічні сполуки, сажу та органічні сполуки, що конденсуються.

Ці шкідливі викиди можна обмежити, головним чином ретельно контролюючи умови згоряння. Однак існує компроміс між обмеженням температури згоряння для зниження викидів NO_x (наприклад, за допомогою рециркуляції димових газів) та забезпеченням повного згоряння для обмеження викидів CO , сажі та органічних сполук. Між різними забруднювальними речовинами протікають складні хімічні реакції та взаємодії.

Невеликі котли потужністю до 300 кВт, як правило, не оснащуються спеціальним обладнанням для боротьби із забрудненням довкілля внаслідок спалювання біопалива. Більші котли часто оснащуються циклонними

уловлювачами сажі, або вбудованими в котел, або окремим пристроєм, встановленим у газовідвідній системі перед вертикальним димоходом. Інші методи зниження викидів твердих частинок включають встановлення різних фільтрів (керамічних, електростатичних та ін.).

Додаткове зниження викидів NO_x з великих котлів може бути досягнуто за допомогою обробки димових газів шляхом застосування систем селективного каталітичного (SCR) або некаталітичного (SNCR) відновлення азоту. Як правило, такі системи використовуються лише в котлах на біомасі, коли використовують забруднені деревні відходи.

Моніторинг викидів у атмосферу зазвичай проводиться, коли цього вимагають специфічні правила експлуатації (наприклад, плавання у зонах регульованих викидів, emission control areas – ECA). Зазвичай це стосується спалювання забруднених відходів деревини або установок з номінальною тепловою потужністю 1000 кВт і більше. Моніторинг може бути безперервним або періодичним, залежно від забруднюючої речовини, що підлягає моніторингу, та вимог компетентних наглядових органів. Для безперервного моніторингу викидів потребується оснащення котельної установки штатною системою моніторингу. Періодичний моніторинг потребує відбору проб представниками акредитованих організацій.

Від деревини до пелет, золи та добрив

Характерні етапи використання деревини як палива часто є обов'язковими з точки зору Homo sapiens (людини розумної).

Деревина як паливо почала застосовуватися людиною раніше будь-яких інших видів палива. На зміну деревини прийшли інші види палива, постійно відносно скорочуючи її споживання. Однак у даний час використання деревного палива характеризується черговим виплеском широкого застосування з сучасними системами автоматики цього дешевого альтернативного палива.

На рис. 6.10 зображено в загальному вигляді рух деревини від її заготовки до ліквідації відходів спалювання.



Рис. 6.10. Характерні стадії виробництва й застосування деревних пелет та утилізація відходів від їх спалювання

Питання для самоконтролю до розділу 6

1. Чому деревне паливо останнім часом називають альтернативним?
2. У яких випадках на суднах може мати перевагу деревне паливо?
3. Які хімічні елементи домінують у деревині?
4. З яких речовин складається деревина?
5. Що таке «целюлоза», «пентози» та «гексози» і «лігнін» – стосовно деревини?
6. Яку роль відіграє целюлоза в складі деревини?
7. Що є передумовою для утворення оксидів вуглецю і води при спалюванні холоцелюлози як основної горючої речовини у деревині?

8. За яких умов утворюється монооксид вуглецю при згорянні деревини?
9. На яких етапах згоряння деревини протікають ендотермічні реакції, а на яких екзотермічні?
10. Чи утворюються оксиди азоту у димових газах котлів, в яких спалюється деревне паливо?
11. Що таке «повне» і «неповне» згоряння деревини?
12. Чим саме зола від спалювання деревини корисна для сільського господарства?
13. Чим відрізняється вільна вода від зв'язаної в деревині?
14. Назвіть основні фізико-хімічні процеси, що протікають при спалюванні деревини.
15. Чому при нормальній температурі деревина не вступає в хімічну взаємодію з киснем?
16. Які речовини утворюються при повному згорянні деревини у повітряному середовищі?
17. При яких температурах відбувається сушка деревини, а при яких – піроліз?
18. Що таке «деревні тріски» і «пелети»?
19. Яким чином виготовляються паливні пелети?
20. Назвіть основні фізичні характеристики деревного палива.
21. Чому пелети виготовляють за певними стандартами?
22. Які послідовні процеси спостерігаються при спалюванні пелет?
23. Звідкіля беруться оксиди азоту NO_x у димових газах котлів, в яких спалюється деревне паливо?
24. Назвіть способи подачі пелетів до топки котла.
25. Охарактеризуйте будову котлів на біомасі:
 - з механічним топковим пальником;
 - з рухомими колосниковими ґратками;
 - з конічними рухомими ґратками;
 - з нижньою паливоподачею;
 - зі спалюванням деревинного палива у псевдозрідженому шарі.
26. Назвіть шкідливі (токсичні) речовини у димових газах котла, що працює на деревному паливі.
27. Як запобігти шкідливим викидам від котлів, що працюють на деревному паливі?

7. АЛЬТЕРНАТИВНІ ПАЛИВА

Бажання знизити чималі витрати на теплову енергію обумовлює пошук і застосування замість традиційних інших, тобто альтернативних, дешевших палив.

До таких палив, як зазначалось у попередньому розділі, відносяться деревні тріски та пелети. Наразі у розробці знаходиться значна кількість інших палив, тобто альтернативних (від лат. Alternatus – інший). Комплексне використання альтернативної енергетики є частиною державної енергетичної політики всіх країн і веде до зниження їхньої енергозалежності.

Сучасні альтернативні палива, що відносяться до біоенергетики, є перспективними і для України. Наприклад, за підсумками 2020 року у біоенергетиці в Україні було заміщено 5,2 млрд м³ газу при загальному споживанні близько 30 млрд м³, що дозволило заощадити значні кошти. Перспективними видами біологічної паливної сировини в Україні є:

- відходи сільського господарства;
- відходи після сортування побутового сміття або спеціально вирощені енергетичні рослини;
- водна біомаса (спеціально вирощені водорості).

Україна як потужна аграрна країна, яка в останні роки отримує щорічно врожай зернових і олійних культур близько ста мільйонів тонн, має значний потенціал у цьому напрямі. «Наше майбутнє – це аграрна біомаса. Це те, чого у нас багато і що практично не використовується, – це солома, стебла кукурудзи, стебла соняшнику та пшениці», – зазначив голова Біоенергетичної Асоціації України Г. Гелетука.

У Державному агентстві з енергоефективності та енергозбереження вважають, що потенціал заміщення газу за рахунок біоенергетики нині оцінюється у 37 млрд м³ на рік.

До альтернативних джерел енергії відносяться аквазин, біометан, «бактеріальне» біопаливо, водовугільне паливо, дизель-паливо із переробленого сміття, диметилловий ефір, паливо із пластикових відходів і паливо з рослинної сировини.

7.1. Рідке та газоподібне альтернативні палива

Одні із можливих і наразі застосованих альтернативних палив: аквазин, біометан, бактеріальне біопаливо, водовугільне паливо, дизпаливо із сміття, диметилловий ефір і паливо із пластикових відходів.

Останнім часом чимало точилось кривотлумачень щодо застосування нових невикопних видів палив, зокрема, аквазину, що, згідно з назвою, являє собою суміш води і вуглеводнів.

Аквазин – це високоефективне паливо, що виробляється шляхом змішування води з продуктами нафтопереробки, або з природним чи попутним газом за допомогою емульгатора, який не дозволяє розшаровуватися водно-бензиновій суміші. Таким чином, це стійка суміш. Аквазин служить заміником бензину, авіагасу та дизельного палива. Його переваги перед традиційними видами палива – знижений вміст шкідливих речовин і відсутність сполук свинцю у відпрацьованих газах.

Біометан одержують, переробляючи біогаз за допомогою новітніх технологій. Біометан також відомий як біоприродний газ або відновлювальний природний газ-метан, який не має викопного походження, а виробляється з біогенних речовин і є компонентом біогазу. Для його виготовлення використовуються як природні, так і технічні методи. Це майже 100 % метан, що утворюється або шляхом збагачення біогазу, або шляхом газифікації твердої біомаси. Збагачений біометан не відрізняється від природного газу, тому його можна транспортувати й вживати таким же чином.

Біометан використовується для виробництва електроенергії та тепла на комбінованих теплоелектростанціях, газових теплових насосах, паливних елементах і як паливо для транспортних засобів.

