

Володимир Білецький,
доктор технічних наук, професор,
Донецький національний технічний університет

ПЕРЕРОБКА СОЛОНОГО ВУГІЛЛЯ: ПРОБЛЕМИ І ПЕРСПЕКТИВИ

Розкриті екологічні і технологічні аспекти проблеми солоного вугілля, а також подано огляд світового досвіду їх переробки. Викладені основні дані щодо сировинної бази солоного вугілля України. Узагальнені результати вітчизняних досліджень в галузі освоєння солоного вугілля Донбасу. Описані сучасні процеси і методи переробки цього вугілля.

Technological and ecological aspects of problem of salt coal open. The review of world experience of their alteration was done. The results of home researches in mastering domain of salt coal from Donbas are generalized. Basic data of salt coal in Ukraine laid out. The contemporary processes and alteration methods of this coal were described.

Сьогодні однією з найбільш актуальних є проблема забезпечення країни вітчизняними енергоносіями. Це обумовлено і дефіцитом власних запасів нафти і газу, і все більш жорсткою ціновою політикою на газ і нафту на світовому ринку, і з частковим згортанням вітчизняної вугільної промисловості. Тому особливого значення набуває пошук нових альтернативних джерел енергоресурсів, зокрема залучення до паливно-енергетичного балансу так званого "солоного вугілля" характерного підвищеним вмістом солей натрію і хлору, значні запаси якого виявлені на Західному і Північному Донбасі.

Над проблемою використання солоного вугілля сьогодні працюють ряд вчених у ФРН, США, Англії, Польщі, Австралії і інш. країнах [1-95], де дефіцит вугільної сировини назрів раніше, ніж в Україні. Основні труднощі пов'язані з освоєнням і використанням родовищ лужного вугілля зумовлені його підвищеною шлакуючою і корозійною здатністю, а також негативним екологічним впливом на довкілля при спалюванні або іншій термообробці.

У 1980-90-х роках у нашій країні проведено ряд досліджень теоретичного і прикладного плану, метою яких було створення перспективних технологій переробки вітчизняного солоного вугілля. Зокрема, такі дослідження провели Державний інститут мінеральних ресурсів (ДІМР) України, Донецький комплексний відділ інституту "ВНИИПИГидротранспорт" (нині НВО "Гаймек"), Дніпропетровський хіміко-технологічний інститут, Інститут проблем моделювання в енергетиці НАН України, Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії (ІНФОВ) НАН України, Донецький політехнічний інститут (нині – Донецький національний технічний університет).

1. Солоне вугілля як об'єкт переробки

Загальна характеристика солоного вугілля

Солоним або "лужним" називають вугілля з аномально підвищеним вмістом лужних металів в основному, натрію [1]. Вперше цей термін був введений Лемманом у 1952 р., який детально описав буре лужне вугілля Східної Німеччини. Шкідливими домішками цього вугілля є легкоплавкі сполуки натрію і хлору, які відіграють основну роль в утворенні шлаків на поверхнях нагріву при спалюванні вугілля. Хлор і натрій нарівні з сіркою виступає як основний кородівний агент [2], а також активно забруднює навколишнє середовище [3].

Родовища вугілля з високим вмістом несилікатного натрію, тобто солоних, відомі в багатьох країнах світу - Німеччині, Польщі, США, Україні, Казахстану, Росії, Чехії, Великобританії, Австралії та інш. (див. табл. 1) [4, 13, 95]. Найчастіше таке вугілля має низьку стадію метаморфізму. Максимальне перевищення оксиду натрію в золі вугілля (по відношенню до порогового) коливається в межах 3-8 разів. При цьому практично у всіх випадках у вугіллі домінуючими є водорозчинні сполуки натрію, головним чином галіт.

Розвідані запаси солоного вугілля вельми істотні. Для України це ~ 25 млрд. т, тобто близько 5% всіх розвіданих запасів [3]. У інших країнах їх частка в загальному балансі вугільних енергоресурсів знаходиться, як правило, в межах 3-10%.

Форми лужних компонентів солоного вугілля, які визначають раціональні способи збагачення і подальшої його хімічної і термічної переробки, суттєво залежать від історії походження вугілля. Сьогодні ця проблема має декілька альтернативних розв'язань. Принципово можливі два джерела засолення вугілля - морська вода [12,14-16, 95] і вмісні породи [13, 16-19]. Серед останніх виділяють соленосні відклади і лужні магматичні породи [13]. Прикладом засолення вугілля морською водою вважають басейни що утворилися в

прибережно-морських і лагунних умовах седиментації [16]: Іллінойський (США), Південно-Уельський, Йоркширський і інш. (Великобританія), Рурський (ФРН), Остравсько-Кравінський (Чехія), частково Донецький (Україна) і Карагандинський (Росія) і т.д. Серед галогенних порід знаходиться ряд родовищ палеоген-неогенового віку в США, ФРН, Польщі [4, 16,17, 95]. Тут засолення вугілля відбувалося, ймовірно, внаслідок руйнування соленосних відкладів.

Таблиця 1. - Характеристика деяких родовищ солоного вугілля

Родовище, країна	[Na ₂ O] в золі, %	Фактор забруднення, % Зольність, %	Сполуки натрію у вугіллі	Q ^{daf} , Мдж/кг, W _t ^r , %	Ступінь вуглефікації
Шт.Вікторія, пласт Моруелл, Австралія	3-12	32,1-53,7 A ^d =1,7-2,2	NaCl, -COONa	25,8-28,4 W _t ^r =45-60%	Буре вугілля, лігніти C ^r =67-69%
Шт.Півн.Дакота, США	1,4-6,5	2,0-10,7	Гумати натрію	-	лігніти
Мідленд, Англія	0,5-6,0	1,6-4,9	NaCl	32,4-37,0	Кам'яне вугілля
Нижньорейнський буровугільний басейн, Німеччина	0,4-9,7	1,1-14,0	-	6,3-8,8	Землисте буре вугілля
Район Аммедорф, Егельська мульда, Німеччина	6-17	3-6 A ^d =16-23%	NaCl, гумати натрію	9,6-11,5	Буре вугілля
Туров, Польща	5,8	5,5	NaCl, Na ₂ SO ₄ , гумати натрію	10,0	Буре вугілля
Старобільсько-Міллеровське, Україна	3,2-10,9	-	NaCl, гумати натрію	30,5-31,8	Довгополумене та газове вугілля
Новомосковське, Україна	2,5-16,8	8,5 A ^d =10%	NaCl, Na ₂ SO ₄ -ONa	30,1-31,4 W _t ^r =21,4%	Вугілля перехідне від бурого до кам'яного
Тургайське, Казахстан	>1		NaCl	<24	Буре вугілля
Артемівське, Росія	1,07-13,34	A ^d =4-41%	NaCl, Na ₂ SO ₄ , гумати натрію	W _t ^r =9-20%	Газове та буре вугілля

За часом засолення існують три можливості [13]: при торфонакопиченні (сингенез), на стадії раннього вуглеутворення (діагенез), в пласті вугілля, що вже сформувався (стадія епігенезу). Аналіз цих варіантів, проведений рядом дослідників, показує велику імовірність гіпотези засолення в період сингенезу. Це, очевидно, пояснює тісний зв'язок сольових компонентів з органічною речовиною вугілля. Що стосується Новомосковського родовища (Україна), вугілля якого становить особливий інтерес для української енергетики, то згідно з дослідженнями С.Д.Пожидаєва [4] тут мало місце засолення на стадії епігенезу. Найвірогідніше, сольовий розчин проникав у вугільні пласти по тріщинах. Засолення ж на стадії торфоутворення для цього вугілля малоімовірно [4].

Технологічні і екологічні аспекти проблеми освоєння солоного вугілля

У 50-60-х роках ХХ ст. на засоленому вугіллі працювало ряд теплоелектростанцій Англії, США та ФРН [2]. Однак, серйозні труднощі, викликані шлакуванням і корозією поверхонь нагріву котлів послужили причиною заміни ТЕС своєї сировинної бази. У результаті шахти що добували лужне вугілля були закриті, і перед дослідниками гостро стало питання пошуку нових прийнятних технологій їх використання.

Золіві відкладення на робочих поверхнях котлоагрегатів можуть давати всі неорганічні компоненти вугілля, але поведінка їх різна. Найбільш легкоплавким в золі вугілля є галіт (температура плавлення біля 800° С). Осідаючи на робочих поверхнях а також на частинках легкої золи він істотно підвищує їх клейкість, створюючи тим самим умови для формування первинного шлакового шару. Подальше налипання золівих компонент приводить до утворення більш товстого основного шару шлакових відкладів. При реакції з діоксидом сірки галіт переходить в більш міцний тенардит Na₂[SO₄]. Під впливом температури шлакові відклади спікаються, що підвищує їх міцність і практично виключає можливість їх видалення звичайними пристроями для очищення. У результаті різко погіршується теплообмін і збільшується температура газів на виході з топки, що знижує к.к.д. агрегату і, в кінцевому результаті, внаслідок інтенсивного шлакування повністю виводить його з ладу [16]. Температура початку шлакування солоного вугілля Новомосковського родовища Західного Донбасу становить 750-850 °С (при зольності 7,6-12 %), тоді як для несолоного вугілля Донбасу вона суттєво вища - 1000-1020 °С.

