

**А.И. ЕГУРНОВ**, канд. техн. наук  
(Украина, Днепропетровск, ЗАО "АНА-ТЕМС"),

**С.Д. БОРУК**, канд. хим. наук  
(Украина, Черновцы, Черновецкий национальный университет)

## **ПУТИ СОКРАЩЕНИЯ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ СЕРЫ ПРИ СЖИГАНИИ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ И ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ**

Повышение уровня экономической безопасности государства, а также постоянный рост цен на импортные энергоносители обуславливает необходимость поиска новых энергоресурсов, запасы которых на Украине имеются в достаточном количестве. Наиболее перспективной альтернативой нефти и газу является уголь. Вместе с тем уголь является сложным видом сырья с точки зрения переработки, и наиболее экологически опасным видом топлива. Сегодня в значительной степени выработаны мощные и богатые угольные пласты, расположенные на небольшой глубине. Это приводит к необходимости разрабатывать более бедные, с высоким содержанием вредных примесей (в том числе мышьяка, ртути), а так же пустой породы, пласты, к тому же залегающие на значительной глубине.

Вместе с тем, Украина располагает значительными запасами угля, которые не добываются, не смотря на благоприятные геологические условия, в связи с высоким содержанием в нем серы. Считается, что в среднем содержание серы в угле не превышает 1,0...1,5% (масс.), однако ряд месторождений располагают значительными запасами угля с содержанием серы от 7 до 10%. Кроме того, в Украине постоянно возрастает количество вторичных энергоносителей (отходы углебогатительных фабрик), которые так же характеризуются повышенным содержанием серы. Прямое сжигание высокосернистых твердых энергоносителей, в частности на теплоэлектростанциях, сопровождается не только массовыми выбросами сернистого ангидрида, но и приводит в ускоренной коррозии оборудования [1-4].

Разработка технологий, обеспечивающих экологически безопасное сжигание углей с высоким содержанием серы, позволит значительно расширить топливную базу Украины, а также снизить себестоимость добычи угля, за счет разработки новых, мощных месторождений.

Как известно [5-8], в процессах применения углей серосодержащие соединения и сера могут быть выделены на разных стадиях:

- предварительная обработка угля перед его сжиганием;
- связывание сернистого ангидрида в стабильные и нетоксичные соединения при сжигании угля;
- очистка газовых выбросов, образовавшихся при сжигании угля.

С учетом того, что не все предприятия располагают высокоэффективным очистным оборудованием или топками с устройствами для связывания диокси-

да серы, а так же его высокую коррозионную активность, наиболее рациональным путем является предварительная обработка угля, или создание топлива, в состав которого будут введены компоненты, обеспечивающие надежное и эффективное связывание сернистого ангидрида.

Перспективным и рентабельным направлением, позволяющим сократить выбросы диоксида серы при сжигании высокосернистых углей, сохранив теплофизические характеристики процесса, является получение на его основе высококонцентрированных водоугольных суспензий. Как было показано [9-15] водоугольное топливо имеет ряд преимуществ: экологических, экономических, теплофизических. При его сжигании выбросы кислотообразующих газов (оксиды азота, серы) сокращаются на 30%, вероятно за счет возросшей адсорбционной способности частиц минеральной составляющей угля, которая при получении водоугольных суспензий диспергируется, что приводит к возрастанию площади поверхности ее частиц. В ряде случаев, при сжигании углей с содержанием серы до 1...1,5%, указанного эффекта достаточно для снижения выбросов до санитарных норм.

При получении водоугольного топлива на основе угля с высоким содержанием серы адсорбционных возможностей золы недостаточно. Это обуславливает необходимость введения в состав суспензии веществ, способных быстро и надежно связывать диоксид серы. Согласно литературным данным [12-20], такими свойствами обладают гидроксиды и карбонаты щелочных и земельно-щелочных металлов. Необходимо учитывать, что высококонцентрированные водоугольные суспензии являются сложными системами, и введение в их состав новых компонентов будет сопровождаться изменением физико-химических и эксплуатационных характеристик.

