

ВИДЫ СЕРЫ В УГЛЕ И КОКСЕ

Саранчук В.И., Яценко О.А, Чуищев В.В.

Донецкий Национальный Технический Университет

Для вирішення екологічних проблем шляхом проведення процесів в умовах, коли шкідливі речовини утворюються в меншій кількості, необхідно глибоке розуміння механізму перетворення груп вугілля, що містять сірку, в різних процесах. У даній роботі приведені дані по розподілі сірки вугілля в процесі піролізу і взаємозв'язок між видами сірки.

Все угли содержат серу, которая входит в различные функциональные группы. В процессе превращения углей происходит отщепление этих групп с образованием соединений, которые снижают качество продуктов переработки углей, а также выброс которых загрязняет окружающую среду. Электростанция мощностью 2,4 млн. кВт расходует в сутки до 20 тыс. тонн угля и выбрасывает при этом в атмосферу 680 т оксидов серы [1]. Каждая 0,1% серы в коксе свыше 1,6% ведет к увеличению расхода кокса и флюсов на 2% и снижает производительность доменной печи на 2% [2].

Уменьшение вредных выбросов может быть достигнуто несколькими путями: очисткой исходного сырья от вредных примесей, удалением из отходящих газов оксидов серы, что является сложной задачей, и проведением процессов в условиях, когда вредные вещества образуются в меньшей степени. Для решения проблемы третьим путем необходимо глубокое понимание механизма превращения серосодержащих групп угля в различных процессах.

В ископаемых углях сера содержится в четырех видах: органическая, пиритная (бисульфиды с металлами, главным образом с железом), сульфатная (сернокислые соли разных металлов) и элементарная. Обычно содержание элементарной серы незначительно и она не оказывает заметного влияния на процесс переработки угля. При переработке угля осуществляются сложные процессы разложения пирита и органических серосодержащих групп с выделением в основном сероводорода, взаимодействие выделившегося сероводорода с органической массой угля и минеральными компонентами, разнообразные реакции сероводорода с пиритом и пр. Схема этих превращений представлена на рис. 1.

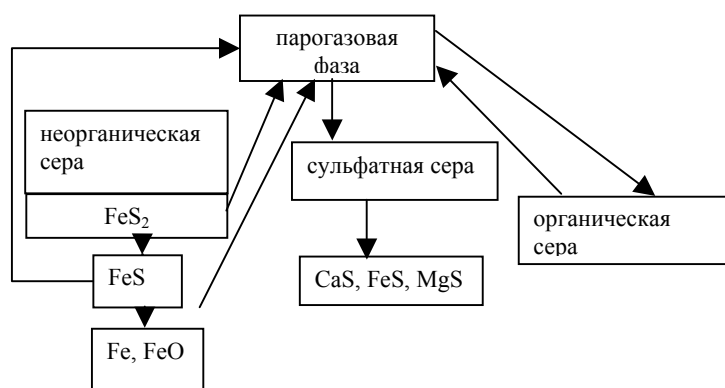


Рисунок 1 – Схема превращений сернистых соединений угля в процессе пиролиза.

Для детального анализа взаимосвязи между соединениями серы в углях и продуктах их пиролиза при температурах до 1000°C использованы результаты исследований, проведенных на смеси Донецких каменных углей с содержанием общей серы 2,3%, и данных исследований А. Rawell и S. Parr [3], которые приводятся во многих учебниках монографиях и статьях [2, 4, 5] (таблица 1).

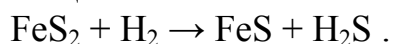
Таблица 1 – Превращение сернистых соединений каменных углей при пиролизе.