«Бактеріальне» біопаливо одержують, застосовуючи штами бактерій і дріжджів, здатних виробляти бісаболен – органічну безкольорову рідинну речовину, що відноситься до роду терпенів (клас вуглеводнів), який використовується у парфумерії та для виробництва ароматизаторів. Випробування показали, що бісаболен може стати альтернативною сировиною для біосинтезу дизельного палива.

Біопаливо, отримане на основі використання бісаболону, має властивості, ідентичні дизельному паливу D2, але його структура набагато стійкіша до низької температури. На відміну від етанолу, який може використовуватися тільки як добавка до бензину, це паливо можна заливати у будь-яких кількостях безпосередньо в баки важкої техніки

з дизельними двигунами та в баки реактивних літаків. «Бактеріальне» біопаливо на основі бісаболону менш агресивне по відношенню до трубопроводів і цистерн.

Водовугільне (водокутне) паливо – це суміш, яка на 60...70 % складається з тонкоподрібненого вугілля та на 29...39 % з води. Ще один відсоток посідають пластифікатори, які не дозволяють суспензії розшаровуватися на складові компоненти та підтримують її однорідність. Таке паливо є ефективним заміником газомазутного палива у децентралізованих системах виробництва електрики й теплоти.

Для виробництва розробленого понад 20 років тому водокутного палива ШКРП (штучного композитного рідкого палива) використана кавітаційна технологія обробки вугілля. Його подрібнюють спочатку до 2 мм, далі доподрібнюють в диспергаторі ультратонкого подрібнення до стану порошку. Після цього порошок змішується з водою й технологічними добавками та надходить у кавіатор, де відбувається доробка. Паливо, що одержується, характеризується такими показниками: калорійність – до 6000 ккал/кг, зольність – 1,0...1,5 %, плинність – 900...1000 сПз (сантипуаз) у діапазоні температур 20...70°C, висока стабільність. Воно може зберігатися без руйнування фізико-хімічної структури понад 12 місяців. Висока калорійність водокутного палива досягається за рахунок попереднього збагачення вугілля, відмитого у флотаційних машинах, із вмістом золи до 2...3 % у твердій фазі та високою концентрацією вугілля до 70...75 %. Підвищення динамічної стійкості палива забезпечується спеціальними добавками, що створюють електростатичний бар'єр між частинками твердої фази, а також використанням твердої ультрадисперсної фази (менше 1 мкм).

Дизельне паливо із переробленого сміття – це вдала утилізація шляхом переробки органічних і біологічних відходів у рідке паливо. Види відходів для переробки: дерево та похідні (папір, тирса тощо); рослини та похідні; тканини, біовідходи, зіпсовані продукти; пластмаси всіх видів; гума, автопокришки; відходи тваринного походження, включаючи сіно, соломку та стружку; лікарняні відходи; відходи рослинного походження, включаючи гній та послід тварин; відпрацьовані олії всіх видів, смоли, бітум, жири всіх видів, віск; відходи нафтогазового комплексу тощо. Переробка полягає в наступному. Попередньо осушений вихідний матеріал змішується з каталізатором, і довгі молекули (вуглеводневі ланцюги) при температурі близько 390°C змінюють форму, тим самим перетворюють сировину в дизельне паливо. Застосування каталізатора на основі глини та мінералів, що діє як сильна кислота, гарантує високий вихід продукції,

високу якість і дозволяє проводити синтезування кінцевого продукту за низьких температур.

Диметиловий ефір (ДМЕ, C_2H_6O , або CH_3OCH_3) – це простий ефір, що широко використовується на практиці. Його температура кипіння $25^\circ C$. ДМЕ являє собою безбарвний газ, який при нормальних умовах в 1,63 разів важче повітря. Добре змішується з водою. Температура спалаху $41^\circ C$ і самозаймання $350^\circ C$. Він може виготовлятися як з вугілля чи природного газу, так і з біомаси, але найбільше виготовляється із відходів целюлозно-паперового виробництва. Зріджується при невеликому тиску.

ДМЕ – паливо без вмісту сірки; вміст оксидів азоту у вихлопних газах на 90 % менше, ніж у бензину. Теплота згоряння ДМЕ близько 30000 кДж/кг, у класичного нафтового палива близько 42000 кДж/кг. Особливістю застосування є його вища окислювальна здатність (завдяки вмісту кисню), ніж у класичного палива. Застосування диметилового ефіру не вимагає спеціальних фільтрів, але необхідна переробка систем живлення (установка газобалонного обладнання, коригування сумішоутворення) та запалення двигуна. Без переробки можливе застосування в LPG-двигунах при 30 % вмісту у паливі.

Паливо із пластикових відходів одержують наступним чином. Процес заснований на фракціонувій деполімеризації і схожий на крекінг сирої нафти. При температурі $400^\circ C$ (яка значно нижча за температуру при звичайному крекінг-процесі, такому як піроліз) довгі вуглеводневі ланцюжки піддаються поділу, потім випарюються і осаджуються в конденсаторі у вигляді дизельного палива. В основі лежить каталітичний піроліз. Як відомо, піроліз – це термохімічне розкладання речовини зі значним вмістом вуглецю. Оскільки пластикові відходи в природі розкладаються дуже повільно, то виготовлення із них палива – це вдала їх утилізація, та ще й рентабельна.

7.2. Тверде альтернативне паливо з рослинної сировини

З рослин, які ростуть у теперішній час та використовуються за призначенням, також виготовляється і звичайне паливо, а саме: дрова, паливні брикети, солома, кукурудзяні стебла, лушпиння соняшника тощо.

Дрова у вигляді шматків дерева зазвичай спалюються в печах, камінах, топках або багаттях для отримання теплоти, жару та світла.

Ваговий процентний склад будь-якої дров'яної маси приблизно однаковий. До нього входить до 90 % целюлози, 7...8 % супутніх вуглеводнів,

решта (1...3 %) – мінеральні речовини. Дрова мають порівняно невелику теплопродуктивність, підвищену вологість і малу щільність. Вони зручні тим, що містять мало золи (1...2 %), легко займаються і дають довге полум'я.

Вологість свіжозрубаних дров дорівнює приблизно 45...65 %; залежить від породи дерева, його віку та часу рубки. Чим молодше дерево, тим більше в ньому води. Взимку та восени дерева містять найменше води, тому ліс на дрова потрібно рубати в цей час. У висушених на свіжому повітрі протягом 1...1,5 років у дровах залишається близько 20 % води.

При опалюванні бажано, щоб тепловиділення відбувалося повільніше і якомога довше. Для опалювальних цілей найкраще підходять дрова з листяних порід. Для печей і камінів використовують переважно дрова таких порід, як дуб, ясен, береза, ліщина, тис, глід тощо.

Показники теплотворної здатності дров різних порід деревини різко коливаються. В середньому нижча теплота згоряння становить ~ 15000 кДж/кг, а щільність коливається в межах 330...495 кг/м³. Найлегші ялинкові дрова, найважчі грабові.

Паливні брикети (євродрова) – це спресовані відходи деревообробки (стружка, тріска), відходи сільського господарства (солома, лушпиння насіння соняшника, гречки) а також торфу. Вони мають досить широке застосування. Насамперед, використовуються для опалення приватних будинків у різних типах топок і печей, дров'яних котлах, камінах, при приготуванні їжі на грилі. Паливні брикети при горінні не іскряться, не виділяють чадний газ (СО), дають довге і рівне полум'я.

Матеріалом паливного брикету у повному обсязі є природна сировина. Сполучною речовиною є натуральний «живий» лігнін, що міститься в клітинах відмерлої рослинної сировини. Після термічної обробки сировини у процесі виробництва євродрова не піддаються впливу грибків.

У порівнянні з природними дровами, євродрова, через більшу щільність, довше горять; через їх форму зручно і зберігати, і використовувати. Мають високу теплотворність. Вони дають у середньому вдвічі більше тепла, порівняно зі звичайними дровами. Вміст золи після згоряння брикетів у межах 1...3 %.

Виділяють 3 типи паливних брикетів:

- RUF-брикети у формі найбільшої цегли прямокутної форми;
- NESTRO-брикети циліндричної форми, іноді з радіальним отвором усередині;
- Pini&Kay-брикети, що мають 4, 6 або 8 граней з поздовжнім радіальним отвором усередині.

Суттєвим кроком у здешевленні альтернативного палива є вирощування біомаси на енергетичних плантаціях. Це передбачає створення спеціальних енергетичних плантацій з порід деревини та трави, що швидко ростуть поблизу споживача енергії. У Швеції, наприклад, плантації верби на заболочених землях дають 25 т деревини з 1 га території на рік. Транспортні засоби, що працюють на генераторному паливі, дозволяють значно знизити викиди в атмосферу вихлопних і парникових газів, забруднених оксидами сірки, підвищуючи тим самим і екологічність виробленого продукту. Адже деревне – паливо, як вважається, екологічно чисте, деревина не містить сірки, хлору та інших шкідливих для атмосфери елементів.