Целью нашей работы была разработка состава водоугольной суспензии на основе высокосернистых углей и шламов углеобогащения, имеющей необходимые физико-химические (низкая вязкость, позволяющая транспортировать полученное топливо по трубам и подавать его непосредственно на горелку котлоагрегатов; высокая седиментационная устойчивость, позволяющая хранить полученные системы перед их применением и транспортировать на большие расстояния) и эксплуатационные (высокие теплообразующая способность и степень выгорания топливной составляющей, делающие данный вид топлива конкурентноспособным) свойства. Сжигание полученной суспензии не должно сопровождаться образованием значительных количеств сернистого ангидрида.

Объектом исследования были выбраны:

– уголь марки "Г", шахты "Междуреченская", Львовская область (исходная влажность 3,5%, зольность 19,5%, содержание серы 4,2%).

– твердые отходы Ясиновского коксохимического завода (исходная влажность 5%, зольность 23%, содержание серы 1,8%).

Как добавки способные связывать кислотообразующие газы, образующиеся в процессе горения топлива, использовали карбонаты натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и мелко помеленный карбонатный минерал (размеры частиц от 10 до 30 мкм).

## **Екологія**

Влажность образцов определяли путем высушивания образцов до постоянной массы при температуре 105 °С и по разнице масс определяли влажность образца.

Зольность образцов путем прокаливания предварительно высушенных образцов в муфельной печи при температуре 850 °С до постоянной массы, и по разнице масс определяли содержание зольной составляющей.

При проведении помола как пластификатор применяли лигносульфонат натрия (ЛСТNa) – соль лигносульфоновой кислоты. Данная добавка хорошо зарекомендовала себя при создании водоугольных суспензий.

Помол проводили в шаровой мельнице объемом 1,0 литра стальными шарами диаметром 28 и 10 мм. Помол проводили на предварительно измельченном угле, размеры частиц составляли до 3 мм. Время проведения помола определяли экспериментально. Критерием окончания помола, согласно эксплуатационным требованиям, было отсутствие в полученной системе частиц диаметром более 300 мкм и содержание частиц более 250 мкм – менее 0,1% (масс). Заданный гранулометрический состав достигался за 35 минут при 75 оборотах корпуса мельницы за минуту. Увеличение времени помола приводит к резкому возрастанию вязкости систем, вероятно за счет увеличения содержания высокодисперсных частиц, в первую очередь минеральной составляющей.

Вязкость полученных дисперсных систем определялась непосредственно после проведения помола на приборе "Реотест-2" согласно стандартной методике.

Седиментационную устойчивость угольных суспензий определяли по времени, проходящему до начала их расслоения.

Теплотворную способность образцов топлива определяли путем их сжигания в калориметрической бомбе.

Степень выгорания топливной составляющей определяли гравиметрически, путем определения массы не сгоревшей в течений 15 минут в фарфоровом тигле при температуре 800 °С топливной составляющей.

Определение количества сернистого ангидрида, образующегося при сжигании образцов, определяли при помощи газоанализатора УГ-2 по стандартной методике.

### *Влияние рекомендуемых добавок на физико-химические и эксплуатационные свойства высококонцентрированных угольных систем*

Нами были полученные серии высококонцентрированных водоугольных суспензий с концентрацией твердой фазы 63 %. При введении в систему добавки, связывающей серу, концентрация угля снижали таким образом, чтобы концентрация твердого в системе оставалась постоянной. Исследуемые добавки вводили в систему непосредственно перед проведением помола в концентрациях 1, 2, 3, 5, 10% (масс).