Інтенсивна корозія металу при спалюванні солоного вугілля за даними Е.П.Діка збільшується з підвищенням температури і збільшенням вмісту у вугіллі хлористого натрію[16]. А.А.Отс показав, що хлор при спалюванні солоного вугілля виступає як активний прискорювач процесу корозії. Цей ефект спостерігається при вмісті хлору у вугіллі понад 0,5 % [91, 8, 12]. І.П.Епік зв'язує прискорення корозії сталі з хімічно

агресивним впливом складних сульфатів натрію і калію [92]. А.Цінцен вказує на негативний вплив сполук лужних металів на карборундову теплоізоляцію труб [93].

При спалюванні солоного вугілля в атмосферу з водяною парою виділяється HCl, а в середовищі вуглекислого газу - молекулярний хлор Cl₂. У процесі термоактивації солоного вугілля утворюється також чадний газ CO, хлористий водень HCl, водень H₂, метан CH₄ [2, 3, 49]. Крім того, при термопереробці солоного вугілля існує імовірність утворення діоксинів, токсична дія яких значною мірою перевершує дію відомих найсильніших отрут: ціанідів, стрихніну, кураре, зоману, зарину, табуну, VX-газів і інш. [50]. Речовини діоксинового ряду володіють мутагенними властивостями, зменшують імунні можливості організму, нагромаджуються в організмі, де період напіврозпаду діоксинів складає 6-7 років, викликають різноманітні хвороби і навіть обумовлюють викривлення спіралі молекули ДНК, що спрощує вплив не неї інших речовин [50-53]. Українські вчені Шендрик Т., Симонова В., Потоцька Л. і інш. вважають також вірогідним утворення при термообробці солоного вугілля фосгену - СОСl₂ [49]. Загалом екологічний аспект термопереробки (зокрема, спалювання) солоного вугілля є вельми важливим компонентом проблеми їх використання, але на сьогодні ще вивчений слабо.

Критерії солоності вугілля у світі і Україні

Єдиних міжнародних критеріїв віднесення вугілля до розряду "солоних" поки що немає. Основним принципом їх виділення з ряду інших є визначення порогового (гранично допустимого) вмісту шкідливих домішок, що викликають значні технологічні і екологічні ускладнення при переробці.

Більшість дослідників як критерій "солоності" вугілля використовують вміст оксиду натрію (Na₂O) у вугіллі або його золі. У США солоним вважають вугілля із вмістом Na₂O понад 0,5% на суху масу або понад 4% в золі [3,4], в ФРН до солоного відносять вугілля з вмістом Na₂O в золі понад 2% [4]. М.Лемман пропонував до солоного відносити вугілля з вмістом Na₂O у золі 1% і вище [5]. Вітчизняні дослідники 70-80-х років за критерій солоності приймали вміст оксиду натрію 2% в золі або 0,3% на суху масу вугілля [1, 6, 7]. Саме ці параметри за їх даними є пороговими при спаленні вугілля - більш високий вміст Na₂O приводить до сильного шлакування внутрішніх поверхонь нагріву котлоагрегатів. Теплотехнічний інститут (ВТИ, Росія) прийняв як порогове значення вмісту Na₂O у вугіллі 0,4% [3]. Інститутом геологічних наук НАН України вирішено вважати солоним вугілля, що містить 5,5% оксиду натрію в золі [2]. У Англії і Австралії прийнято два критерії віднесення вугілля до розряду солоного - за вмістом оксиду натрію (порогові значення: 4,5% в золі і 1% у сухому вугіллі) та вмістом хлору на суху масу вугілля - 0,5% хлору вважається гранично допустимим [8, 9].

Сучасна методика віднесення вугілля до солоного за вмістом оксиду натрію на нашу думку недосконала. При підвищеному вмісті у вугіллі силікатного натрію, що знаходяться у вигляді тугоплавких сполук, негативних явищ пов'язаних зі шлакуванням при їх спаленні, не відбувається [10]. Вони мають місце тільки при наявності легкоплавких сполук Na-хлориду, сульфату, або гуматів натрію. Виходячи з цих уявлень В.Симоновою (ІНФОВ НАН України) запропонована нова методика віднесення вугілля до солоного. Згідно цієї методики, спочатку визначають вміст оксиду натрію в золі, потім розраховують вміст оксиду натрію у сухому вугіллі, а також визначають вміст хлору у вугіллі. Якщо вміст оксиду натрію у вугіллі вище порогового (0,5% [11], 1% [8], 0,3% [7], 0,4% [3]), а також (або) вміст хлору у вугіллі вище порогового (0,5% [8, 9,12]), то визначають вид сполук натрію у вугіллі. І тільки тоді, коли натрій входить до складу хлориду натрію, Na₂SO₄ або гуматів, вугілля відносять до солоного [13].

2. Світовий досвід переробки солоного вугілля

Пошук ефективних і екологічно прийнятних методів переробки солоного вугілля ведеться в двох принципово різних напрямках: *перший* передбачає розробку нових способів прямого використання солоного вугілля без видалення натрій- і хлорвмісних домішок; *другий* передбачає попереднє знесолення (збагачення вугілля по солі) з подальшим використанням кондиційного продукту в топках (або інших процесах).

Перший напрям включає як традиційний спосіб використання малометаморфізованого солоного енергетичного вугілля - їх спалення на ТЕС, котельних, так і пошук нових шляхів використання незбагаченого солоного вугілля - піроліз, газифікація, зрідження, напівкоксування, комплексна переробка з виділенням гуматів.

У Німеччині і Великобританії випробувано технологію спалювання попередньо збідненого солоного вугілля [5,15]. При цьому для збіднення в нього додавали глину. Таке рішення є одним з найбільш простих, однак значне зменшення теплотворної здатності вугілля істотно знижує техніко-економічні показники процесу аж до його невиконання.

Технічні рішення [21-23] передбачають спеціальні добавки до солоного вугілля, яке нейтралізують негативний вплив лужних солей при їх спалюванні. Такими добавками, як правило, служать силікати лужних металів, кремнієві кислоти, кварц, оксид магнію, веруліт. У Великобританії і Німеччині успішно випробувані як спеціальні добавки до солоного вугілля сполуки Mg і Ca, які нейтралізують несиликатний натрій [24]. Однак застосування в промисловості цей спосіб не знайшов, так як вважається неекономічним [2].

У Німеччині здійснена спроба створення спеціальних топків хлоридного горіння. Це забезпечує спалення палива при зниженій температурі і максимально швидке зниження температури димових газів, що в комплексі повинно різко знизити або навіть усунути шлакування робочих поверхонь при використанні солоного вугілля.

Однак, випробування таких топків не дали очікуваних задовільних результатів і подальші роботи в цьому напрямі були припинені [2,8].

Спалення солоного вугілля в котлах з циклонними топками і рідким шлаковидаленням паропродуктивністю 100 і 125 т/год на одній з фірм VEB (Східна Німеччина) показало, що специфічні відкладення на робочих поверхнях котлів спостерігаються при вмісті Na_2O в золі 2% і більше [5].

У США солоне вугілля спалено в топках обладнаних додатковим пристроєм очищення екранів. Однак, ці заходи виявилися неприйнятними для очищення поверхонь пароперегрівачів через виникнення термічних напружень в трубах [8].

У Німеччині виконані дослідницькі роботи з напівкоксування солоного вугілля. Встановлено, що при переробці цим методом вугілля родовища Мерсебург-Схід близько 50% оксиду натрію і 60-80% хлору переходить у напівкокс. Вихід рідких продуктів в залежності від режимів коксування коливається в межах 5-50%.

У США, Україні і ФРН виконані досліди по зрідженню солоного вугілля [13, 27, 28]. Лабораторні дослідження з гідрогенізації солоного вугілля Новомосковського родовища (Україна) показали можливість перетворення органічної маси вугілля на рівні 72-81%. При цьому основна маса натрію (95-97) і хлору (94-98) концентрується в твердому залишку. При гідрогенізації солоного вугілля Німеччини кількість цільового рідкого і газоподібного продукту становила 53%. Ніяких істотних технологічних ускладнень на лабораторному етапі досліджень не виявлено. Однак, при зрідженні рядового солоного вугілля з родовищ штату Кентукі (США) на пілотній установці спостерігалася активна корозія робочих поверхонь дистиляційної колони. Це, очевидно, було викликане присутністю в продуктах кислоти HCl . Загалом же, отримані результати оцінені дослідниками як позитивні, а переробка солоного вугілля гідрогенізацією визнана перспективним напрямом.

Ряд способів переробки солоного вугілля без операції спеціального знесолювання запропоновано також українськими вченими Дніпропетровського хіміко-технологічного інституту, Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України, Інституту проблем моделювання в енергетиці НАН України. На них ми детально зупинимось нижче.

Інший напрям, що передбачає попереднє збагачення вугілля по солі (знесолювання), опрацьований в ряді дослідницьких центрів [11, 23, 30, 32-47, 94, 96]. Причому найбільша частина запропонованих рішень основана на різних варіантах водної промивки солоного вугілля. Це, зокрема, технології Державного інституту мінеральних ресурсів України, НВО "Хаймек", Донецького національного технічного університету.