Також і для України притаманним є таке альтернативне паливо. Якщо Україна вирощуватиме енергетичні рослини хоча б на одному мільйоні гектарів деградованих земель, це дозволить замістити в еквіваленті до 5 млрд м³ газу на рік. Дочірня компанія НАК «Нафтогаз України» – «Нафтогаз Тепло» повідомила, що розглядає питання про переведення ТЕЦ, що виробляють енергію з природного газу на біосировину з очерету, або соломи.

Солома зернових і ріпаку, стебел кукурудзи, соняшнику тощо є основними складовими потенціалу біомаси в Україні. За складом вона відрізняється від деревних відходів і тирси значним вмістом летких речовин, низькою щільністю та невеликим часом горіння. Солома – висококалорійне паливо: кілограм соломи дає в середньому 3 кВт·год енергії. Це означає, що при спалюванні 3 кг соломи виділяється приблизно така ж кількість енергії, що і при спалюванні 1-го літра дизельного палива або 1-го кубометра природного газу.

Рациональним наразі є одержання палива із соломи шляхом брикетування. Щільність будь-яких брикетів, у тому числі і з соломи, досягає 1,4 кг/дм³. Переробка соломи на брикети та пелети вирішує проблеми зберігання й транспортування сировини, що робить солому універсальним паливом. Складнощі у заготівлі та використанні також є. Наприклад, солома вимагає спеціального температурного режиму спалювання. При надто високій температурі солом'яна зола починає плавитися та утворює шар, схожий на клінкер, через який заклинюється механіка котла.

Кукурудза складна в плані заготівлі: восени, коли прибрано врожай, її стебло ще занадто вологе і його доведеться досушувати, а після зими рослина полягає, і зібрати стебла комбайном практично неможливо, а вручну – невиправдано дорого.

Лушпиння соняшника (лузга) – одне з найбільш економних твердих біопалив. За статистикою Мінагрополітики, на нього вже перейшло 60 % олійно-переробних підприємств України. Зольність лушпиння відносна невисока, лежить у межах 3...4 %.

У табл. 7.1 наведені характеристики твердого альтернативного палива з рослинної сировини.

Таблиця 7.1 – Показники твердого біопалива

Вид палива	Зольність, %	Теплота згоряння, кДж/кг	Щільність, т/м ³
1. Солома	—	10500...12500	—
2. Солома в тюках	—	14200	—
3. Пелети із соломи	4	16500...18800	0,7...0,9
4. Брикети із соломи	5,5	15400...21000	1,08
5. Стебло кукурудзи, качани	—	12500	—
7. Брикети із стебел кукурудзи, кочанів	3	18000	0,75...0,89
7. Стебло соняшника	—	12500	—
8. Брикети зі стебел соняшника	4,3	18100	0,85...0,89

Торф – органічна рихла гірська порода, яка знаходить використання як горюче корисне викопне. Він утворюється у процесі природного відмирання та неповного розпаду болотних рослин і тварин в умовах надлишкового зволоження й обмеженого доступу повітря. Компонентний склад органічної маси: водорозчинні речовини 1...5 %, целюлоза 4...10 %, гумінові кислоти 15...50 %, бітуми 2...10 %, легкогідролізні з'єднання 20...40 %, лігнін 5...20 %. У природному стані торф містить у собі 87...95 % води, а вологість сухого торфу складає 20...30 %. Питома вага останнього становить 150...200 кг/м³. Він являє собою складну суміш органічних і мінеральних речовин. Органічні речовини містять водорозчинні компоненти (1...5 %), бітум (2...10 %), сполуки, що легко гідролізуються (20...40 %), целюлозу (4...10 %), гумінові кислоти (15...50 %) та лігнін (5...20 %). У верхньому торфі міститься мінеральних речовин небагато (1...5 %), а у низькому значно більше (12...20 %). Ці речовини визначають зольність торфу. Хімічний склад золи в основному представлений кремнієм, кальцієм, залізом і алюмінієм. Загалом торф – це складний, багатокомпонентний матеріал, і його склад може коливатися в залежності від типу торфу, місця розташування й умов його створення.

Торф має багато сфер застосування в енергетиці як паливо для виробництва електроенергії й тепла на електростанціях або безпосередньо як джерело опалення для промислових, житлових та інших суб'єктів; у садівництві та сільському господарстві як добриво; в хімічній промисловості й медицині тощо.

Основними видами використання торфу є отримання з нього торф'яного палива та хімічних продуктів, таких як гумінові препарати, барвники, целюлоза, бітуми, віск, парафін, етиловий спирт, оцтова кислота, щавелева кислота, кормові дріжджі, дьоготь тощо. Хімічні продукти з торфу одержують напівкоксуванням, газифікацією, мокрим обвуглюванням, екстракцією. З 1 тонни сухого торфу можна отримати 450...700 кг гумінових препаратів, 150...200 кг целюлози, 40...50 кг парафіну, до 45 кг етилового спирту і т. д.

Наприклад, торф застосовується в зерносушарках із теплообмінниками. Через досить високий рівень тепловіддачі його називають молодим вугіллям. Рівень зольності торфу дещо нижчий за вугілля, але все одно досить високий.

Торф широко розповсюджений на Землі. Близько 60 % усіх заболочених територій мають запаси торфу. За різними оцінками, у світі від 250 до 500 млрд тонн торфу (у перерахунку на 40 % вологості).

Він покриває близько 3 % площі суші. При цьому у північній півкулі торфу більше, чим у південній. Заторфованість зростає при русі до півночі і при цьому зростає частка верхніх торф'яників. Так,

у Німеччині площа торф'яників займає 4,8 %;

у Швеції – 14 %;

у Фінляндії – 30,6 %;

у Росії – 31,8 % у Томській області (Васюганські болота), 12,5 % у Вологодській області.

За оцінками компанії Peat Resources (2010 рік) на першому місці в світі по запасам торфу знаходиться Канада (170 млрд т), на другому Росія (150 млрд т). Індонезія є домівкою найбільших тропічних торф'яників у світі загальною площею понад 13 млн га, розташованих на трьох великих островах: Суматра, Калімантан і Папуа. Канада, Росія, США та Індонезія мають більше всього торф'яників у світі.

Торф знаходиться в одній ціновій групі з паливною тріскою та дровами. Як замітник газу, торф використовується в Західних і Північних регіонах України. Лідер із покладів цього палива – Рівненська область. Там зосереджена п'ята частина всіх торф'яних запасів країни. Крім того, проводиться видобуток торфу у Волинській, Львівській, Житомирській та Сумській областях.

* * *

Від сировинних відходів до раціонального палива

Раціональним паливо стає тоді, коли при застосуванні в конкретних умовах дає найдешевшу теплову енергію, тобто воно є альтернативним відносно наявних палив.

Альтернативне паливо виробляється та використовується тоді, коли традиційні палива дають більш дорожчу теплову енергію. Крім того, кудись треба дівати відходи усякого виробництва, так що їх утилізація з виготовленням палива (якщо це можливо) стає прибутковою. Звичайно, це може бути при збігу певних обставин.

На рис. 7.1 показані одні з можливих етапів застосування альтернативного палива.

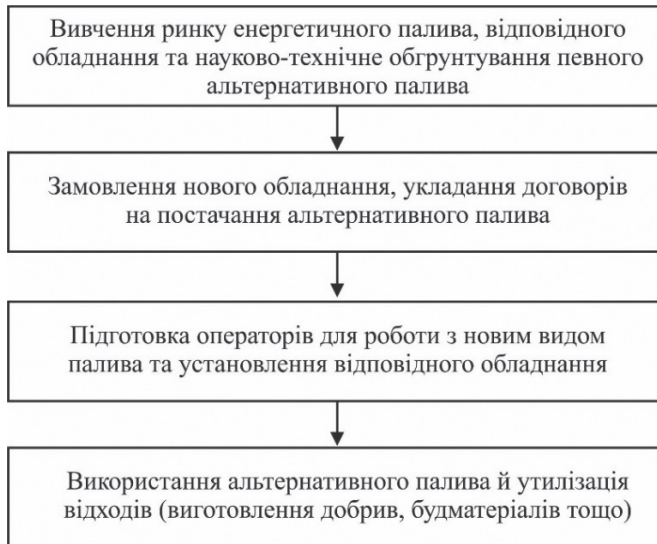


Рис. 7.1. Етапи застосування альтернативного палива

Питання для самоконтролю до розділу 7

1. Що таке «альтернативне паливо»?
2. У зв'язку з чим виникла потреба у пошуку альтернативного палива?
3. Перерахуйте відомі Вам альтернативні види палива.
4. Дайте характеристику водокутного палива.
5. Дайте характеристику дров як альтернативного палива.
6. Дайте характеристику паливних брикетів як альтернативного палива.
7. Дайте характеристику соломи як альтернативного палива.
8. Дайте характеристику лушпиння соняшника як альтернативного палива.
9. Дайте характеристику торфу як альтернативного палива.