Вид сернистых соединений	Содержание при разных температурах, г/кг угля											
	исходный уголь		300°C		400°C		500°C		600°C		1000°C	
	1*	2*	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
в твердом остатке:	23,0	42,5	22,1	40,6	20,8	38,1	18,3	29,5	18,0	27,0	17,9	26,5
пиритная сера	9,5	17,5	9,5	17,5	7,7	14,2	1,7	3,1	0,0	0,0	0,0	0,0
сульфатная сера	3,8	7,1	3,0	5,5	2,4	4,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0
сульфидная сера	0,0	0,0	0,7	1,3	2,4	4,4	5,3	9,3	4,7	8,2	4,7	8,4
органическая сера	9,7	17,9	8,9	16,3	8,3	15,1	11,2	17,0	13,3	18,7	13,2	18,1
выделилось в газе:	0,0	0,0	0,9	1,9	2,2	4,4	4,7	13,0	5,0	15,5	5,1	16,0
сероводород	0,0	0,0	0,0	1,9	2,0	3,9	4,1	12,0	4,2	13,9	4,2	14,4
летучие сернистые соединения	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,6	1,0	0,8	1,6	0,8	1,6
всего	23,0	42,5	23,0	42,5	23,0	42,5	23,0	42,5	23,0	42,5	23,0	42,5

Примечание: под цифрой 1 приведены данные исследования пробы Донецкого угля, 2 – данные из работы [3]

Исследованные пробы отличаются по общему содержанию серы (2,3 и 4,25%), коэффициенту обессеривания (77,8 и 62,4%), но имеют одинаковую долю пиритной (0,41) и органической (0,42) серы. Это может свидетельствовать о росте коэффициента обессеривания при коксовании с ростом содержания S_t^d в углях.

При пиролизе обеих проб при 300°C пиритная сера не разрушается, а небольшие количества сульфидной серы и сероводорода образуются за счет разложения сульфатной и органической серы. В работе [13] установлено, что выделение H₂S из углей марки Ж и К начинается при 380°C и изменяется по кривой с двумя максимумами при 440-460 и 560-570°C и минимумом при 510-520°C. Выше 600°C содержание H₂S резко снижается. Основная масса пиритной и сульфатной серы разлагается в температурном интервале 400-600°C, превращаясь в сульфидную серу и сероводород по следующей реакции:



Количество сульфидной серы в твердом остатке растет до температуры 500°C, несколько снижается в интервале 500-600°C и остается стабильным в интервале 600-1000°C.

Содержание органической серы при температурах до 500°C снижается за счет выделения сероводорода и низкомолекулярной сероорганики. После 400°C содержание органической серы в твердом остатке начинает расти, очевидно за счет взаимодействия H₂S с органическими фрагментами. Содержание органической серы в коксе составляет 1,36 и 1,01% соответственно для проб 1 и 2.

Первые летучие серосодержащие продукты появляются при 300°C в виде небольшого количества H₂S. При 400°C появляются первые летучие сернистые органические соединения в смоле. Кривая выделения летучих продуктов имеет максимум в интервале температур 400-500°C, т.е. в зоне интенсивной термодеструкции, совпадающей с интервалом перехода угля в полукоксы и перестройкой структуры в связи с переходом от угля к жидкоподвижной фазе и полукоксу. После 500°C количество летучих сернистых продуктов постепенно снижается, а в пробе 1 после 600°C их выделение прекращается. В содержащей большее количество серы пробе 2 в интервале 600-1000°C продолжается незначительное выделение H₂S.

Полученные данные обработаны методом математической статистики для выяснения характера и тесноты зависимости превращения серы при пиролизе углей (табл. 2 и 3). В качестве показателей тесноты связи использованы коэффициент парной корреляции и уровень значимости коэффициента корреляции. Коэффициент корреляции считается значимым, если его уровень значимости не превышает 0,05.