У США помічено, що при зберіганні солоного вугілля на відкритому повітрі протягом 8 тижнів під впливом природних чинників відбувається його природне відмивання від солі (вміст хлору знижується в 3-4 рази) [37]. Цей факт заслуговує уваги, однак при всій простоті такого прийому він має ряд недоліків: по-перше, сезонний характер; по-друге, результати знесолювання сильно залежать від кількості опадів і важко прогнозуються. Головними ж недоліками є, з одного боку, деградація вугілля при тривалому зберіганні, погіршення його технологічних властивостей внаслідок окиснення і, з іншого, - неодмінне активне засолення ґрунтів в районі складування солоного вугілля.

Г.Кроунголд і інш. розробив оригінальний метод знесолювання заснований на йонному обміні [38]. Він дозволяє знизити вміст Na_2O в золі солоного вугілля у 20 разів (з 20 до 1 %). Однак, в промисловості цей метод не знайшов впровадження через економічну неефективність.

Авторами [39-41] запропоновано декілька варіантів знесолювання шляхом обробки вугілля соляною і плавиковою кислотами, послідовно розчинами NaOH і HCl , обробкою водним розчином аміаку. Але ці хімічні методи при переробці великої маси вугілля для енергетики виявляються дорогими. Крім того, їх використання пов'язане із застосуванням токсичних речовин.

Таким чином, проведений огляд показує, що проблема переробки солоного вугілля активно вивчається вченими ряду країн і певні успіхи досягнуті як в області прямого їх використання, так і в збагаченні по солі.

3. Сировинна база солоного вугілля України

В Україні солоне вугілля виявлене в Донецькому басейні. Цей басейн є синклінорієм субширотного простягання, ускладненим складчастими і розривними порушеннями. У основі його залягають докембрійські магматичні і метаморфічні породи різного складу, перекриті девонськими вапняками з морською фауною, глинистими сланцями, пісковиками, конгломератами, вулканічними туфами, іноді порфіритами. Вище лежить могутня товща кам'яновугільних порід, що містить до 300 вугільних пластів. Складена вона аргілітами, алевролітами, пісковиками, вапняками і вугіллям, накопичення яких відбувалося в морських, континентальних і перехідних умовах. На західній і північній околицях Донецького басейну розвідані значні запаси найбільш слабкометаморфізованого кам'яного і перехідного до бурого вугілля, які виявилися солоними. До них віднесені вугільні пласти нижнього карбону на західній околиці, а також середнього карбону на північній і на західній околицях басейну. Вміст Na_2O в золі вугілля на площах з найбільш солоним вугіллям (Новомосковське родовище) в середньому становить 5-10%, місцями досягаючи 15-17%; в перерахунку на сухе паливо воно відповідно дорівнює 0,6-0,8% і 1,2-1,5%. Східний кордон площі поширення солоного вугілля в Західному Донбасі проходить східніше за Новомосковського вугленосного району, а південний - у Північному Донбасі, приблизно по Північно-Донецькому насуву. Західний кордон в Західному Донбасі і північний у Північному Донбасі знаходяться за межами розвіданих площ.

Таким чином, солоне вугілля України зосереджене в Новомосковському і Петриківському (Західний Донбас) родовищах, а також на Старобільській вугленосній площі і в Міллеровському вугленосному районі (Північний Донбас, Богданівське родовище). Вугілля віднесене до марки Д (довгополумене). На глибоких горизонтах вугілля переходить в газове. Новомосковське родовище має біля 100 вугільних пластів, 32 з яких робочої потужності (0,6 - 4,45 м). Старобільське і Міллеровське родовища містять відповідно 57 пластів (14 - робочої потужності 0,45-3,2 м) і 28 пластів (4 - потужності 0,45-2,35 м). Глибина залягання промислово перспективних пластів коливається в межах 100 -1500 м. Бокові породи представлені в основному аргілітами, алевролітами і пісковиками, прошарками вапняків. Вугільні пласти мають переважно просту будову, пологі. Державним інститутом мінеральних ресурсів України складені прогностичні карти солоності вугільних пластів Донбасу, які розповсюджуються на Новомосковській, Павлоградській, Петриківській, Лозовській, Червоноармійській, Чистяково-Сніжнянській, Старобільській, Лисичанській, Мар'ївській, Селезневській, Луганській, Хрустальській, Краснодонській, Должанно-Ровенецькій, Шахтинско-Несветаєвській, Суліно-Садкинській, Гуково-Звірівській, Камінсько-Гундорівській, Білокалінвенській і Міллеровській геолого-промислові райони. При цьому карти солоності охоплюють вугільні пласти k_2 - k_{2n} ; l_3 , m_3 , c_1 , f_1 , h_8 . Отримані дані свідчать про те, що солоність вугілля знаходиться в зворотній залежності від ступеня метаморфізму.

Петрографічні характеристики солоного вугілля Новомосковського родовища, виконані в ІНФОВ НАН України (Маценко Г.П.) представлені в табл. 2. Вугілля нижнього карбону переважно кларено-діуренове, містить значну кількість непрозорої основної маси і фіюзинітових тканин. Для нього характерний знижений вміст геліфікованої речовини і підвищений - кутинізованих компонентів.

Таблиця 2. Петрографічні характеристики солоного вугілля Новомосковського родовища V_t , I, L, M - в %.

Пласт, свердловина	V_t	I	L	M	R, %
C ₁ , 2-2	71	9	13	7	0,48
C ₄ , 3-3	45	28	19	8	0,47
C ₆ , 3-3	32	31	23	14	0,51
C ₄ , 4a	52	33	15	0	0,48
C ₅ , 4a	42	33	16	9	0,48
C ₆ , 4a	59	28	10	3	0,48
C ₇ , 4a	42	40	18	0	0,48
C ₁₀ , 7в11б	54	26	15	5	0,51
C ₆ , 2-4	53	24	16	7	0,45
C ₇ , 2-4	44	45	11	0	0,48

Пластова зольність частіше за все становить 10-15 %, у вугільних пачках - 3-7 %. Підвищена зольність вугілля спостерігається на півдні родовища.

Солоність українського вугілля в основному зумовлена наявністю в ньому натрію і хлору у співвідношенні відносно близькому до стехіометричного для галіту.

Середній хімічний склад золених компонентів для вугілля нижнього карбону і середнього карбону (за Е.П.Діком) представлений у таблиці 3, а хімічний склад золи деяких пластів Новомосковського родовища – у таблиці 4.

Таблиця 3. Середній хімічний склад золених компонентів для солоного вугілля Новомосковського родовища, % [97]

Золовий компонент	Вугілля нижнього карбону	Вугілля середнього карбону
Si O ₂	35,4	5,0-48,3
Ti O ₂	1,0	0,14-1,7
Al ₂ O ₃	19,0	3,0-35,4
Fe ₂ O ₃	19,6	2,4-63,6
Ca O	11,5	3,3-26,0
MgO	3,1	1,1-8,8
K ₂ O	2,0	0,6-2,8
Na ₂ O	8,4	4,0-14,8

Таблиця 4. Хімічний склад золи окремих пластів Новомосковського родовища, % [31]

Пласт, свердловина	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
C ₁ , 2-2	13,3	13,0		4,4	22,4	13,3	1,5	12,0
C ₄ , 3-3	21,1	30,1	7,9	2,8	13,5	13,7	1,3	9,3
C ₆ , 3-3	33,9	15,9	7,8	4,0	10,2	14,8	1,8	10,6
C _{1впн} , 4a	22,9	19,7	11,3	3,6	8,4	20,7	1,3	10,6
C _{1нпн} , 4a	25,4	12,5	10	2,4	14,7	20,0	1,3	12,5

C ₄ , 4a	22,2	29,1	11,3	1,9	15,3	11,8	0,7	6,6
C ₅ , 4a	44,8	7,5	16,7	2,4	11,3	11,1	1,9	4,0
C ₆ , 4a	15,7	34,5	9,6	2,6	10,9	13,2	0,5	8,3
C ₇ , 4a	29,7	23,1	9,4	3,4	7,2	18,8	0,6	7,1
C ₄ , 2-4	21,1	30,8	7,9	2,8	13,5	12,7	1,3	9,3
C ₆ , 2-4	7,6	46,9	9,1	2,6	18,6	6	0,6	8,0
C ₇ , 2-4	29,8	31,8	4,5	1,5	3,1	21,1	1,3	6,5

Як видно з даних табл. 4. хімічний склад золи солоного вугілля навіть в межах одного пласта нестабільний, що ускладнює технологію їх переробки.

Вугілля Новомосковського родовища малосірчисте ($S < 2\%$) і середньосірчисте ($S = 2-3\%$). Переважає сульфідна сірка [4].

Аналізуючи зв'язок вмісту Na_2O в солоному вугіллі різних родовищ від хімічного складу золи слід відмітити його неоднозначність, хоч по ряду хімічних сполук, зокрема Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO простежується їх чітка взаємозалежність від вмісту Na_2O . Це, очевидно, свідчить про спільність чинників, що викликали озолення цими компонентами вугільної маси. Виявлений високий зворотно-пропорційний зв'язок між загальною зольністю вугілля і вмістом Na_2O (коефіцієнт кореляції 0,587 [4]) може бути пояснено тим, що неорганічні компоненти вугілля сорбують натрій в значно меншій кількості, ніж органічні [16].

Що стосується зв'язку вугільної речовини з петрографічними компонентами, то за даними [16] натрій пов'язаний насамперед з вітринітом.

Вивчення впливу ряду геологічних чинників на вміст Na_2O в золі вугілля не виявив помітної залежності вмісту Na_2O від потужності вугільного пласта, глибини його залягання, відстані до розривних порушень, відстані до зони виклинювання пласта.