8. ПАЛИВОПІДГОТОВКА

Паливопідготовка – це заходи щодо підвищення ефективності та екологічності палива.

Паливопідготовка передбачає комплекс заходів щодо обробки, зберігання та підготовки палива перед спалюванням. Мета паливопідготовки – привести паливо у стан, на який розрахований топковий пристрій, зокрема, виключити шкідливий вплив різних домішок у паливі на топковий процес, забезпечити сприятливі умови для початку та подальшого протікання цього процесу, чим підвищити ефективність згоряння палива, підвищити вибухопожежобезпечність, забезпечити використання палива дешевих сортів.

8.1. Підготовка твердого палива до спалювання

Характерні заходи підготовки палива: очищення, висушування, зберігання, розбивка на дрібні частини, ущільнення, видалення забруднень.

Вугілля від місць видобутку до теплогенеруючої установи зазвичай доставляється залізничним, водним або автомобільним транспортом.

Паливне господарство, наприклад, електростанція, що працює на вугіллі, складається з вагоноперекидачу, вугільного складу із запасом палива та системи конвеєрів, які зв'язують вагоноперекидач, склад, дробильний пристрій і бункерну галерею котельні.

Для попередження самозаймання паливо укладають у штабелі по марках і ущільнюють катками; для штабелювання застосовують бульдозери, вугленавантажники, вантажопідіймальні крани та інші механізми.

Вугілля, що може самозайнятися, витрачається насамперед. При зберіганні вугілля всіх сортів, крім антрациту, контролюють температуру всередині штабеля, яка повинна не перевищувати 60 °С.

Цикл підготовки твердого палива, а саме вугілля, до спалювання залежить від його марки та застосовуваної технології спалювання, але

практично у всіх випадках вугілля попередньо сушать, подрібнюють до певного розміру частинок і в такому вигляді подають у топку котла.

Зазвичай підготовка твердого палива включає розвантаження, дроблення великих шматків, транспортування палива до котельного цеху, сушіння та подрібнення, подачу подрібненого й підсушеного палива до топкового пристрою. Системи підготовки водовугільних суспензій припускають дроблення вугілля, термообробку, змішування з водою та подрібнення у «мокрому» млині.

При одноступінчастому дробленні розмір вугілля зменшується до 15...60 мм. Якщо надходить вугілля зі шматками до 800...1000 мм, то встановлюють обладнання для двоступеневого дроблення палива. Для твердого палива деяких сортів (антрацитовий штиб, торф, відсів кам'яного вугілля) дробарки на тракті паливоподачі не потрібні.

Підготовка твердого палива для спалювання його у факельних топках проводиться в пилоприготувальних установках. З палива, що надходить у котельню шматками різних розмірів, відокремлюють дрібне паливо, тріску-деревину, сталеві предмети, що потрапили (болти, гайки, цвяхи, обрізки заліза) та сірчаний колчедан. Наявність цих домішок у паливі виводить з ладу дробильно-млинове обладнання. Тому паливо проходить через електромагнітні сепаратори, механічні щепоуловлювачі й уловлювачі колчедану, а потім попадає на транспортер, за допомогою якого розподіляється по приймальних бункерах дробильної установки. З бункерів котельні подрібнене (до розміру шматків 6...25 мм) паливо надходить у пилоприготувальну установку, де воно розмелюється у вугільний пил.

Підготовка твердого палива до переробки включає операції з усереднення гранулометричного складу (одержання зерен приблизно однакового розміру) та зменшення вмісту мінеральних домішок і вологи. Сукупність цих операцій називається збагаченням. При збагаченні отримують концентрат, зростки породи з паливом (проміжний продукт) і порожню породу. При цьому дещо зменшується вміст сірки у паливі, оскільки неорганічні сірчисті сполуки частково видаляються разом із породою.

Технологічна схема підготовки вугілля в зимовий період передбачає прийом вугілля та подачу його на розморожування, підсушування, підготовку необхідного фракційного складу.

У весняний, літній і осінній періоди зі складу вугілля надходить у бункер-сепаратор цеху підготовки, далі в дробарку, потім на ділянку підготовки фракційного складу. Сушарка використовується лише у разі надходження вугілля з вологістю понад 8 %.

Застосування топок з киплячим (псевдозрідженим) шаром дозволяє спростити схему підготовки твердого палива, відмовитися від приготування пилу при забезпеченні ефективного горіння з малим виходом токсичних речовин. Киплячий шар невибагливий до якості палива: в ньому успішно спалюють вугілля і вуглецевмісні відходи із зольністю до 70 % і відносно малозольні з вологістю до 60 %.

Підготовка деревини до спалювання включає декілька важливих етапів: очищення від пилу, забруднень та старого (фарбового, якщо є) покриття, висушування до оптимальної вологості (15...20 %) та правильне зберігання для уникнення повторного намокання. Також, для підвищення ефективності горіння та захисту від вогню, можна використовувати вогнезахисні просочення.

Етапи підготовки деревини до спалювання полягають у наступному.

1. *Очищення.* Перед спалюванням деревини її очищують від пилу, забруднень, лаку, фарби та жирних плям. Це здійснюють щітками з точковими закінченнями на щетинках, шліфувальними машинками або за допомогою мийних засобів.

2. *Висушування.* Деревину перед спалюванням добре висушують, щоб уникнути виділення водяної пари, яка знижує ефективність горіння та сприяє утворенню смоли в димоході. Використовують різні види сушіння деревини: атмосферний, камерний, контактний, індукційний, ротаційний, радіаційний тощо. Часто віддають перевагу атмосферному сушінню: хоча це й потребує значного часу, однак є економічно доцільним.

3. *Зберігання.* Зберігають дрова, тріски, пелети в сухому та добре провітрюваному місці, уникаючи повторного промокання.

4. *Вогнезахисні просочення.* Для додаткового захисту від вогню та підвищення стійкості до біологічних пошкоджень використовуються вогнезахисні просочення.

5. *Вибір породи деревини.* Різні види деревини розрізняються характеристиками горіння. Наприклад, дуб і бук забезпечують довше горіння та більшу тепловіддачу, тоді як сосна дає жарке, але нетривале полум'я.

6. *Розбивка на дрібні частини.* Дрова для камери згоряння доцільно подрібнити, щоб вони швидше розпалювалися й краще горіли.

7. *Використання розпалювача* для кращого розпалювання вогню.

Деревні пелети перед спалюванням потребують підготовки, що включає зберігання у сухому місці, контроль вологості та, можливо, доопрацювання пелетного котла або системи пальника. Під час зберігання слід стежити за вологістю пелет. Надмірна вологість негативно впливає на процес згоряння й ефективність пелетного котла, за станом якого необхідно

стежити, в першу чергу за його колосниками. Інколи виникає потреба у водяній парі чи водопідготовці для доведення вологості пелет до оптимального рівня.

Деревну тріску слід підготовувати, як і іншу деревину, до спалювання, щоб забезпечити ефективне та безпечне горіння. По-перше, необхідно її висушити, щоб вміст води був не більше 30 %. По-друге, тріску слід подрібнити (при необхідності) до розмірів, зручних для конкретного типу котла. Найкраще (най дешевше) висушувати тріску на відкритому повітрі, у штабелях, забезпечуючи хорошу циркуляцію повітря. Зазвичай подрібнюють тріску до розмірів, що відповідають вимогам котла, але, як правило, не більше $25 \times 25 \times 2$ мм. Рекомендується зберігати тріску в штабелях, але не більше двох/трьох тижнів, дотримуючись правил пожежної безпеки.

Підготовка торфу до спалювання передбачає висушування або ущільнення, щоб покращити його горіння. Торф може бути використаний, як паливо, наприклад у торфових брикетах. Для спалювання торфу потрібне його достатнє висушування, щоб досягти потрібної вологості, яка зазвичай не перевищує 40 %.