Как видно с приведенных данных (табл. 1) введение в водоугольную суспензию карбонатов в виде солей ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) сопровождается резким ростом вязкости полученных систем и быстрой потерей ими седиментационной устойчивости. Применение карбонатного минерала мало влияет на физико-химические характеристики дисперсных систем. Незначительно снижается се-

диментационная устойчивость, вероятно за счет наличия в суспензии частиц дисперсной фазы, имеющих другую природу и не принимающих участие в формировании структуры, реализующейся в системе. Частицы минерала, имеющие большую твердость и плотность, способны седиментировать даже в вязкой среде, такой как водоугольная суспензия, разрушая при этом ее структуру. Необходимо отметить, что при введении в водоугольную суспензию минеральной добавки, перемешивание после ее расслоения позволяет практически полностью восстановить ее однородность и другие характеристики. Рост вязкости происходит на 4...7%. При введении в систему карбонатов в виде солей полного восстановления структуры не происходит. Рост вязкости происходит на 8...14%. Вероятно это является следствием образования в системе больших агрегатов частиц, которые практически не взаимодействуют между собой в статических условиях. При наложении внешнего влияния такие агрегаты, в результате перемещения, вступают в контактное взаимодействие, частично разрушаются, что сопровождается увеличением вязкости. Кроме того соли кальция характеризуются высокой гигроскопичностью и связывают определенную часть воды, имеющейся в системе, что приводит к росту концентрации дисперсной фазы в суспензии.

Учитывая, что перед сжиганием водоугольные суспензии некоторое время должны храниться в статических условиях, а также отсутствие в Украине трубопроводной системы, предназначенной для транспортировки водоугольных суспензий, важной характеристикой полученных систем является способность сохранять свои свойства во времени. Седиментационная устойчивость некоторых из полученных систем незначительна, и в зависимости от концентрации добавки резко снижается. Было необходимо определить динамику изменения вязкости водоугольной суспензии во времени, на протяжении 36 часов после получения исходной системы.

Как показали проведенные исследования, вязкость водоугольных суспензий, содержащие в качестве серопоглощающих добавок карбонаты в виде солей, со временем значительно возрастает, вероятно, за счет скорой, и как было установлено необратимой, агрегации частиц дисперсной фазы.

Свойства систем, содержащих в качестве серопоглощающей добавки минеральную добавку, по своим характеристикам мало отличаются от холостого опыта, то есть частицы минерала практически не взаимодействуют с другими ингредиентами дисперсной фазы водоугольной суспензии и не принимают участие в процессах структурообразования в таких системах.

Проведенные исследования влияния ряда веществ, способных связывать сернистый ангидрид, на физико-химические свойства водоугольных суспензий позволили рекомендовать для практического применения перемолотый минерал. Вместе с тем определяющими характеристиками полученных систем являются эксплуатационные, а именно теплотворная способность, степень сгорания топливной составляющей. Это обусловило необходимость определения вышеуказанных параметров.

Было установлено, что введение в состав водоугольных суспензий карбонатов в виде солей приводит к постепенному снижению степени выгорания то-

## Екологія

пливной составляющей. Это связано с тем, что при высокой температуре данные соли способны вместе с минеральной составляющей образовывать расплав, который ухудшает контакт топлива с кислородом воздуха. Данный эффект наблюдался визуально. Кроме того, при охлаждении зольных остатков таких суспензий происходило растрескивание кварцевых лодочек, в которых проводилось сжигание, что свидетельствует о значительном образовании расплавленного вещества. В охлажденной стекловидной массе четко выделяются черные остатки несгоревших угольных частиц.

Полученные закономерности подтвердились при проведении определения теплотворной способности полученных образцов. Наблюдается стойкое снижение калорийности топлива при увеличении концентрации добавки. Причем, степень снижения теплотворной способности значительно больше ожидаемой, вызвана уменьшением содержания топливной составляющей (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительные характеристики водоугольных суспензий ( $C_{\text{тв}}=63\%$ )  
на основе твердых высокосернистых энергоносителей