Дослідженнями встановлено, що зола солоного вугілля і мінеральний склад вмісних порід істотно відрізняються за хімічним складом. У порівнянні з вмісними породами, зола вугілля має знижений вміст оксидів кремнію, калію, алюмінію і підвищений - оксидів заліза, кальцію, сірки, магнію і натрію. Крім глинистих мінералів солоне вугілля містить пірит, карбонати кальцію, магнію і заліза. Вміст Na_2O в золі вугілля в 9-11 раз вищий, ніж у мінеральній складовій порід. Що стосується вмісту хлору, то він у вугіллі в 10-14 раз вищий, ніж у вмісних породах.

Плавкість золи солоного вугілля складає (в °C): температура початку деформації - 950-1240 (середня 1060), розм'якшення - 960-1300 (1120), початку рідинно-плавкого стану - 970-1450 (1135)[16].

4. Процеси і методи прямої переробки солоного вугілля Донбасу

Технологія газифікації солоного вугілля

Дніпропетровським хіміко-технологічним інститутом (ДХТІ) виконані дослідження придатності солоного вугілля Новомосковського родовища для отримання облагороженого палива методом газифікації [29,30]. При цьому як базисний використано метод газифікації вугілля в киплячому шарі під тиском, розроблений Інститутом горючих копалин. За цією технологією вугілля крупністю -10 мм подається в нижню частину реакційної камери газогенератора куди також надходить пароповітряна суміш. У зоні газифікації здійснюється процес окиснювального піролізу вугілля. З підрешітної частини газогенератора через систему бункерів здійснюють пневмозоловилучення. Сирий газ спрямовують у циклон, де виділяється вугільний пил, частина легких лужних компонентів і хлору. Знепилений газ знесірчують у фільтрі гарячого очищення вапняком, де з газу витягують сірководень, легкі лужні компоненти і хлор. У наступному по ходу газу фільтри тонкого очищення газ звільняється від залишків всіх домішок, після чого прямує на парогазові установки ГРЕС, що встановлюють замість менш ефективних паросилових. Температура в реакційному просторі генератора витримується в межах 740-1030 °C. У процесі газифікації відбувається перерозподіл легких компонентів і хлору, що містяться у вугіллі, між продуктами газифікації. У результаті в гарячий газ попадає 54-71% натрію і 61-69% хлору, що містяться в початковому вугіллі. У газі, охолодженому в холодильнику трубчастого типу, залишається 36-67% натрію і до 42% хлору. Після проходження фільтра, заповненого керамічними кільцями, газ очищається від твердих частинок і домішок легких лужних компонентів і хлору. У результаті залишковий вміст Na_2O в газі знижується до 0,005 г/м³, що задовольняє вимогам енергетики.

Випробування технології, проведене на солоному вугіллі Новомосковського і Старобільського родовищ Донбасу, показало придатність цього вугілля для газифікації в киплячому шарі. Одночасно зафіксовано значну корозію сталей різних марок викликану агресивним впливом водяної пари збагаченої сірчистими і лужними компонентами, а також сполуками хлору. Ця обставина стримує промислове впровадження технології ДХТІ.

Технології спалювання солоного вугілля

Інститутом проблем моделювання в енергетиці НАН України спільно з Інститутом газу НАНУ і Інститутом фізико-органічної хімії і вулехімії НАНУ розроблено декілька способів спалювання солоного вугілля.

Перший спосіб направлений на зниження вмісту хлорвмісних газів у продуктах згоряння солоного вугілля до величини, що отримується на незасоленому вугіллі і відповідне зменшення корозії поверхонь нагріву котлів. Спосіб спалювання вугілля включає подрібнення вугілля, його термічну переробку, розділення отриманих газоподібних продуктів і коксового залишку, спалювання коксового залишку, виділення з продуктів згоряння золи, а також спалювання газоподібних продуктів. Термічну обробку здійснюють сумішшю повітря і водяної пари при відношенні останнього до вуглецю 6,5-30 мольних % і температурі 1110-1260 °К, після чого отримані газоподібні продукти термічної обробки перед спаленням охолоджують і відмивають водою від хлорвмісних сполук. Термічну обробку пароповітряною сумішшю здійснюють в киплячому шарі, кокс також спалюють в киплячому шарі при температурі 900-1400 °К. Частину золи, виділену з продуктів згоряння, використовують як теплоносій при термічній обробці вугілля, іншу золу виводять з системи, димові гази направляють в топку котлоагрегата. Газоподібні продукти термічної обробки вугілля охолоджують, відмивають від хлорвмісних речовин при температурі 300-370 °К і спалюють в топці котлоагрегата. Дослідами на лабораторній установці показано, що у вказаному вище інтервалі температур термообробки і співвідношенні водяна пара-вуглець забезпечується вміст хлору в димових газах по відношенню до вмісту в початковому вугіллі на рівні 4-9%. Таким чином, в топку котлоагрегата поступає не більше 9% хлору, що міститься у вугіллі, а понад 90% його виділяється і відмивається з газів до топки котлоагрегата. Дослідами також показано, що при термообробці в умовах, що знаходяться за межами вказаних інтервалів, або не виділяється необхідна кількість хлору, або порушується режим киплячого шару. При температурі вище за 1260 °К спостерігалось скопчення частинок і зашлакування шару спалюваного вугілля [20].

Другий спосіб спрямований на зменшення корозії поверхонь нагріву і системи очищення продуктів термічної переробки вугілля від хлорвмісних газів. Спосіб спалювання хлорвмісного вугілля включає часткову газифікацію вугілля, очищення продуктів газифікації від твердого залишку, доспалювання газоподібних продуктів газифікації в топці парогенератора, доспалювання твердого залишку в окремій топці, очищення продуктів згоряння від золи, скидання їх в топку парогенератора. Газоподібні продукти газифікації охолоджують до температури 870-920 °К і очищають за допомогою гранульованого оксиду магнію. Вибраний інтервал температур для здійснення очищення відповідає умові найбільшої швидкості взаємодії оксиду магнію з хлористим воднем. До того ж при очищенні газоподібних продуктів від HCl при таких високих температурах корозія системи очищення буде значно нижчою, оскільки при цьому не досягається точка роси. Втрати тепла при охолодженні продуктів газифікації за цим способом також істотно меншають (в порівнянні з відомими способами очищення у водяних скруберах або при взаємодії з аміаком і подальшим уловлюванням твердого хлориду амонію). Таким чином, розроблений спосіб зменшує корозію теплообмінних систем і підвищує теплову і економічну ефективність спалення хлорвмісного вугілля [20].

Третім способом термічної переробки солоного вугілля є попередня газифікація в циркулюючому киплячому або фонтануючому шарах, що поєднує перевагу потокового процесу і процесу в киплячому шарі, з подальшим спаленням очищених продуктів газифікації. За цим способом подрібнене паливо поступає в реактор попередньої термічної переробки, де відбувається газифікація початкового палива з утворенням горючого газу і коксового залишку при температурі 1073-1273 °К. Продукти газифікації розділяють в циклонному сепараторі. Газоподібні продукти газифікації охолоджують в поверхневому теплообміннику до температур 870-920 °К за рахунок нагріву повітря що надходить на спалення, і подають на очищення від сполук сірки і хлору в аерофонтанний акцептор із засипкою оксиду магнію. Частково очищені гази з аерофонтанного акцептора надходять в циклонний сепаратор, де вловлюються частинки оксиду магнію, і далі в насадки з магнієвими контактами, де відбувається остаточне очищення газоподібних продуктів газифікації від сполук сірки і хлору. Очищені гази поступають на спалювання в топку парогенератора. Твердий залишок газифікації, вловлений у циклонному сепараторі, подають на спалювання в аерофонтанну топку і доспалюють при температурі 1170-1370 °К. Перевірка запропонованого методу спалення солоного вугілля здійснена на дослідно-промисловій установці продуктивністю 12 тонн на добу по вугіллі. Установка створена на експериментальній базі Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України в селищі В.Синевидне (Львівська обл.). При цьому використаний серійний промисловий котел типу НИИСТУ-5М (теплова потужність 2,76 МВт).

Крім описаних способів, Інститут проблем моделювання в енергетиці НАН України вважає можливим переробку засоленого вугілля в установках високотемпературної газифікації. Експерименти на дослідній установці продуктивністю 100 кг/год показали ефективність якого процесу. Досвід переробки солоного вугілля Новомосковського родовища на лабораторній установці (15 експериментів по 30 хв.) дав позитивні результати.

ИГИ (Росія) виконав дослідження по гідрогенізації солоного вугілля одержавши глибину перетворення на рівні 68-73% [99].

Технології комплексної і спеціальної переробки солоного вугілля

У Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України проведені дослідження (Зайковський А.В. і інш. [31]) з лужного гідролізу солоного вугілля. На основі лабораторних досліджень запропонована схема комплексної переробки і використання солоного вугілля Донбасу. Технічне рішення включає три стадії переробки. Перша - вилучення солей гумінових кислот. Друга - карбонізація ентгумінованого вугілля. У дослідях [31] вона проводилася при 550 °С в струмині аргону. Третя стадія - газифікація карбонізату ентгумінованого вугілля діоксидом вуглецю з метою отримання відновних газів. Режим газифікації - 900-1100 °С. Випробування технології показали її перспективність.