Таблица 2 – Коэффициенты корреляции данных по исследованиям Донецких углей

	пиритная сера	сульфатная сера	сульфидная сера	органическая сера	летучие сернистые соединения	H ₂ S
пиритная сера	—					
сульфатная сера	0,9803 0,0006	—				
сульфидная сера	-0,9498 0,0037	-0,9844 0,0004	—			
органическая сера	-0,9197 0,0094	-0,8376 0,0374	0,7534 0,0837	—		
летучие сернистые соединения	-0,9968 0,0000	-0,9743 0,0010	0,9436 0,0047	0,9144 0,0107	—	
H ₂ S	-0,9695 0,0014	-0,9956 0,0000	0,9901 0,0001	0,8020 0,0549	0,9690 0,0014	—
T	-0,8388 0,0369	-0,8468 0,0334	0,8005 0,0557	0,7412 0,0918	0,8579 0,0289	0,8614 0,0275

Таблица 3 – Коэффициенты корреляции данных по исследованиям А. Pawell и S. Parr [3]

	пиритная сера	сульфатная сера	сульфидная сера	органическая сера	летучие сернистые соединения	H ₂ S
пиритная сера	—					
сульфатная сера	0,9762 0,0008	—				
сульфидная сера	- 0,9472 0,0041	-0,9850 0,0003	—			
органическая сера	- 0,5809 0,2266	-0,4164 0,4114	0,3079 0,5528	—		
летучие сернистые соединения	- 0,9784 0,0007	-0,9430 0,0048	0,9109 0,0109	0,5483 0,2599	—	
H ₂ S	- 0,9950 0,0000	-0,9897 0,0002	0,9603 0,0023	0,5190 0,2914	0,9749 0,0009	—
T	- 0,8384 0,0371	-0,8477 0,0330	0,8094 0,0510	0,3057 0,5557	0,8772 0,0217	0,8699 0,0243

Как видно из таблиц 2 и 3 соответствующие параметры для разных проб имеют различный характер связи. Так, если пиритная сера Донецких углей коррелирует со всеми параметрами, то этот же показатель у пробы 2 имеет незначимый коэффициент корреляции с органической серой. Этот факт может быть объяснен высоким содержанием серы в пробе 2, что, по-видимому, оказывает значительное влияние на характер распределения серы в угле. Незначимые коэффициенты корреляции в обоих случаях имеют органическая и сульфидная сера, что говорит об отсутствии связи между этими видами серы, в то же время значительный коэффициент корреляции между сульфатной и сульфидной серой говорит о том, что именно из сульфатной, а не из органической серы образуется сульфидная. В образовании летучих продуктов принимают участие пиритная и сульфатная сера. Процессы образования летучих продуктов, сульфидной и органической серы протекают параллельно.

По совмещенным данным был проведен корреляционный анализ и построены модели, описывающие переходы серы в процессе пиролиза. Модель характеризуется величиной достоверности аппроксимации R^2 (табл. 4).

Таблица 4 – Построенные модели.

Уравнение	величина достоверности аппроксимации $R^2, \%$
$H_2S = 0,84 - 0,49 * S_{\text{пир}}$	41,52
$H_2S = 0,82 - 1,38 * S_{\text{SO}_4}$	44,46
$H_2S = -0,10 + 1,49 * S_{\text{FeS}}$	87,88
$S_{\text{лет}} = 0,104 - 0,066 * S_{\text{пир}}$	60,72
$S_{\text{лет}} = 0,099 - 0,179 * S_{\text{SO}_4}$	59,04
$S_{\text{лет}} = -0,009 + 0,166 * S_{\text{FeS}}$	86,34
$S_{\text{FeS}} = 0,648 - 0,35 * S_{\text{пир}}$	53,66
$S_{\text{FeS}} = 0,64 - 1,02 * S_{\text{SO}_4}$	61,57

Все полученные модели являются адекватными. Невысокие величины аппроксимации говорят о сложности переходов одного вида серы в другой.

Таким образом, в процессе сложных преобразований различных видов серы угля в процессе пиролиза в коксе сера содержится в двух модификациях – органические соединения и неорганическая сера в виде сульфидов металлов.

Литература

1. Сигал И.Я. защита воздушного бассейна при сжигании топлива. - Л-д, Недра, 1977. – 294с.
2. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. – Харьков, изд-во Харьк. Ун-та, 1960. – 372с.
3. A. Rawell и S. Parr//Univ/ Illinois, Eng. Expt. Sta, |||, 66, 1919.

Поступила в редакцию 11 января 2004 года