Вид топлива	Вязкость, Па·с	Седиментационная устойчивость, сутки	Теплотворная способность, кДж/кг	Степень выгорания топлива, %
Исходное угольное сырье	- / -	- / -	41300 33492	90,5/89,3
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=63\%$ )	1,1 / 0,9	9,0 / 7,5	29300 25372	99,5 / 99,3
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=62\%$ уголь + 1% карбонат натрия)	1,25 / 1,05	8,0 / 7,0	29050 25070	98,1 / 98,3
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=61\%$ уголь + 2% карбонат натрия)	1,4 / 1,2	6,5 / 5,5	28800 24620	94,5 / 94,2
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=60\%$ уголь + 3% карбонат натрия)	1,7 / 1,45	5,0 / 4,5	27260 24120	94,5 / 93,2
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=58\%$ уголь + 5% карбонат натрия)	1,95 / 1,6	4,0 / 3,5	25650 23250	94,0 / 93,0
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=53\%$ уголь +10% карбонат натрия)	2,1 / 1,75	3,5 / 3,0	23300 21240	93,5 / 92,7
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=62\%$ уголь +1% карбонат кальция)	1,3 / 1,15	7,5 / 6,0	29000 25020	98,3 / 98,7
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=61\%$ уголь +2% карбонат кальция)	1,65 / 1,4	5,5 / 4,5	28550 24300	96,9 / 97,5
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=60\%$ уголь +3% карбонат кальция)	1,95 / 1,8	4,0 / 3,5	25600 22500	95,8 / 96,2
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=58\%$ уголь +5% карбонат кальция)	2,15 / 1,9	3,5 / 3,0	23200 21800	93,2 / 93,0
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=53\%$ уголь +10% карбонат кальция)	2,25 / 1,95	3,0 / 2,5	22500 20750	92,0 / 92,5
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=62\%$ уголь +1% мраморная пыль)	1,15 / 0,95	9,0 / 7,0	29100 25150	99,5 / 99,4
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=61\%$ уголь +2% мраморная пыль)	1,15 / 1,0	8,5 / 7,0	28850 24900	99,3 / 99,1
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=60\%$ уголь +3% мраморная пыль)	1,17 / 1,02	8,5 / 7,0	28600 24720	98,9 / 98,9
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=58\%$ уголь +5% мраморная пыль)	1,19 / 1,04	8,0 / 6,5	28150 24320	98,7 / 98,9
ВВУС ( $C_{\text{тв}}=52\%$ уголь +10% мраморная пыль)	1,2 / 1,05	8,0 / 6,5	27220 23400	98,4 / 98,9

\* – в таблице первое значение параметра характеризует суспензии на основе угля марки "Г", второе – отходов коксохимического производства.

Эксплуатационные характеристики дисперсных систем, содержащих минеральную пыль, мало отличаются от холостого опыта. Степень выгорания топливной составляющей остается высокой, теплотворная способность уменьшается незначительно, что является следствием уменьшения содержания в системе топливной составляющей (табл. 1).

Полученные результаты позволили рекомендовать для практического применения высококонцентрированные водоугольные системы с использованием в качестве добавки для уменьшения содержания в газовоздушных выбросах оксидов серы измельченного карбонатного минерала.

*Влияние рекомендуемых добавок на содержание сернистого ангидрида в газовых выбросах*

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, при переходе от сжигания угля в виде пыли к использованию водоугольных суспензий происходит значительное снижение концентрации основных загрязняющих веществ. Это вызвано изменением условий сжигания топлива. При сжигании угля в виде водоугольных суспензий минеральная составляющая, которая в них содержится, успевает в большей степени связать оксиды серы и азота, которые образуются при сжигании топлива. В связи с другим температурным режимом в меньшей степени происходит образование оксидов азота за счет высокотемпературного сжигания атмосферного азота. Увлажненность топлива также сопровождается резким уменьшением количества образовавшейся летучей золы, что сопровождается уменьшением выбросов в окружающую среду твердых аэрозольных частиц содержащих соединения ртути и мышьяка.

Таблица 2

Содержание сернистого ангидрида в газовых выбросах образующиеся при сжигании топлива в твердом виде, в виде ВВУС и ВВУС с содержанием карбонатов.