Етапи підготовки торфу до спалювання полягають у наступному.

1. *Висушування.* Торф, як зазначалося раніше, має високий вміст води, що перешкоджає його спалюванню і знижує нижчу температуру згоряння. Для досягнення потрібної вологості торф піддають висушуванню у спеціальних сушильних установках на відкритих майданчиках.

2. *Ущільнення.* Щоб покращити горіння та зберегти енергію, торф ущільнюють у брикети, пелети чи інші форми твердого палива. Ущільнений торф горить рівномірно, не виділяє кіптяви і великої кількості диму, не іскриться, що дозволяє його використовувати у всіх видах топків – не тільки в печах і котлах центрального опалення, але й у кімнатах з камінами. Завдяки ущільненню горіння триваліше. Наприклад: один торф'яний брикет горить близько 6 годин. До речі, дві тонни торф'яного брикету за своєю калорійністю замінюють майже тонну вугілля.

3. *Видалення забруднень.* Торф перед спалюванням вичищають від сторонніх елементів, таких як гравій, каміння, рослинні залишки, що знижує викиди й сприяє якості горіння.

Стиснутий і висушений торф, так зване торф'яне паливо, є паливом переважно місцевим і на далекі відстані, як правило, не перевозиться через значну вагу внаслідок великої кількості баласту (води й золи), а також тому, що під час перевезення та, особливо, перевантаження якості торф'яного палива знижується, бо він кришиться.

У результаті підготовки торфу до спалювання суттєво підвищується його теплота згоряння і становить для:

- фрезерного (подрібненого) торфу з вологістю 40 % 11100 кДж/кг;
- грудкового торфу з вологістю 30 % 13100 кДж/кг;
- обвугленого торфу 14400 кДж/кг;
- торф'яних брикетів 15900...18000 кДж/кг.

8.2. Підготовка рідкого палива до спалювання

Найбільш складна підготовка палива до спалювання притаманна в'язким паливам, зокрема мазутам, які потребують первинний підігрів, фільтрацію, обробку присадками, знесолення і значний підігрів перед форсунками.

У стаціонарних і мобільних енергетичних установках використовуються мазути різних марок, мартенівське паливо, стабілізована нафта, солярове й сланцеве масло, легке паливо (гас, бензин) тощо. Найбільш поширеним паливом для спалювання в печах, промислових і енергетичних котлах є мазут, який характеризується значною в'язкістю, щільністю, вмістом високомолекулярних речовин і смол. Мазут може застосовуватися як основне паливо, тобто коли ТЕС або котельня працюють тільки на мазуті, як на резервному паливі, і лише для розпалювання на пиловугільних ТЕС.

Доставка мазуту на електростанції та промислові котельні проводиться залізничним, водним, автомобільним транспортом й трубопроводами.

При доставці мазуту залізницею паливо зливається в приймально-зливні пристрої. Для зливу потрібен розігрів мазуту марки 40 (40В) до температури 30 °С і марки 100 (100В) до 60 °С.

До складу мазутного господарства входять:

- приймально-зливні пристрої;
- мазутосховища (приймальні та основні ємності);
- станція з насосами, підігрівачами, фільтрами;
- паромазутопроводи;
- система рідких присадок (ємності, обігрівачі, насоси-дозатори);
- система пожежогашіння.

Рідке паливо перед спалюванням має пройти цикл спеціальної підготовки для забезпечення ефективного спалювання, надійності топкового пристрою та хвостових поверхонь нагріву, зменшення забруднюючих викидів. Підготовка включає наступні заходи:

- первинний підігрів для забезпечення в'язкості, необхідної при транспортуванні;
- фільтрація;
- обробка присадками;
- знесолення;
- забезпечення робочого тиску перед спалюванням;
- підігрів до в'язкості, необхідної для оптимальної роботи форсунок.

Первинний підігрів визначається умовами зливних і наливних операцій та транспортуванням мазуту, його в'язкістю. В'язкість мазуту залежить від температури, тому необхідно, щоб мазут був нагрітий до температури відповідно до умов його використання.

Фільтрування мазуту. Для очищення мазуту від механічних домішок використовуються фільтри грубого та тонкого очищення. Залежно від конструкції фільтри бувають щільні, кулькові та сітчасті. Грубі сітчасті фільтри мають від 5 до 64 отворів на 1 см² фільтруючої поверхні, фільтри тонкого очищення – від 64 до 400 отворів на 1 см². Фільтри грубої очистки встановлюються перед паливними насосами, фільтри тонкої очистки – перед форсунками. Необхідний ступінь фільтрації рідкого палива визначається обладнанням мазутного господарства і типом форсуночних пристроїв. Зниження вимог до фільтрації не допускається, мінімальний розмір відфільтрованих частинок не повинен перевищувати 50 мкм.

Обробка присадками та знесолення. Мазут за хімічним складом є сумішшю високомолекулярних органічних, гетероорганічних і металоорганічних сполук. У структурному відношенні мазут є багатофазною дисперсною системою. До частинок дисперсної фази відносяться вископлавкі парафінові вуглеводні, карбени та карбоїди, тверді мінеральні домішки, глобули води, газові бульбашки. Осадження частинок дисперсної фази й утворення відкладень, призводить до певних труднощів на всіх стадіях транспортування, зберігання та спалювання мазуту. Карбоїди та мінеральні домішки викликають абразивний знос насосів, арматури та форсунок. Присутність глобул води ускладнює експлуатацію мазутного господарства, негативно впливає на повноту згоряння, дестабілізує процес горіння й може призвести до зриву факелу. Наявність у мазуті шкідливих домішок викликає генерацію похідних сполук, корозію та забруднення робочих поверхонь і зменшення теплопередачі. Для зниження негативних явищ, що виникають при використанні мазутного палива, його обробляють на нафтоперегінному заводі або безпосередньо перед спалюванням. Існують різні методи обробки мазуту: гідромеханічний, фізичний і хімічний.

Гідромеханічна обробка (ГМО) проводиться у спеціальних апаратах (ротаційних, струменевих, вібраційних та ін.), що дозволяють створювати тонкодисперсну суміш мазуту з в'язкими відкладеннями та водою. В результаті ГМО вода та мазут перемішуються до мікроемульсії. Оскільки температура кипіння води значно нижча за температуру кипіння мазуту (280...320 °С), то при попаданні крапель мазуту в топкову камеру відбувається швидке випаровування емульгованої в паливі води, що призводить до мікрровибуху крапель мазуту і до їх вторинного дроблення. При цьому факел більш рівномірно розподіляється в топковому просторі, зростає повнота і швидкість згоряння, вирівнюється температурне поле, знижується максимум температури в зоні горіння, внаслідок чого на 30...40 % зменшується утворення оксидів азоту. Вміст емульгованої води в мазуті рекомендується 6...12 % при дисперсності води 10...15 мкм.

До *фізичних методів* відноситься обробка палива магнітним, електричним, тепловим й іншими фізичними полями з метою підвищення його дисперсності, стабільності та, зрештою, повноти згоряння. Для зне-солоння застосовують водне промивання мазуту. У мазут вводиться прісна вода, створюється водно-паливна емульсія, потім промивна вода, насичена солями в основному лужних та лужноземельних металів, і видаляється за допомогою відцентрових сепараторів.

Хімічний метод обробки мазуту полягає у використанні присадок. Присадки до мазуту мають різне призначення. Депресорні присадки покращують плинність мазуту. Як депресанти використовують кополімери етилену з вінілацетаном. Присадки, що диспергують, перешкоджають утворенню смолистих відкладень, підвищують повноту згоряння палива. Антикорозійні присадки взаємодіють з компонентами продуктів згоряння і переводять їх у пасивний стан. При цьому на зовнішніх поверхнях нагріву котла утворюються пухкі відкладення, що легко видаляються; різко знижується швидкість корозії металу.

Для котельного палива використовуються, наприклад, рідкі присадки ВНДІ-НП-102 і ВНДІ-НП-106. Ці присадки знижують інтенсивність корозії, зменшують кількість і міцність золових відкладень, знижують в'язкість і поверхневий натяг мазуту, зв'язують атомарний кисень, сприяють випалюванню важких компонентів і зменшують коксоутворення.