Крім того в ІНФОВ НАН України В.Н.Шевкоплясом [89] проведені досліді з піролізу солоного вугілля Західного Донбасу в присутності неорганічних сполук. Встановлено, що обробка вугілля одномолярним розчином різних неорганічних активаторів веде до розупорядкування структури вугілля вже на стадії імпрегнування, що зумовлено взаємодією реагенту з органічною масою вугілля. Це приводить до збільшення початкової деструкції органічної маси вугілля (перед термопереробкою) і обумовлює зсув температури найбільшого її розпаду в низькотемпературну область. Отримані результати можна використати при створенні вдосконалених способів коксування вугілля, а також у нових технологіях їх термопереробки.

Нами (див. Шендрік Т.Г., Білецький В.С. [90]) методами молекулярної спектроскопії проведені дослідження вуглемасляного агломерату одержаного з керованих проб солоного вугілля Новомосковського родовища. Показано, що масляна агломерація солоного вугілля - багатостадійний процес фізико-хімічної взаємодії активних центрів органічної маси вугілля і масляного агента, перебудови надмолекулярної структури центрів органічної маси, вимивання водорозчинних солей. Внаслідок цього процесу утворюється висококалорійна органічна сировина нової якості.

Приведені напрями досліджень є перспективними, їх розвиток може привести до створення нових високоефективних промислових технологій переробки солоного вугілля.

5. Вітчизняні дослідження і технології знесолювання вугілля

Солоне вугілля як об'єкт знесолювання

Центральним, питанням при визначенні технології знесолювання є форма існування Na і Cl в органічній речовині. Більшість дослідників вважають, що Na і Cl зі стехіометричним співвідношенням за NaCl знаходяться у вугіллі у вигляді адсорбованих йонів заповнюючи міжпакетний простір і орієнтуючись біля електрично відповідних елементів структури [14,15, 56]. Л.Я.Афанасенко виділяє три форми натрію в солоному вугіллі: (1) нерозчинного натрію; (2) розчинного еквівалентного хлору; (3) розчинного нееквівалентного хлору. Перша форма, - нерозчинний натрій, - ідентифікується з натрієвими сполуками в "пустій" породі [2]. Крім того, натрій, ймовірно, може входити в комплексні сполуки (хелати). За даними [4, 24] кількість нерозчинного Na невелика - на рівні 0,15-1,2% від всього Na у солоному вугіллі.

Друга форма натрію, - розчинний еквівалентний хлору, - основна для більшості лужного вугілля. Для Новомосковського вугілля, як показують досліді С.Д.Пожидаєва [44], частка Na, пов'язаного з хлором досягає 70-100%. Для солоного вугілля США (басейн Іллінойс) коефіцієнт кореляції Na і Cl становить 0,77 [10, 57]. За даними В.В.Симонової [13] кількість стехіометричного Na (за NaCl) у вугіллі Західного Донбасу коливається від 55 до 90%. Ці дані схожі з результатами досліджень Л.Я.Афанасенко, яка додатково встановила, що мінімальна кількість Na в складі NaCl характерна для тонких фракцій вугілля (0,2-0 мм) [2].

Третя форма натрію, - розчинний нееквівалентний хлору, - входить на думку авторів [14, 58, 59] в бічні периферійні групи макромолекули вугілля. Можливе також знаходження Na в солях низькомолекулярних органічних кислот, солях гумінових кислот і фульвокислот. В.В.Симонова оцінює кількість Na що входить до складу карбоксилатів і фенолятів на рівні 0-21% (новомосковське вугілля) [13].

Загалом же істотне переважання розчинної форми Na в більшості дослідженого солоного вугілля свідчить про принципову можливість високоефективного збагачення такого типу вугілля за Na методом водної промивки.

Зупинимося тепер на оцінці можливості збагачення вугілля за Cl тим же методом. Як вже показано, велика частина Cl представлена у вугіллі у вигляді NaCl. Однак, частина Cl згідно з дослідями [58, 60] хімічно пов'язана з вугільною речовиною. Л.Я.Афанасенко [2] виділяє дві школи дослідників питання про форми існування Cl у лужному вугіллі: (1) які стверджують, що Cl повністю представлений неорганічними сполуками - хлоридами NaCl, KCl, а також MgCl₂, FeCl₃, FeCl₂ [61, 62]; (2) що припускають часткове знаходження Cl в сполуках з органічною вугільною речовиною [57-60]. При цьому можливі наступні реакції Cl з органічною речовиною вугілля: - взаємодія з парамагнітними центрами і нейтралізація їх; - взаємодія з неграничними елементами структури вугільної речовини; - взаємодія з функціональними групами; - заміщення водню хлором в ароматичних і інших водневих структурах [63]. Г.Дайбел і В.Прайнгл [64] в деяких зразках солоного вугілля виявили до 50-70% хлору не пов'язаного з лужними металами. Ними проведені цікаві дослідження на англійському і американському солоному вугіллі що показали вплив карбонатів на ступінь екстракції Cl у воду. Якщо кількість карбонатів у вугіллі знаходиться в межах 0,25-1,5%, то у воду за певних умов може перейти весь хлор. При зниженому вмісті карбонатів (менше за 0,1%) екстракція хлору у воду здійснюється лише частково. Враховуючи це, а також підвищення ступеня екстрагування Cl розчинами що містять аніони NO³⁻; OH⁻; NH₂⁻; SO₄⁻ і інш. Л.Я.Афанасенко передбачає існування Cl у солоному вугіллі в йонообмінній формі. При цьому найбільш ефективною в йонному обміні вважається аміногрупа [2].

Загалом же за даними Л.Я. Афанасенко [2] Cl у вугіллі всіх родовищ України (Новомосковське, Богданівське, Петровське) на 90% знаходиться у розчинній формі.

Таким чином, виходячи з аналізу форм існування Na і Cl у лужному вугіллі потрібно очікувати як схожість так і відмінність механізму та динаміки процесів їх збагачення за Na і Cl шляхом водної промивки. При виділенні хлориду Na, спостерігається синхронна екстракція Na і Cl у водне середовище. Що ж до нестехіометричних (за NaCl) форм Na і Cl, то виділення кожної з них має свою специфіку.

Іншим вельми важливим моментом що визначає можливий механізм солевидалення є питання про наявність або відсутність локалізації Na і Cl-вмісних розчинних сполук у вугільній речовині. Це питання вивчене дуже слабо. Т.Г. Шендрік і інш. вважають розподіл йонів Na⁺ і Cl⁻ по вугільній речовині в основному гомогенним [56]. Виходячи з встановлених структурних параметрів органічної маси лужного вугілля В.В.Симоновою висловлене припущення про засолення вугілля Західного Донбасу морською водою в період сингенезу або діагенезу, що також передбачає гомогенність розташування йонів Na⁺ і Cl⁻ у вугіллі. Однак, виходячи з гіпотези С.Д.Пожидаєва [4] про епігенетичну стадію засолення сольові утворення повинні головним чином концентруватися в порах. Автор [64] висловлює припущення про локалізацію ґрунтоводного хлору у великих порах і макротріщинах. Р.Майєрс [2] висуває матричну гіпотезу за якою вугільна речовина утворює органічний каркас-матрицю заповнену мінеральними включеннями. По суті питання про локалізацію солеутворювальних елементів в лужному вугіллі багато в чому залишається відкритим. Очевидно, частіше за все має місце змішана картина - відносна (що переважає) гомогенність з окремими ділянками соленакопичення.

Зупинимося тепер на ще одній вельми важливій особливості лужного вугілля як об'єкта знесолювання - характеристикі його пористості. Вона, очевидно, значною мірою впливає на механізм вилучення йонів Na⁺ і Cl⁻ сорбентом (водним розчином) з вугільної речовини. Виходячи з уявлень А.А.Тагера про сорбцію і десорбцію в пористих системах [65] і зіставлення розмірів йонів хлору (9,8 нм) і натрію (18,1 нм) [66] Л.Я.Афанасенко [2] робить висновок про можливість евакуації йонів Na і Cl з вугільної речовини тільки по так званих перехідних порах (d = 2-7 нм) і неучасті в цьому процесі характерних для слабкометаморфізованого вугілля фольмерівських пор. Але тут спостерігається суперечність зумовлена довжиною мікропор (2-3 нм) і крупністю ефективно знесолюваного матеріалу (від 0-3 до 13-0 мм). Отже, питання про роль пор в процесі солевидалення вимагає подальшого вивчення і розвитку. Крім того, виходячи з гіпотези солевидалення через пори вугілля, неодмінною умовою є їх водонаповнення. Це питання для солоного вугілля раніше не вивчалось, хоч аналогічні дослідження для нелужного вугілля відомі [67].

Якщо вийти з гіпотези гомогенного розподілу сольових інгредієнтів в органічній масі вугілля, то вельми важливою характеристикою є необхідна (і достатня) міра попереднього подрібнення вугілля. У роботах [37, 42, 44, 47] вона визначена на рівні 0-3 мм. Ідея про більш тонке подрібнення вимагає подальшого дослідження.

Наші експериментальні дослідження [94], виконані на різному солоному вугіллі і при різних умовах знесолювання показують, що попереднє обмаслювання вугілля з метою його подальшого ефективного зневоднення із застосуванням технології масляної агломерації істотно не погіршує показники знесолювання [97].