Вид топлива	Масса кислых газов (кг на 1 т сожженного топлива)	Масса кислых газов (кг на 1 ГДж энергии)
Исходное угольное сырье	72,52 / 26,15	1,756 / 0,781
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =63%)	43,54 / 16,57	1,486 / 0,653
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =62% уголь + 1% карбонат натрия)	38,57 / 15,14	1,327 / 0,604
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =61% уголь + 2% карбонат натрия)	27,86 / 13,54	0,968 / 0,550
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =60% уголь + 3% карбонат натрия)	18,34 / 10,56	0,672 / 0,438
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =58% уголь + 5% карбонат натрия)	13,23 / 6,33	0,515 / 0,272
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =53% уголь +10% карбонат натрия)	7,56 / 3,09	0,325 / 0,145
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =62% уголь +1% карбонат кальция)	36,84 / 16,08	1,270 / 0,643
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =61% уголь +2% карбонат кальция)	25,51 / 13,29	0,893 / 0,547
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =60% уголь +3% карбонат кальция)	18,53 / 9,67	0,724 / 0,430
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =58% уголь +5% карбонат кальция)	12,73 / 5,84	0,549 / 0,268
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =53% уголь +10% карбонат кальция)	6,83 / 2,84	0,304 / 0,137
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =62% уголь +1% мраморная пыль)	39,81 / 16,75	1,368 / 0,666
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =61% уголь +2% мраморная пыль)	28,12 / 14,54	0,975 / 0,584
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =60% уголь +3% мраморная пыль)	19,76 / 11,58	0,691 / 0,468
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =58% уголь +5% мраморная пыль)	14,83 / 7,15	0,527 / 0,294
ВВУС (C <sub>тв.</sub> =53% уголь +10% мраморная пыль)	8,44 / 4,08	0,310 / 0,175

\* – в таблице первое значение параметра характеризует суспензии на основе угля марки "Г", второе – отходов коксохимического производства

## **Екологія**

Как было установлено, наиболее эффективно действуют соли угольной кислоты. Их применение позволяет сократить выбросы кислотообразующих газов почти на 30% (табл. 2). Но учитывая значительное негативное влияние данных добавок на физико-химические и эксплуатационные характеристики данных водоугольных систем рекомендовать введение указанных веществ в дисперсные системы нецелесообразно.

При применении измельченного карбонатного минерала сокращение выбросов кислотообразующих газов составляет 23...25%, в зависимости от концентрации добавки. Учитывая отсутствие негативного влияния указанной добавки на физико-химические и эксплуатационные характеристики водоугольных систем можно рекомендовать ее для практического применения.

Проведенные исследования подтвердили большую экологическую безопасность сжигания угля в виде высококонцентрированных водоугольных суспензий с введением в их состав добавок, способных улавливать кислотообразующие газы. Это дает возможность рекомендовать их для применения на действующих теплоэлектростанциях. До времени создания разветвленной сети трубопроводов возможно приготовление водоугольных суспензий непосредственно на электростанциях. Это не приведет к уменьшению загрязнения окружающей среды во время транспортировки угля, но даст позитивный экологический эффект при его сжигании. Приготовление водоугольных суспензий непосредственно перед их сжиганием позволяет уменьшить требования к их седиментационной устойчивости до нескольких часов. Возможно приготовление таких суспензий на специализированном предприятии с доставкой топлива пользователям с помощью автомобильного транспорта. Такая система доставки используется в Китае, России и некоторых странах Западной Европы.