Забезпечення робочого тиску перед спалюванням. Тиск рідкого палива вибирається, виходячи з необхідної дисперсності розпилення за необхідної одиничної продуктивності форсунки. Тиск мазуту перед форсунками умовно поділяється на низький (<0,7 МПа), середній (<3,5 МПа) і високий (>3,5 МПа). Необхідний тиск досягається використанням насосів

різного типу та призначення (шестеренні, гвинтові, відцентрові консольні, багатосекційні рознімні).

Підігрів мазуту перед форсунками. Перед подачею рідкого палива до топки воно додатково підігрівається для забезпечення необхідної в'язкості (~ 15 сСт). Температура підігріву мазуту ($120\ldots 160^\circ\text{C}$) визначається маркою мазуту та способом розпилювання. Водяна пара (насичена або слабоперегріта) на мазутопідігрівач надходить з відборів турбін або безпосередньо від котла з тиском до 1,6 МПа і температурою до 200°C .

Використання нафти як палива чи хімічної сировини потребує її стабілізації.

Стабілізація нафти (англ. oil stabilisation) – це вилучення найбільш легких вуглеводнів, зазвичай від CH_4 до C_4H_{10} , і одержання стабільної нафти, практично не здатної випаровуватися в атмосферу.

Отже, ефективне використання та збереження нафти потребує її стабілізації, тобто відокремлення легких фракцій, практично таких, як пропан, бутан і бензин. Стабілізація нафти здійснюється методом гарячої сепарації або методом ректифікації. При гарячій сепарації нафту спочатку нагрівають до $40\ldots 80^\circ\text{C}$, а потім подають в сепаратор. Легкі вуглеводні, що виділяються при цьому, відсмоктуються компресором і направляються в холодильну установку. Залишається стабілізована нафта. Процес зневоднення, знесолення та стабілізація нафти здійснюється на установках комплексної підготовки нафти.

Сланцеве масло (також сланцева нафта, англ. shale oil, керогена нафта) – нетрадиційна нафта, яку одержують з гарячих сланців у результаті піролізу, гідрогенізації чи термічного розчинення, внаслідок чого тверді залишки органічної матерії з горної породи перетворюються на синтетичні вуглеводні. Сланцеве масло може використовуватися безпосередньо як паливо.

Підготовка газу до спалювання передбачає його очищення від домішок та забезпечення стабільної температури для оптимального випаровування. Для підвищення якості палива газ іноді змішують з веретенним маслом у пропорціях 50/50 (з метою покращення змащувальних властивостей). Використання освітлювальних та обігрівальних газових (керосинових) приладів замість електрогенераторів – це зручно і вигідно. Вони не вимагають особливих умов встановлення, працюють без шуму, доступні за ціною та економічні. Газ у цьому випадку не потребує підготовки перед спалюванням.

Підготовка бензину до спалювання в двотактних двигунах, таких як бензопили, включає змішування його з маслом для забезпечення змащення та охолодження поршневої групи. Для бензопил зазвичай використовуються співвідношення 1:40 або 1:50 (одна частина масла на 40 або

50 частин бензину). Для приготування паливної суміші використовується чиста ємність. Масло повинно бути призначено саме для змішування з бензином.

Розпилювання (подрібнення) палива та організація паливоповітряної суміші вважаються обов'язковими. Ці операції є найбільш відповідальними у низці заходів щодо підготовки рідкого палива до спалювання у факелі. Від якості розпилення й утворення горючої суміші залежить економичність і надійність процесу горіння при різних режимах роботи топкових пристроїв. Розпилювання палива здійснюється у форсунках, а організація паливоповітряної суміші у пальниках різних типів і конструкцій.

Основні типи форсунок, що наразі використовуються в енергетиці – це механічні форсунки та відцентрові форсунки з розпилюючим пристроєм. Механічне розпилювання відбувається при продавлюванні палива під значним тиском (1...2 МПа) через малий отвір (1...3 мм). Розпилююча частина відцентрової форсунки (головка) складається із трьох основних деталей. В одному диску відбувається розділення палива на дрібні цівки, в іншому цівки завихрюються, в сопловій насадці паливо розпорошується.

У парових і пневматичних форсунках дроблення палива здійснюється за рахунок кінетичної енергії водяної пари або повітря. У паро- та пневмомеханічних форсунках дроблення палива здійснюється шляхом одночасного впливу на нього механічного та парового завихрювачів. Конструктивно такі форсунки виготовляють двосопловими або двокамерними з одним вихідним соплом. У ротаційних форсунках дроблення та подача палива в топку здійснюється за допомогою склянки, що обертається.

Досконалість спалювання рідкого палива залежить від якості його розпилювання, яке характеризується розподілом крапель за розмірами, середнім діаметром крапель, кутом розкриття (конусності), далекобійністю струменя та щільністю зрошення.

8.3. Особливості підготовки газоподібного палива до спалювання

Найпростіша підготовка до спалювання характерна для метану та пропан-бутану. Особливу увагу приділяють паливонідготовці та забезпеченню вибухопожежобезпеки.

Газоподібне паливо – це суміш різних газів (горючих і негорючих). Основні горючі компоненти – водень (H), монооксид вуглецю (CO),

метан (CH_4) і газоподібні вуглеводні – етан (C_2H_6), бутан (C_4H_{10}), пропан (C_3H_8). Негорючі компоненти – вуглекислий газ (CO_2), азот (N_2) та кисень (O_2). Газоподібне паливо є одним із альтернативних видів пального для двигунів внутрішнього згоряння та основним для комунально-побутових потреб. Шкідливими домішками у газоподібному паливі є сполуки сірки, волога, механічні домішки і важкі вуглеводні. Вимірювання та зменшення їх вмісту в газовому паливі – основна задача при підготовці його до спалювання.

Вітчизняних (ексклюзивних) стандартів на скраплені нафтові гази (СНГ) в Україні немає. Є стандарти колишнього СРСР, які для країн СНД мають статус міжнародних; це ГОСТ 27578-87 «Гази вуглеводневі зріджені для автомобільного транспорту» та ГОСТ 20448-90 «Гази вуглеводневі зріджені паливні для комунально-побутових потреб». ГОСТ 27578-87 передбачає випуск двох марок скраплених газів: ПА – пропан автомобільний, рекомендований до використання при температурах до -35°C і ПБА – пропан-бутан автомобільний, рекомендований при температурах до -20°C .

СНГ використовується з максимальним тиском 1,6 МПа, при цьому балони заповнюють ним не більше ніж на 90 % об'єму (враховується можливе теплове розширення газу). Решта (10 %) займає газоподібна фаза, яка забезпечує пуск холодного двигуна.

Однак, як свідчить практика, в Україні для заправлення автомобілів використовується газ, призначений для комунально-побутових потреб згідно з ДСТУ 20448-90 «Гази вуглеводневі паливні». СПБТ – суміш пропан-бутану технічна, призначена для автомобілів, обладнаних газовими системами. ДСТУ 20448-90 описує фізико-хімічні властивості газу різних марок, допустиму присутність основних компонентів і домішок. Стандарт також містить вимоги до безпеки та ін. Особливо враховуються відповідність встановленим нормам частки сірки, вільної води і суми ненасичених вуглеводнів.

Підготовка газоподібного палива до спалювання включає очищення, осушення та змішування з повітрям або іншим окиснювачем. Ці процеси забезпечують стабільне горіння, зменшують шкідливий екологічний вплив і покращують ефективність отримання теплової енергії. Газ очищують частіше всього від сірки, вологи, небажаних вуглеводнів, які негативно впливають на якість горіння та викликають корозію.

Природний або штучний газ (метан, пропан, бутан і т. п.) за своїм фазовим станом найбільш підготовлений до спалювання, тобто достатньо подати його у повітряне середовище, підпалити й забезпечити стале

горіння шляхом безперебійної подачі газу й повітря в топку чи камеру згорання. Проте в процесі підготовки до спалювання треба запобігати утворення вибухової суміші на певних ділянках руху газу, забезпечувати пожежонебезпеку та якісне протікання процесів сумішеутворення й горіння з виключенням локального перевищення температури, щоб уникнути інтенсивного утворення оксидів азоту NO_x . Цим газоподібне паливо відрізняється від спалювання твердого та рідкого палива; в цьому його особливість.

Доставляється природний газ до споживача або у зрідженому стані водним, залізничним чи автомобільним транспортом, або у газоподібному трубопроводом. Останній спосіб транспортування є найдешевшим. Для приведення тиску газу до паспортних значень пальникових пристроїв застосовують газорегуляторні пункти (ГРП) або газорегуляторні установки (ГРУ).

Значення температури газу перед пальником також визначено паспортом останнього. При підземному прокладанні транспортних газопроводів температура газу стала, що зручно при автоматичному регулюванні процесу горіння. При наземному прокладанні газопроводів температура газу має сезонні коливання, тому доводиться вдаватися або до сезонного настроювання регуляторів горіння, або до ручного регулювання горіння з використанням сезонних режимних графіків. Перед подачею газу в транспортні магістралі він осушується до значення приблизно 10 г H_2O в 1 м³ газу. Водяні пари, що містяться в газі, за певних умов сприяють утворенню гідратів, а при їх конденсації при низькій температурі утворюються крижані пробки. Тому перед спалюванням газу іноді потрібно організувати його сушіння або використовувати регуляторні станції для сепарації вологи.

Більшість природних газів (різних родовищ) не має шкідливих домішок; у багатьох попутних і синтетичних газах (доменних, коксових та ін.) їх дуже мало. Однак навіть при незначних концентраціях деякі домішки дуже токсичні та корозійноактивні. До цих домішок відносяться сірководень H_2S і сірковуглець CS_2 . Видаляти їх можна шляхом промивання газу водою чи фільтруванням газу у вапняних або вугільних фільтрах. Крім сірчистих сполук, у паливному газі містяться ціаніди, переважно синильна кислота HCN . При згорянні HCN азот, що міститься в кислоті, окислюється з утворенням токсичних оксидів NO_x . Крім того, наявність HCN призводить до сильної корозії заліза, міді, цинку, олова та їх сплавів. Для очищення від HCN горючий газ пропускається через спеціальні фільтри, заповнені оксидами заліза.

Якщо на підприємстві використовується низько- або висококалорійний газ, що не відповідає за тепловою згоряння встановленим палинковим пристроям, для підготовки газу необхідної якості проводиться змішання газів з різною тепловою згоряння. Можливість використання встановлених палинкових пристроїв для спалювання будь-якого газу оцінюється заздалегідь.

З метою своєчасного виявлення витіку газу його піддають одоризації, тобто надають йому різкого специфічного запаху. Газу одоризують після їх очищення й осушення перед надходженням до магістрального газопроводу чи міської газової мережі в одоризаційних установках.

Найбільш поширений одорант – етилмеркаптан (C_2H_5SH), який містить до 50 % сірки. Концентрація етилмеркаптану становить $16 \cdot 10^{-3}$ г на 1 м^3 газу. За такої концентрації (1 % від об'єму) запах газу в приміщенні буде добре відчутним. Ця кількість газу в суміші з повітрям є вибухобезпечною, оскільки нижня межа вибуховості становить 5 % об'єму природного газу в повітрі.

Тиск газу. При спалюванні газоподібного палива його тиск може бути низьким (менше 0,005 МПа), середнім (0,005...0,3 МПа) або високим (0,3...1,2 МПа). Вибір тиску газу та повітря перед палинковим пристроєм визначає оптимальність розподілу палива в окиснику та якість сумішоутворення. З метою зменшення витрати енергії на власні потреби слід прагнути до мінімально можливого тиску. Однак для зменшення габаритів пальника і покращення процесів сумішоутворення та спалювання слід збільшувати тиск газу. Насправді рівень тиску пального газу обмежений тиском газу у транспортному газопроводі.

При переведенні перших котлів на газ вони або підключалися до ГРП побутового призначення, або до власних ГРП з надлишковим тиском 0,002 МПа, на який саме й проєктувалися пальники. Зі зростанням потужності котлів тиск газу підвищують. В цей час паливовикористовувальні установки працюють на газі низького та середнього тисків (промислові й опалювальні котельні та котли ТЕС). Забезпечується постійний робочий тиск за допомогою ГРУ чи ГРП.

ГРУ монтують безпосередньо в приміщеннях, де розташовані паливні установки. ГРП розміщують поза приміщенням в окремій будівлі або в прибудові, в шафах, закріплених на стіні зовні приміщення або на окремій опорі, на даху приміщення тощо. Крім підтримки тиску газу, в ГРУ та ГРП проводиться очищення газу та зниження його тиску, здійснюється контроль за вхідним й вихідним тиском і температурою газу, відбувається облік витрати та захист від можливого підвищення або зниження тиску.

Основне обладнання ГРУ та ГРП:

- регулятор тиску;
- запобіжний запірний клапан (ЗЗК);
- запобіжний скидний клапан (ЗСК);
- фільтр;
- контрольно-вимірювальні прилади (КВП);
- імпульсні трубопроводи, якими подаються імпульси тиску газу до регулятора, ЗЗК, ЗСК і КВП;
- скидні трубопроводи, якими газ відводиться в атмосферу від ЗСК, продувних ліній тощо;
- запірні пристрої (засувки, крани);
- обвідний газопровід (байпас) для подачі газу до споживача під час ремонту основного обладнання ГРП (ГРУ).

ГРП, ГРУ можуть мати дві та більше ліній із встановленням на них всього комплексу перерахованого обладнання. Прокладання всіх газопроводів у межах ГРП і до котлів виконується наземним способом. Підведення газу від ГРП до колектора котельного відділення (поза будинком) проводиться по одній нитці.

Газове господарство. На ТЕС природний газ надходить одним магістральним газопроводом діаметром до 2 м. Газосховища для природного газу на ТЕС не споруджують.

Газ після газорегуляторної станції або ГРП надходить у два загальні газопроводи, кожен з яких забезпечує 70 % максимальної витрати. До котелень газ підводиться газопроводами, що відгалужуються від загального газопроводу. На лінії подачі газу до котельної установки встановлені пристрої для регулювання та вимірювання витрати газу. Газові лінії прокладають із тупикових ділянок через свічки, виведені за межі будівлі до місць, недоступних для перебування людей. Через ці свічки видаляють повітря перед розпалюванням котлів і газ при зупинці котлів. Газопроводи встановлюють з ухилом для видалення через конденсатовідвідники вологи, що накопичується.

Експлуатація газового господарства ведеться на основі «Правил безпеки в газовому господарстві» [8].

Сумішоутворення – це перемішування первинного повітря з горючим газом з метою отримання суміші, здатної займатися та горіти в камері топки. Інтенсивність і якість сумішоутворення (рівномірність розподілу палива в окиснику) є основними факторами надійного та економічного його спалювання. Сумішоутворення залежить від типу та конструктивних

особливостей пальникових пристроїв, які з цієї точки зору можна класифікувати наступним чином:

- газопальникові пристрої з попереднім сумішоутворенням;
- газопальникові пристрої дифузійного типу (з роздільним введенням пального газу та повітря в зону горіння);
- газопальникові пристрої комбінованого змішування, що поєднують у собі елементи першого та другого типів.

Розподіл газу у повітряному потоці може здійснюватися як струминним, так і відцентровим способом. Найбільшого поширення набули струменеві розподільники.

У цьому випадку газ вводиться в повітряний потік через одну, частіше через декілька трубок або отворів супутно повітряному потоку або під кутом до нього. Для покращення якості сумішоутворення при супутній подачі газу й повітря їх потоки різко турбулізуються. Введення газу під кутом до повітряного потоку дозволяє отримати необхідну якість перемішування при менших швидкостях газу. Подача газу у повітряний потік тонкими струменями найбільш зручна для пальників котлів при спалюванні газу, оскільки у цьому випадку витрата газу значно менша від витрати повітря (на 1 м³ природного газу витрачається близько 10 м³ повітря). Швидкість повітря становить 20...40 м/с, а газу – до 100 м/с.

Максимальна глибина проникнення газових струменів у повітряний потік вибирається з урахуванням економічності спалювання. Якість сумішоутворення забезпечується рівномірністю роздачі газу через отвори. Для цього глибина проникнення газових струменів має бути різною. Найкращі умови для змішування газу з повітрям забезпечуються у випадках, коли газовий струмінь потрапляє до області максимальних швидкостей повітряного потоку.

На якість сумішоутворення, крім діаметра газороздавальних отворів і глибини проникнення газових струменів, впливає також кількість газових струменів.

При малій кількості струменів процес змішування погіршується через нерівномірний розподіл газу в повітряному потоці, при занадто великій їх кількості відбувається злиття окремих газових струменів, що також погіршує процес змішування. Якість сумішоутворення забезпечується як початковим розподілом газу у повітряному потоці, так й інтенсивністю масопереносу. При турбулентному русі потоків інтенсивно перемішуються повітря та газ і покращується якість змішування. Турбулізація потоків досягається їх високими масовими швидкостями у прямооточних пальниках або закручуванням повітря та газу.

Підготовка пропан-бутану (скрапленого нафтового газу – СНГ) до спалювання включає декілька етапів: зрідження, очищення та регулювання тиску.

Пропан-бутан – це суміш газів, які в звичайних умовах знаходяться в газоподібному стані. Щоб пропан-бутан можна було зберігати та транспортувати в балонах, його скраплюють під високим тиском, перетворюючи в рідину. Для забезпечення якісного згоряння та запобігання забруднення газового обладнання, пропан-бутан очищують від сірчистих сполук, лугу, води й інших домішок. Перед подачею газу в пристрій для згоряння (наприклад, плиту, газовий нагрівач або автомобільний двигун) його тиск регулюють до потрібного рівня, використовуючи спеціальні регулятори. Зберігається пропан-бутан у спеціальних цистернах, балонах і автоцистернах у зрідженому стані, тобто у рідкому вигляді; крім бутану і пропану, суміш містить невелику кількість інших компонентів. Пропан-бутан широко використовується як паливо для опалення, приготування їжі та як моторне паливо для транспортних засобів. Він зручний у застосуванні, оскільки температура кипіння 0°C для бутану, -44°C для пропану і -25°C для скрапленого газу.

При спалюванні газів з низькою теплотою згоряння (доменного, генераторного тощо) обсяги повітря та газу в горючій суміші приблизно однакові. Для таких газів якісне сумішоутворення досягається шляхом закручування газових потоків. При спалюванні висококалорійного газу поєднуються великі обсяги повітря з малими обсягами газу; в цьому випадку найкращий ефект змішування досягається при струминному введенні.

* * *

Від висушування хмизу до присадок у рідкому паливі

Витрати часу й коштів на паливopідготовку завжди доречні.

Зменшення вологи в паливі – більше корисної теплової енергії. Очищення палива від домішок – покращення його згоряння та менший вплив на довкілля. Додавання присадок до палива – продовження строку служби обладнання.

Отже, паливopідготовка знижує собівартість теплової енергії.

Питання для самоконтролю до розділу 8

1. Розкрийте поняття паливопідготовки.
2. У чому полягає особливість підготовки твердого палива до спалювання?
3. Назвіть етапи підготовки твердого палива до спалювання.
4. Які особливості підготовки рідкого палива до спалювання?
5. Назвіть етапи підготовки рідкого палива до спалювання.
6. Чим відрізняється підготовка газоподібного палива від твердого та рідкого перед спалюванням.
7. Що притаманне підготовці газоподібного палива до спалювання?

ЛІТЕРАТУРА

1. Андріїшин М.П. Газ природний, паливо та оливи : монографія / М.П. Андріїшин, Я.С. Марчук, С.В. Бойченко. – Одеса : Астропринт, 2010. – 232 с.
2. Бойченко С.В. Рациональне використання вуглеводневих палив / С.В. Бойченко. – К. : НАУ, 2001. – 216 с.
3. Велика радянська енциклопедія. Т. 26. 3-тє видання. – М. : Видавництво «Радянська енциклопедія», 1977. – С. 1851.
4. Всесвітня організація охорони здоров'я. Керівництво по якості повітря. Друге видання. Доступ: http://www.euro.who.int/-data/assets/pdf_file/0020/23059/AQG2ndEd_5_5carbonmonooxid.PDF.
5. Єлагін Г.І. Виникнення і розвиток горіння та вибуху. Припинення горіння : підручник / Г.І. Єлагін, Є.О. Тищенко, А.Г. Алексєєв, В.М. Нуязін, А.О. Майборода. – Черкаси : Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля; НУЦЗ України, 2020. – 434 с.
6. Колієнко А.Г. Паливо та ефективність його використання / А.Г. Колієнко, О.В. Крошка. – Полтава : ТОВ «АСМІ», 2025. – 476 с.
7. Моторні палива: властивість та якість : підручник / С. Бойченко, А. Пушак, П. Топільницький, К. Лейда ; за заг. ред. проф. С. Бойченка. – Київ : Центр учбової літератури, 2017. – 324 с.
8. НПАОП 0.00-1.76-015. Правила безпеки систем газопостачання (54633). – Режим доступу: https://dnaop.com/html/54633/дос-НПАОП_0.00-1.76
9. Топільницький П. Технологія первинної переробки нафти і газу / П. Топільницький, О. Гринишин, О. Мачинський. – Львів : Вид-во Львівської політехніки, 2014. – 468 с.
10. Шостак В.П. Ранжування енергетичних палив по впливу на довкілля / В.П. Шостак, Б.М. Личко. – Збірник наукових праць НУК, № 2, 2025. – С. 133–138.
11. Abbasi T. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization / T. Abbasi, S.A. Abbassi. – Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 14, No. 3, 2010. – P. 919–937.

12. Alternative-fuelled ship orders grow 50 % in 2024. Available online: Alternative-fuelled ship orders grow 50 % in 2024 | LR
13. Gendek A. Bulk density of forest energy chips / A. Gendek, M. Aniszewska, K. Chwedoruk. – Agriculture No 67 (Agricultural and Forest Engineering), 2016. – P. 101–111.
14. W.Wikipedia / <https://www.wikipedia.org>
15. IMO “Nitrogen Oxides (NO_x) – Regulation 13”. Available online: [http://www.imo.org/en/OurWork/environment/pollutionprevention/airpollution/pages/nitrogen-oxides-\(nox\)-regulation-13.aspx](http://www.imo.org/en/OurWork/environment/pollutionprevention/airpollution/pages/nitrogen-oxides-(nox)-regulation-13.aspx)
16. Sefidari H. An experimental study of combustion and emissions of two types of woody biomass in a 12-MW reciprocating-grate boiler / Hamid Sefidari, Narges Razmjoo, Michael Strand. – Fuel 135 (2014). – P. 120–129.
17. Kažimírová V. Biomass combustion emissions / V. Kažimírová, R. Opáth. – Research in Agricultural Engineering: Vol. 62, Special Issue. – 2016. – P. 61–65.
18. Wood Chips as a Biomass Fuel. Available online: http://www.pafuelsforschools.psu.edu/resources/Woodchips_Fuel_Factsheet.pdf
19. UK Government GHG Conversion Factors for Company Reporting. Available online: <https://www.gov.uk/government/publications/greenhouse-gas-reporting-conversion-factors-2023>
20. Google: інформаційно-пошукова система Інтернету. – Режим доступу: <https://www.google.com>

НОТАТКИ

Shostak, V.P.

Sh78 Fuel: distribution, combustion, use : textbook / V. P. Shostak, B. M. Lychko ;
Edited by Professor V.P. Shostak, FRINA. – Mykolaiv : NUK, 2026. – 194 p.

ISBN 978-966-321-507-5

The material is presented on solid, liquid, gaseous and nuclear fuels. Considerable attention is paid to the distribution of oil, gas and uranium deposits as raw materials for the main fuel, which is currently widely used to obtain thermal energy with its subsequent use. In addition, systematized information is provided on the modern production and use of wood fuel as a cheap and long-known. The authors considered it necessary to remind the reader of some information on the chemical composition of fuel raw materials and petroleum products, as well as on nuclear reactions in a water-water nuclear reactor.

The textbook is intended for higher education students studying in energy-related specialties, primarily at the master's level. It will be useful, to some extent, to future bachelor's students. It will also be useful to specialists in stationary, transport and ship energy who work in the field of design, manufacture, maintenance and operation of fuel and energy facilities.

UDC 621.431:629.5(075)

ISBN 978-966-321-507-5

© V. P. Shostak, B. M. Lychko, 2026
© Admiral Makarov National University
of Shipbuilding, 2026

Навчальне видання

ШОСТАК Володимир Павлович
ЛИЧКО Богдан Михайлович

П А Л И В О:
РОЗПОВСЮДЖЕННЯ, ЗГОРЯННЯ,
ВИКОРИСТАННЯ

Підручник

За редакцією професора FRINA В. П. Шостака

Комп'ютерне верстання *Н. М. Ковальчук*
Коректор *О. Є. Вакула*

Формат 70×100/16. Ум. друк. арк. 15,76. Вид. № 15. Зам. № 0207-67.
Видавець і виготівник Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова
просп. Героїв України, 9, м. Миколаїв, 54007
Е-mail : publishing@nuos.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 6402 від 19.09.2018 р.



ВИДАВНИЦТВО
НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
КОРАБЛЕБУДУВАННЯ
ІМ. АДМІРАЛА МАКАРОВА