Ю.Г.Світлим і інш. виявлено ефект повторного соленакопичення в органічній фазі при знесолюванні вугілля в процесі його гідротранспортування, особливо після 50 км шляху транспортування, що вимагає спеціального вивчення і теоретичної інтерпретації.

Технологія Державного інституту мінеральних ресурсів України

Глибокі комплексні дослідження знесолювання і облагороджування солоного вугілля Донбасу були проведені в Україні відповідно до Програми Міністерства геології в 70-80-тих роках ХХ ст. Особливої уваги тут заслуговують роботи Державного інституту мінеральних ресурсів (ДІМР) (С.Д. Пожидаєв і інш.) і Донецького комплексного відділу інституту ВНИИГидротрубопровод - нині НВО "Хаймек" (Ю.Г.Світлий, Ю.Ф.Власов, А.А.Круть, Р.С.Кастрикіна і інш.) [97].

Технологія ДІМР передбачає використання для знесолювання обладнання, що серійно випускається промисловістю для збагачувальних фабрик. Зольність рядового вугілля – 10-20 % обумовлюється різними способами його виїмки. Рядове вугілля крупністю 0-300 мм дроблять до 3 мм і знесолюють шляхом водної промивки в промивальних вежах або радіальному згущувачі при Т:Р не більше за 1:3 протягом 10-15 хв. Потім вугілля в одну або дві стадії збезводнюють на вакуум фільтрах і кек сушать до кондиційної робочої вологості (8%). Сушонку подрібнюють до 0-0,063 мм з одночасною додатковою сушкою вугілля до вологості 1-3%. Отриманий продукт спалюють в розпиленому вигляді і частіше за все з "підсвічуванням" топки мазутом. Важливою особливістю технології є демінералізація водної фази методом дистиляції і доупарювання з отриманням технічного розсолу (50-200 г/л), який спрямовують на підприємства хімічної промисловості. Дистилят же повертають в процес знесолювання. Такий замкнений цикл по водній фазі на думку авторів в основному вирішує складну проблему використання гостродефіцитної прісної води. Поповнення технічної води в схемі рекомендується здійснювати водами посткарбонівих відкладів зі ступенем мінералізації до 6-8 г/л [35, 37, 42]. Процес знесолювання і дистиляції ДІМР України рекомендує реалізовувати безпосередньо на теплоелектростанціях, де можна використати для дистиляції тепло відпрацьованого топкового газу.

Технологія НВО "Гаймек": "знесолювання-гідротранспорт"

Іншою вітчизняною технологією знесолювання вугілля є технічне рішення НВО "Хаймек" (Донецьк) [45-47]. Вона передбачає поєднання процесів гідротранспорту і водної промивки вугілля. За цією технологією рядове солоне вугілля зольністю 12-14% і вмістом Na₂O 0,8% дроблять до 3-0 мм, змішують з прісною або шахтною водою (мінералізацією до 4 г/л) в пропорції Т:Р = 1:1. Гідросуміш транспортують на необхідну відстань (сотні кілометрів). На приймальному терміналі гідротранспортної системи вугілля збезводнюють у

фільтруючих центрифугах і на вакуум-фільтрах. Знесолене до концентрації 0,4% Na₂O вугілля подають споживачеві - на ТЕС.

Ця технологія, розроблена для умов Новомосковського родовища і Запорізької ГРЕС, успішно перевірена на пілотній установці НВО "Хаймек". Основна перевага технології - в оригінальному поєднанні процесів "знесолювання-гідротранспорт", що дозволяє радикально зменшити капітальні витрати, спростити технологію знесолювання, зменшити кількість технологічного обладнання.

Недоліками технології є, по-перше, виявлений Ю.Г.Світлим, Ю.Ф.Власовим та інш. ефект повторної концентрації солей у вугіллі після 50 км його гідротранспортування [96], і, по-друге, інтенсивне подрібнення солоного вугілля в процесі гідротранспорту, що обумовлює підвищення вмісту класу -0,074 мм до 35-40% [47]. Остання обставина різко ускладнює операцію механічного зневоднення, знижує її ефективність, відповідно знижує і ефективність знесолювання. У зв'язку з цим, отримання запланованої вологості кеку (21%) в промислових умовах є проблематичним. Потрібно зазначити, що і при експериментальному випробуванні технології вологість осаду становила 38-43%. Це відчутно знижує ефективність знесолювання, здорожує і ускладнює процес подальшої термосушки вугілля.

Тому при всій привабливості ідеї поєднання процесів "знесолювання-гідротранспорт" запропонована технологія вимагає удосконалення в частині забезпечення глибокого механічного зневоднення промитого вугілля і усунення явища повторного соленакопичення.

Технологія Донецького національного технічного університету: "знесолювання-промивка-агломерація"

Нами у Донецькому національному технічному університеті (ДонНТУ) на базі технологій ДІМР України і НВО "Хаймек" розроблена вдосконалена технологія знесолювання вугілля, що усуває їх недоліки [97]. Основна ідея нового способу знесолювання полягає в поєднанні процесів "водна промивка - масляна агломерація вугілля". Для агломерації вугілля застосовують аполярні реагенти нафтового походження, кам'яновугільні смоли або вторинні масла. Технологічна схема включає двостадійне дроблення вугілля з попереднім грохоченням на кожній з стадій до крупності 3-0 мм. Ключовою відмінністю є дробна подача реагенту в процес. Спочатку, на другій стадії дроблення, в живлення молоткової дробарки подають аполярний реагент у кількості 0,3-0,5% на суху масу вугілля. Подрібнене солоне вугілля промивають у контактних чанах або в процесі гідротранспорту як і передбачено в технологіях ДІМР та НВО "Хаймек". Після знесолювання вугілля агломерують шляхом перемішування в турбулентному потоці гідросуміші з додавкою реагенту в кількості 5-7 мас.% від вугілля. При гідротранспорті солоного вугілля друга порція реагенту подається у вуглепровід в точці віддаленій на 50 км від головного терміналу магістральної гідротранспортної системи і процес агломерації проводиться безпосередньо у вуглепроводі, що істотно спрощує весь технологічний комплекс. Вугільний агломерат після зневоднення фільтруванням (при гідротранспорті - на центрифугах і фільтрах) ежектують при швидкості повітря на зрізі сопла ежектора не менше за 100 м/с. Застосування цих високоефективних способів механічного зневоднення вугілля замість термічної сушки стало можливим внаслідок грудкування тонких вугільних фракцій в агломерати.

Полігонні випробування нової технології, проведені нами на солоному вугіллі марки "Г" Новомосковського родовища Західного Донбасу, показали її ефективність. Розробка ДонНТУ забезпечує отримання кондиційного знесоленого вугілля вологістю 8-10%, придатного для спалювання на ТЕС. При цьому калорійність агломерованого вугілля підвищується на 200-230 ккал/кг за рахунок застосування органічного реагенту-зв'язуючого, істотно спрощується технологічна схема зневоднення вугілля і зменшується кількість обладнання.

Вугільне паливо, яке отримують за новою технологією "знесолювання-промивка-агломерація" може також служити основою для приготування водо-вугільних, вугле-масляних і водо-вугле-масляних паливних суспензій, а також сировиною для піролізу, коксування та зрідження вугілля.

ВИСНОВОК:

1. Проблема переробки солоного вугілля активно досліджується у вітчизняних та закордонних наукових центрах і до сьогодні не має технологічно простого та водночас економічно ефективного вирішення. Найбільше наблизилися до цього газифікація в циркулюючому киплячому або фонтануючому шарах, що поєднує перевагу потокового процесу і процесу в киплячому шарі, з подальшим спаленням очищених продуктів газифікації, а також гідрогенізація. Цікаве і оригінальне вирішення запропоноване в технології "знесолювання-промивка-агломерація".

Перспективні напрямками подальших досліджень проблеми:

- вивчення структури солоного вугілля, зокрема питання про локалізацію солеутворювальних елементів;
- визначення всього ряду речовин, які утворюються при спалюванні і термопереробці солоного вугілля, зокрема підтвердження або заперечення утворення діоксинів;
- вивчення механізму солевидалення, зокрема роль у цьому процесі порового простору вугілля;
- визначення причин ефекту повторного соленакопичення у вугіллі при його дальньому гідравлічному транспортуванні.

3. Радикальным вирішенням проблеми переробки солоного вугілля, очевидно, можуть бути технології підземної газифікації та зрідження солоного вугілля з подальшим очищенням зріджених продуктів від шкідливих домішок.

Література

1. Клер В.П., Дик Э.П. Изучение минеральных компонентов энергетических углей. // Разработка и охрана недр. - 1981. №4. - С. 32-35.
2. Афанасенко Л.Я. Исследование характеристик и свойств засоленных углей Донбасса и их изменений при термической обработке. Автореф. дисс. канд. техн. наук.: институт. Киев., 1990. - 20 с.
3. Исследование электрофизических и физикохимических свойств "соленых" углей: Отчет о НИР (промежуточный)/ Институт физикоорганической химии и углехимии АН Украины; руководитель В.И.Саранчук. — № ГР 0185.0013540. — Донецк: 1985 — 82 с.: ил.
4. Методические разработки по изучению соленых углей Западного Донбасса / Пожидаев С.А., Грицай Р.А., Иванова А.В. и др. - Киев: Наукова думка, 1981. - 56 с.
5. Lehman H. Zur Kenntnis des eozanen Salzkohlen. // Bergbantechnik, 1967. №7. p. 350-355.
6. Уланов Н.И. Оценка солёности углей Орловского месторождения Турганского бассейна и возможность использования их в качестве энергетического топлива — В кн. VII Всесоюзное угольное совещание (Ростов-на-Дону, сентябрь, 1981 г.): Тезисы доклада, Ростов-на-Дону, 1981, с. 250-252.
7. Гальчиков В.В. Исследование закономерностей распределения щелочных металлов в углях пласта К₂ северной окраины Донецкого бассейна. Диссертация на соискание ученой степени канд. геолого-минералогических наук.: - Ростов-на-Дону., 1984. - 179 с.
8. Поведение минеральной части твердых топлив при сжигании их в топках современных котлов. // Теплоэнергетика, 1971. №7. с. 47-52.
9. Хаушильд М. Котлы для сжигания бурых углей с большим содержанием щелочей в золе. // В кн.: Паровые котлы зарубежных электростанций. М., Л.: Госэнергоиздат, 1959, вып. 1, с. 23-42.
10. Cluskoter H.J. Chlorine in Coals of the Illinois Basin. // Transaction of the Society of Mining Engineers, 1967. № 238. p. 373-379.
11. Pellgalli M., Keil G., Klare H. Salzkohle. Chemierohstoff und Energieträger.// Wiss und Fortchr, 1982. №8. p. 316-320.
12. Влияние минеральной части топлива на работу котлоагрегата. Св. пер. статей /Под ред М.А.Назарова . - М., Л.: Госэнергоиздат, 1959. - 120 с.
13. Симонова В.В. Исследование состава, структуры и свойств углей Западного Донбасса. Автореф. дисс.канд. хим. наук: Донецк. Ин-т. физ. хим. и углехим, 1992. - 121 с.
14. Иванова А.В., Зайцева Л.Б. Проблема генезиса соленых углей Западного Донбасса. Киев: 1982. - 35 с.
15. Hodges N.J., Ladner W.R., Martin T.G. Clorene in Coal: a Review of its Origin and Mode of Occurence. // J.Inst.Energy, 1983. №128. p. 58-169.
16. Иванова А.В., Кривега Т.А. Соленые угли Западного Донбасса. - К.: Наукова думка, 1985. - 109 с.
17. Угли с повышенным содержанием щелочей в Донецком бассейне / Кизавштейн Л.Я., Гальчиков В.В., Лосева А.Ф. и др. // В кн.: VI Всесоюзное геологическое угольное совещание (Львов, март, 1980 г.): тезисы доклада: Львов, 1980, 4,2, с. 30-32
18. Jacob H. Betrachtungen zur Gienesis von Salzkohlen. // Braunkohle, 1960. 12 №3. p. 355-361.
19. Zenmon H. Zur Kenntnis der coranen Salzkohlen. // Bergban teechnik, 1967. 17. №7. p. 350-355.
20. Рекомендации "Способы рационального использования соленых углей Донбасса и их оценка"// Институт Минеральных ресурсов Украины. Днепропетровск, руков. С.Д. Пожидаев. 1986. 102с.
21. The Influence of Vinerel Interactions upon the Behaviour of Sodium during Combustion / A.J.Botting, N.J.Hoges, D.G.Richards, F.O.Wood// Int. Conf. Coal Sci.: Abstr. — Tokio, 1989 — 1 — p. 63-66
22. Заявка 56-166299, МКИ С101L9110. Способ переработки каменного угля, содержащего соединения щелочных и щелочноземельных металлов / Н.Кэйю, О.Дзюнье, Й.Сидзуо, К.К.Кобэ сэйкосе (Япония) — №55 — 58410, Заявлено 30.04.80; Опубл. 21.12.81
23. Пат. 4369719 США, МКИ Г23-П/00. Vermiculite as Deposit Modified in Coal Fired Boilers / G.G.Engstrom, D.I.Bain, Dearborn-chemical Co.- №267006; Заявл 14.11.80; опубл. 25.01.83.
24. Гой М. Коррозионные действия примесей, содержащихся в топливе // Энергетика за рубежом. - М.: 1965. с.33.
25. А.с. № 1386640 СССР, МКИ С23 11/00. Способ сжигания углей / Б.К.Ильенко, Я.С.Желудов, В.А.Волковинский (СССР). Заявлено 05.03.86;Опубл. 07.04.88, бюл. №13
26. Отгонка хлора при термической обработке засоленного угля / Л.Я.Афанасенко, Л.И.Воловенко, Я.С.Желудов, Б.К.Ильенко, А.И.Росколупа. // Химическая технология, 1986. №6. с. 42-44
27. Саранчук В.И., Бутузова Л.Т., Шендрюк Т.Г. Комплексная переработка молодых углей Украины. // Химия и переработка угля - К.: Наукова думка, 1987 — с. 19-26
28. Devis B.H., Sagues A.A., Thomas G. Coal Liquids Distillatin Tower Corrosion Chlorids Pathways in the Wilsoville Alabama SRG-1 // Fuel Process Technol. , 1985. №2. p. 183-203.
29. Ефремов Ю.М., Хоменкова Л.П., Фоменко О.С., Черненко И.И. Газификация соленых углей Донбасса. Переработка углей для получения синтетических топлив. Сборник научных трудов. - М.:ИОТТ, 1986. с. 142-146.
30. Способы рационального использования соленых углей Донбасса и их оценка . - Днепропетровск: Институт минеральных ресурсов, 1986. с.102 с.
31. Зайковский А.В. Изменение структуры и свойств продуктов щелочного гидролиза соленых углей Западного Донбасса. Автореф. дисс. канд. хим. наук.: Донецк. 1993, — 19 с.
32. Neavel R.C., Nahas N.C., Koh K.K. Removalog from Illinois Coal by Water Extraction // Preprint 76 F332, BME Fall. Meeting, Denver, colo. — 1976 — p. 262-267
33. Burnley S.J., Fells I. The Remoral of Chlorine from Coal by Steaming and Water Leaching // J. of the Institute of Energy, 1982. 55 №423. p.108-109.
34. Muraliahuva H.S., Venkateswar R., Chcekhan S. Leaching of Sodium and Chlorine from Coals. // Separ. Sci and Thechnol, 1986. T. 2, №6-7. p. 625-642.

35. Пожидаев С.Д., Бойко П.Г. О возможности получения обгаороженного топлива из углей Новомосковского месторождения промывкой технической водой в стационарных условиях // Вопросы химии и химической технологии. Сб. научных трудов — Харьков, 1988 — с. 103-107.
36. Gluskoter H.J. Chlorine in Coals of the Illinois Basin. // Transaction of the Society of Mining Engineers, 1967. №238. p. 373-379.
37. Схема получения обгаороженного топлива из соленых углей Донбасса промывкой технической водой / Пожидаев С.Д., Бойко П.Г., Ткаченко / В книге: Структура и свойства ископаемых углей - Киев: Наукова думка, 1986. с. 132-135
38. Krounhold G.H., Bechring W. Tu Fte P.H. Stusy of Factors Effecting ash Deposition from Lignit and Other Coals// Paper. Amer. Soc. Mech. Eng. — 1969 — NWA/CD — p. 1-9
39. Заявка 84/02718, МКИ С1029/02. Снижение содержания галогенов в углеродистом материале// H.N.Shafer, Kinneret Enterprises Ltd. (Австралия) — №7555, заявлено 11.01.83, опубл. 19.07.84
40. Пат. 622604 США, МКИ С 1021/33. Chemical Leaching of Coal to Remove ash Alkali and Vanadium / F.J.Smit, D.K.Huggens, M.Berggren, K.R.Anast, ANAX Inc. Put. - № 4582512; Заявл. 20.06.84; Опубл. 15.04.86.
41. Заявка 2106934, МКИ С10L5/100 Method of Dechlorinating Coal / S.S.Jayasinghe, M.A.Hooker, D.H.Spenser; Coal Ind. (Ratents) Ltd. (Великобритания) — №2106934, заявлено 18.09.81, опубл. 20.04.83
42. А.с. 1407544 СССР, 60387/00. Способ обогащения угля с повышенным содержанием водорастворимых солей / С.Д.Пожидаев, Э.П.Дик, Н.П.Ткаченко и П.Г.Бойко (СССР).- Днепропетровское отделение института минеральных ресурсов Украины - №40939658/22-03; Заявлено 18.07.86; Опубл. 07.07.88. Бюл. № 25.
43. А.с.1514404 СССР, В03В7/00. Способ обогащения угля по соли / В.С.Белецкий, А.Т.Елишевич, Ю.Н.Потапенко (СССР) - Донецкий политехнический институт. - №4352939/23-03; Заявлено 29.12.87; Опубл. 15.10.89, бюл. №38.
44. Исследование характера распределения соединений щелочных металлов в Новомосковском месторождении и обогатимости углей по соли путем промывки: Отчет о НИР (промежуточный)/ Институт минеральных ресурсов Украины, руководитель С.Д.Пожидаев — №41-9/484—Д. — Днепропетровск, 1980. 73 с.
45. Круть А.А., Свитлый Ю.Г. Исследование обессоливания угля а процессе гидротранспорта. // Уголь Украины, 1984. - №1. с. 41.
46. Исследование возможности обогащения углей Новомосковского месторождения по соли при транспортировке их по трубопроводу: Отчет о НИР (промежуточный) / УкрНИИГидроуголь, руководитель Р.С.Кострыкина, -№А-157 — Донецк: 1981, 40 с.
47. Исследование возможности обогащения углей Новомосковского месторождения по соли при транспортировке их по трубопроводу: Отчет о НИР (заключительный) / ВНИИПИГидротрубопровод, руководитель Ю.Г.Свитлый, - №54 - Москва-Донецк: 1983, 56 с.
48. Черевко И.Е., Коткин А.М., Корнейко Г.И. Опыт эксплуатации ленточных вакуум-фильтров на фабриках, обогашающих энергетические угли: Экспресс-информация / ЦНИИЭИУголь. - М.: 1982, 45 с.
49. Shendrik T., Siminova V., Pototska L., Paschenko L., Khazipov V. The Ways of Diffirent Types of Sorbents Obtaininr from Chlorine-Containing Coals: Ecological Aspects// Int. 1996 European Carbon Conference. Newcastle-upon-Fyne, 7-2 July, 1996.
50. Хазипов В.А., Галушко Л.Я., Пашенко Л.В., Саранчук В.И., Хазипова В.В. Строение и свойства диоксинов. // Химия твердого топлива, 1995. №4. с. 67-72.
51. Ramade F. Dioxine et devenir des dechets toxiques poroduits par l'industrie chimique. Une guestion d'actualite.// Cours. Nature, 1984. № . p. 4-6.
52. Hites Ronald A. Environmental Behavior of Chlorirated Dioxins and Furans // Accuonts Chem. Res, 1990. 23 №6. p. 194-201.
53. Bleavins M.E., Aulerich R.J. Toxicol and Emission of Dioxin. // J.bid, 1990, p. 57
54. Справочник по обогащению углей: под редакцией Благова И.С., Коткина А.М., Зарубина Л.С.2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1984, 614 с.
55. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля . -К.: Наукова думка, 1988. - 192 с.
56. Шендрик Т.Г., Галушко Я.Я., Саранчук В.И. Принцип одержання і властивості адсорбентів з модифікованного українського вугілля низької стадії метаморфізму // Матеріали робочої зустрічі Франція — Україна “Вуглецеві матеріали та охорона довкілля” 22-25 вересня 1993 р. — Київ, с. 8-12.
57. Murray J.V. Changes in State of Combination of Inorganic Constityents during Carbonization of Vietorian Brown Coal.// Fuel, - 1973. — 53. - №2. - p. 105-111.
58. Brame G.S., King F.G. Fuel,Solids, Lignid and Gaseous. - London, 1935. - p. 422.
59. Шендрик Т.Г., Симонова В.В., Потоцкая Л.Л. Распределение натрия в углях Западного Донбасса.// Структура и свойства ископаемых углей. - Киев: Наукова думка, 1986. - с. 59-67.
60. Gluskoter H.J., Ruch R. Chlorine and Sodium in Illinois Coals as Determined by Neytron-Activation Analyses. // Fuel. - 1971. - V.50. - №1. - P. 65-76.
61. Whittngham G. British Coal Util // Res. Assic. Momthly Bull, 1954. № 18. p. 581
62. Gluskoter H.J., Ress O.W. Illinois State Geological Survey Girular. 1964. p. 372
63. Вайлер Д.Ф. Химическое строение угля по данным реакций галоидирования. // В кн: Химия твердого топлива. М.: Иностранная литература, 1951, с. 105-111.
64. Daybell G.N., Pringle W.J. The Mode of Accurrence of Chlorine in Coal // Fuel, 1958. - 37. p. 283-292.
65. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Химия, 1968. - 536 с.
66. Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. - М.: Изд. АН СССР, 1995. - 672 с.
67. Соколова Е.М., Белов К.А., Антонова Л.И., Устиновская С.А. Влияние продолжительности контактирования угля с водой на эффективность механических методов его обезвоживания // Химия твердого топлива, 1982. №2. с. 104-106.
68. Физико-химические исследования состава свойства и возможностей использования “соленых” углей Донбасса. Разработка способа обессоливания углей путем промывки со специальными добавками: Отчет о НИР (промежуточный) / ИнФОУ, руковод. Саранчук В. И. Донецк, 1987. - 46 с.
69. Саранчук В.И. Окисление и самовозгорание углей. - Киев: Наукова думка, 1982.-168с.
70. Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. Из-во Болгарской Академии Наук. София , 1990.
71. Тайц Е.М., Андреева И.А. Методы анализа и испытания углей. - М., Недра, 1983. 301с.
72. Гроновский И.Т., Наздленко Ю.П., Некряч Е.Ф. Кратки справочник по химии, к, из-во НАН Украины 1962.660 с.

73. Эттипгер И.Л., Шульман Н.В. Распределение метана в порых ископаемых углей. - М.: Недра, 1975.- 150 с.
74. Соколова Е.М., Белов К.А., Антонова Л.И., Устиновская С.А. Влияние продолжительности контактирования угля с водой на эффективность механических методов его обезвоживания.// Химия твердого топлива, 1984. №2. с. 104-106.
75. Каражанов Н.А. Основы кинетики растворения солей. - Алма-ата: Наука, 1989.- 192с.
76. Левич В.Г. Физико- химическая гидродинамика. - М.: Из-во физ-мат. Литературы, 1959. - 700с.
77. Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. Польша, 1971. Пер. с польск. Под ред. Щупляка И.А. Л., Химия , 1975.
78. Химический энциклопедический словарь. Москва. - Советская энциклопедия.-1983.
79. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твердое тело - жидкость). Л., Химия , 1974. 256 с.
80. Дерягин Б.В., Альтшулер М.А. ДАН СССР, 1962, Т. 146, № 1, с. 139-142.
81. Аксельруд Г.Ф. Массообмен в системе твердого топлива - Жидкость. Изд. Львовск. Ун-та, 1970. с.186.
82. Сергеев П.В. Разработка и внедрение технологии обогащения высокозольных угольных шламов методом масляной селекции: Диссертация на соиск. ученой степ. канд. тех. наук: 05.15.08. - Донецк, 1992. - 200 с.
83. Исследование возможности обогащения углей Новомосковского месторождения по соли при транспортировке их по трубопроводу: Отчет о НИР (промежуточный)/ УкрНИИГидроуголь, руководитель Ю.Г.Свитлый.- № А - 157.- Донецк, 1981. - 66 с.
84. Исследование возможности обогащения углей Новомосковского месторождения по соли при транспортировке их по трубопроводу: Отчет о НИР(заключительный)/ ВНИИПИГидротрубопровод, руководитель Ю.Г.Свитлый.- № 54. - Москва, 1983. - 56 с.
85. Елишевич А.Т., Рыбаченко В.И.,Белецкий В.С. Изменение поверхностных свойств углей в процессе длительного пребывания в условиях, имитирующих гидротранспорт. // Химия твердого топлива, 1984. № 1. с. 58- 62.
86. Свитлый Ю.Г. Исследование закономерностей измельчения угля при на гидротранспорте: Автореферат диссерт. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук.- Магнитогорск, 1968. - 19 с.
87. Елишевич А.Т., Белецкий В.С., Свитлый Ю.Г. Гидротранспорт коксующегося угля.// Промышленный транспорт, 1986. № 6. с. 11.
88. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - Москва: Мир, 1984. - 306 с.
89. Шевкопляс В.Н. Изучение закономерностей протекания пиролиза углей низкой и средней стадии метаморфизма в присутствии неорганических соединений. - Диссерт. на соиск. уч. степ. к. х. н. - Донецк. - ИНФОРМ НАН Украины. - 1997. - 187 с.
90. Шендрик Т.Г., Білецький В.С. Дослідження міжфазних взаємодій в процесі масляної агломерації соляного вугілля //Экотехнологии и ресурсосбережение. - № 1, 1995. - С. 12-16.
91. Отс А.А. Процессы в парогенераторах при сжигании сланцев и углей. - М.: Энергия, 1977. - 223 с.
92. Эпик И.П. Влияние минеральной части сланцев на условия работы контоагрегатов. - Таллин: Энергоиздат, 1961. - 249 с.
93. Цинцен А. Вопросы котлостроения в ФРГ// Паровые котлы зарубежных электростанций. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1959, вып.1. С. 69-81.
94. Дослідження кінетики знесолювання обмасленого вугілля / В.С.Білецький, П.В.Сергеев, А.Кхелуфі, Т.Г.Шендрик // Геологія і геохімія горючих копалин. - 1998, № 2 (103). - С.85-89.
95. Соленые угли, их генезис и методы изучения/ Пожидаев С.Д., Грицай Р.А., Ткаченко Н.П., Савчук В.С., Бойко П.Г. - М.: ВИЭМС. - 1988. - 24 с.
96. Исследование явления вторичного соленакпления в процессе обессоливания углей / В.С.Белецкий, Ю.Г.Свитлый, П.В.Сергеев, А.Кхелуфи // Известия Донецкого горного института. - № 1, 1998. - С.66-69.
97. Белецкий В.С., Пожидаев С.Д., А.Кхелуфи. Перспективы освоения соленых углей Украины. – Донецк: ДонГТУ. – 1998. – 96 с.
98. Білецький В. Проблема переробки соляного вугілля // Праці НТШ. Хімія і біохімія. – т. Х. Львів. – 2003 – С. 205-222.
99. Шендрик Т.Г., Саранчук В.І. Солёные угли. – Донецк: Східний видавничий дім - 2003. - 296 с.