### **Список литературы**

1. Кузнецов Л.С., Малыш А.С., Долгарев Г.В. Экологические проблемы коксохимического производства и разработки УХИНа по снижению вредных выбросов в окружающую среду. // Углекислотный журнал. – 2000. – №1-2. – С. 51-53.
2. Братичак М.М., Гайванович В.І., Пиш'єв О.А. Обзор технологий спрямованих на зменшення викидів діоксидів сірки при спалюванні сірчастого та високосірчастого вугілля на ТЕС. // Углекислотный журнал. – 2001. – №3-4. – С.53-57.
3. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. – Л.: Недра, 1988. – 312 с.
4. Базаянц Г.В. Прогноз технико-экономических показателей десульфуризационных установок угольных котлов Украины // Энергетика и электрификация. – 1999. – 189, № 2. – С. 48-50.
5. Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю. Экологически чистые технологии сжигания и газификации высокозольных углей в кипящем слое // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2001. – №5. – С. 3-11.
6. Пиш'єв С.В. Оксидатійна десульфуризація високосірчастого низькометаморфізованого вугілля: Дис. канд. техн. наук: 05.17.07. – Львів, 1999. – 149 с.
7. Розенкоп З.П. Извлечение двуокиси серы из газов. – М.: ГХИ, 1952. – 192 с.
8. Мадоян А.А., Базаянц Г.В. Сероулавливание на ТЭС. – К.: Техніка, 1992. – 160 с.
9. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. – М.: Химия, 1980. – 360 с.

10. **Урьев Н.Б.** Закономерности структурообразования высококонцентрированных водоугольных суспензий // В сб. Исследование гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте – М.: ВНИИПИ гидротрубопровод, 1985. – С. 8-27.
11. Адсорбция лигносульфонатов на поверхности частиц твердой фазы высококонцентрированных водоугольных суспензий / **Т.Д. Дегтяренко, В.А. Завгородний, А.С. Макаров и др.** // Химия твердого топлива – 1990. – №1. – С. 92-97.
12. **S. Boruk, I. Winkler** Highly concentrated water-coal suspensions: preparation from the coal concentration slurries, rheological and energetic characteristics // Polish journal of applied chemistry. – 2008. – ЛП, no. 3–4. – P. 149-155.
13. **S. Boruk, I. Winkler** The chemical plants wastewater utilization as a source for the water-coal fuel production // Annals of the Suceava University. – 2008. – Anul VII, Nr.2. – P. 38-45.
14. Высококонцентрированные суспензии на основе отходов углеобогащения. Получение, реологические характеристики и энергетическая ценность / **А.С. Макаров, А.И. Егурнов, С.Д. Борук и др.** // Хімічна промисловість України. – 2007. – №2(79). – С. 56-60.
15. Влияние модифицирования бурого угля на реологические свойства и эксплуатационные характеристики / **А.С. Макаров, А.И. Егурнов, Д.П. Савицкий и др.** // Хімічна промисловість України. – 2008. – №3. – С. 19-24.
16. **T. Qiang, Z. Zhigang, Z. Wenpei, C. Zidong** SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> selective adsorption properties of coal-based activated carbons // Fuel. – 2005.– Vol. 84. – P. 461-465.
17. **L. Zhana, A. Sato, J. Ninomiya, E. Sasaoka** In situ desulfurization during combustion of high-sulfur coals added with sulfur capture sorbents // Fuel. – 2003.– Vol. 82. – P. 255-266.
18. **J. Liu, W. Zhao, J. Cheng, G. Zngang, Y. Feng, K. Cen** An investigation on the rheological and sulfur-retention characteristic of desulfurizing coal water slurry with calcium based additives // Fuel processing technology. –2009. – Vol.90. – P. 91-98.
19. **K.S. Jung, T.C. Keener, S.–J. Khang** Compositional factors affecting NO<sub>x</sub> emissions from Ohio coals // Fuel processing technology. – 2001. – Vol. 74. – P. 49-61.
20. **K.–T. Lee, K.–C. Tan, J. Dahlan, A.R. Mohamed** Development of kinetic model for the reaction between SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> and coal fly ash/CaO/CaSO<sub>4</sub> sorbent // Fuel. – 2008. – Vol. 87. – P. 2223-2228.

© Егурнов А.И., Борук С.Д., 2010

*Надійшла до редколегії 21.04.2010 р.  
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом*