

КОДУНОВ Б.А., к. т. н. (КИИ ДонНТУ), БЕДРЯК Т.Б., студ. (ДонНУЕТ)
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ КАМЕННОГО УГЛЯ

Виконано дослідження можливості застосування методу десульфурізації для умов шахти ім . А.Г. Стаханова. На основі аналізу хімічної реакції окисдації сульфідів заліза розраховано баланс речовин і одержано вираз для визначення економічної ефективності застосування методу десульфурізації.

Основными показателями качества каменных углей являются: элементарный состав горючей органической массы, зольность, влажность, теплота сгорания, выход летучих веществ, спекаемость, содержание серы.

Сера является наиболее вредной примесью в углях. Процесс извлечения серы из углей называют десульфурризацией.

В состав горючей органической массы угля входят углерод, водород, азот, кислород, сера. Углерод - основная составная часть угля. Водород также является существенной частью горючей массы, однако, доля его в угле довольно мала. Остальные элементы хотя и составляют значительную часть горючей массы, но являются нежелательными, так как понижают теплоту сгорания угля. Наиболее вредной является примесь серы.

Негорючие минеральные примеси, являющиеся балластом, после сжигания угольного вещества образуют золу в виде порошка или кусков шлака. По источникам образования и составу различают внутреннюю золу, состоящую из минеральных примесей, накопившихся в угле в процессе его формирования и внешнюю золу, образующуюся при добыче угля. Минеральные примеси, образующие внешнюю золу могут быть удалены при обогащении угля. Зольность угля – один из важнейших показателей качества угля, которым определяется ценность угольной продукции. Зольность углей, используемых для коксования должна находиться в пределах 7 – 11%. При повышении (уменьшении) зольности на 1% применяют скидки (надбавки) к оптовой цене угля в размере 2,5% [1].

Влага в угле подразделяется на внешнюю, внутреннюю (гигроскопическую) и химически связанную. Первые две составляют общую влагу или влагу рабочего топлива. Повышенная влажность снижает теплоту сгорания топлива, ухудшает технологические свойства угля.

Теплота сгорания – количество тепла, выделяющегося при полном сгорании топлива. Низшая теплота сгорания определяется для рабочего топлива, а высшая – для сухого беззольного.

Летучие вещества – это жидкие и газообразные продукты, которые выделяются при нагревании угля. В состав летучих веществ входят: влага, газы, заключенные в порах и полостях в угле, летучие продукты разложения органической массы и минеральных веществ. Для самостоятельного коксования пригодны угли с выходом летучих веществ от 18 до 26% [2].

Спекаемость углей, используемых для коксования, характеризуется толщиной пластического слоя (У), которая должна находиться в пределах 8 – 25 мм.

Усреднённый состав каменных углей, добываемых в Донбассе [1], представлен на рис. 1^а.

Сера – встречается в трёх формах: сера органическая, связанная непосредственно с органическим веществом (Sor.), сера сульфидная (колчеданная или пиритная Sp) и сера сульфатная (Sc). Первые две при сгорании образуют сернистый газ SO₂,

сульфатная сера переходит в золу. Сумма всех трёх видов составляет общее содержание серы в угле (рис. 1^б).

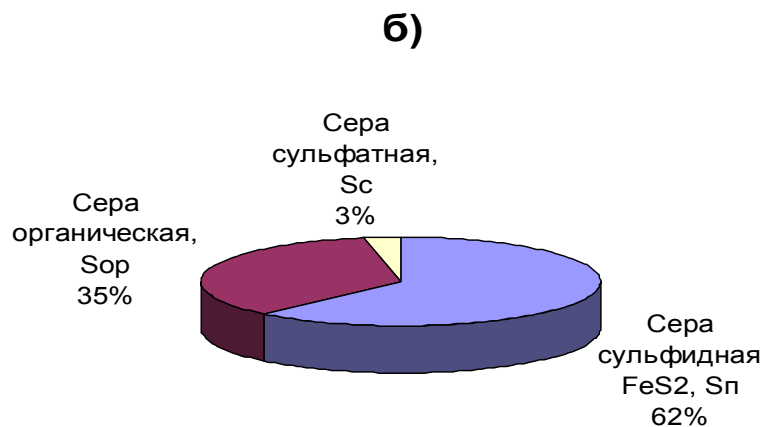
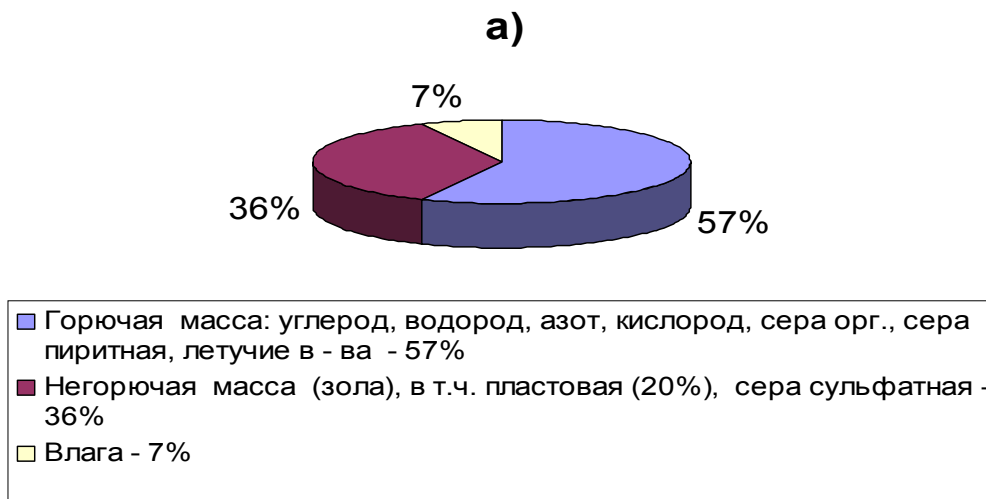


Рис. 1. Состав каменных углей:
 а) усреднённый состав каменных углей, добываемых в Донбассе;
 б) структура содержания общей серы в углях пластов l_1, l_3 ш. им.
 А.Г.Стаханова.

В углях Донецкого бассейна доминирует сульфидная форма, представленная, в основном, пиритом или серным колчеданом. На её долю в среднем приходится 60% общего количества серы. Формы включения серного колчедана в угольные пласты различны. Колчедан, образовавшийся в период угленакопления, распределён по угольному веществу равномерно, в тонкодисперсной форме и, как правило, связан с органической массой угля. Серный колчедан, образовавшийся по трещинам усыхания путём инфильтрации после прекращения процесса угленакопления, распределён грубодисперсно, локализовано – в виде линз, желваков, зерен, гнёзд. Он представляет включения в виде примесей, доступных выделению механическим способом.

Органическая сера (35%) образует с углеводородной частью угля разнообразные соединения, диапазон её содержания в украинских углях 0,3 – 3%.

Сульфатная сера представлена в угле, в основном, гипсом и генетически связана с минеральным веществом (содержание её составляет около 5% общего количества серы или 0,1% от массы угля).

Согласно общепринятой классификации по содержанию общей серы угли подразделяются на низкосернистые (до 1,5% серы), среднесернистые (1,5 – 2,5%), сернистые (2,5 – 4%) и высокосернистые (более 4%). Ценными для коксования являются угли двух первых групп [1].

Анализ распределения сульфидной серы в пластах l_1, l_3 выполнен, исходя из данных опробования по 24 разведочным скважинам (рис. 2).

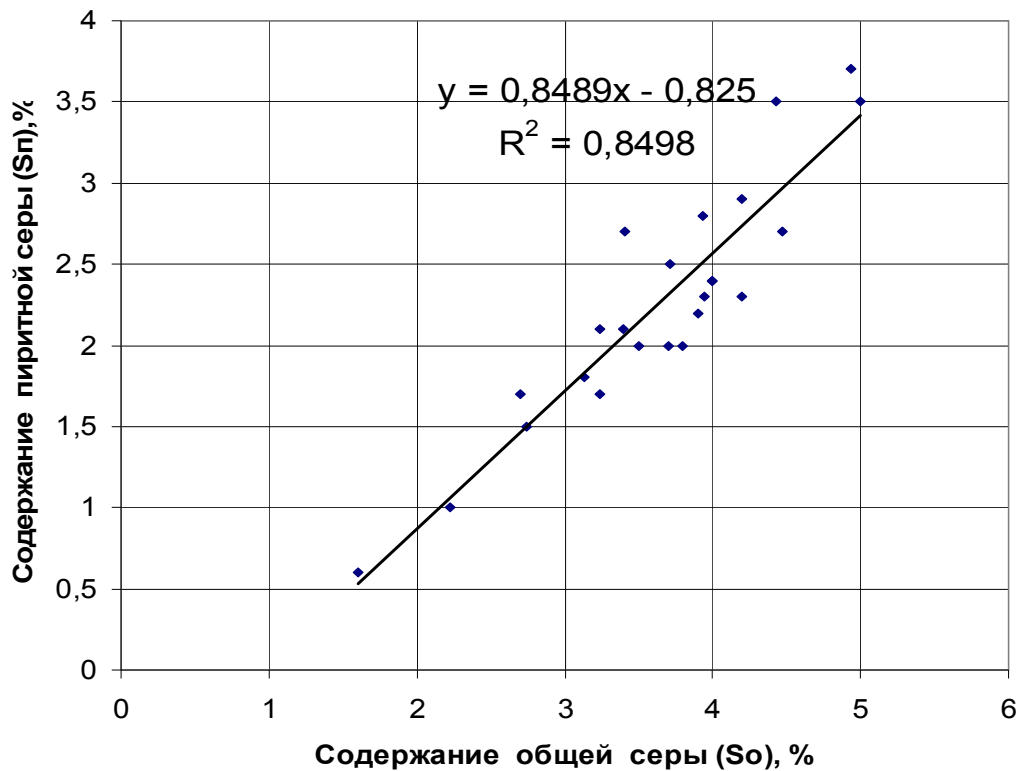


Рис. 2. График зависимости содержания пиритной серы от содержания общей серы в углях пластов l_1, l_3

Среднее содержание общей серы $S_{об}$ равно 3,64%, содержания сульфидной (пиритной), органической и сульфатной серы равны: $S_{п} = 2,27\%$; $S_{ор} = 1,28\%$; $S_{с} = 0,09\%$. Относительно общего количества серы доля пиритной составляет 62%, органической – 35%, сульфатной – 3%. Такое распределение их содержания в углях пластов l_1, l_3 ш. им. А.Г. Стаханова практически полностью совпадает с усреднёнными данными, приведенными в работе [1] для углей Донбасса.

Полученное значение долевого состава пиритной серы позволяет приблизительно оценить её содержание в угле, зная содержание общей серы. Методами математической статистики получено уравнение связи между содержанием пиритной и общей серы в любой точке угольного пласта.

$$S_{п} = 0,8489 S_{об} - 0,825, \% \quad (1)$$

При получении кокса около 65% сульфидной и 69% органической серы переходит в кокс, а затем в чугун, ухудшая их качество. Рост сернистости угля на 0,1% снижает производительность доменной печи и увеличивает расход кокса на 1,8% [1]. Во многих случаях пригодный для коксования уголь бракуется из-за превышения содержания в нём серы. При содержании серы до 2,5% угли могут направляться

непосредственно на коксование. При более высоком содержании производится шихтовка с углями, содержащими меньшее количество серы [2].

Используя традиционные технологии обогащения угля, сульфидную серу извлечь не удаётся, так как значительная её часть (до 70%) входит в состав угольного вещества. После обогащения содержание сульфидной серы в угле уменьшается лишь на 15 – 20 %.

Для снижения содержания сульфидной серы в углях пластов l_1 , l_3 шахты им. А.Г.Стаханова предлагается использовать метод *десульфуризации* в паровоздушной смеси [3]. Сущность метода заключается в следующем. Низкая стабильность сульфидов железа в сравнении с другими соединениями обуславливает их наиболее низкую энергию активации в реакции оксидации. Это обстоятельство позволяет реализовать селективную оксидацию сульфидов железа в угольной среде.

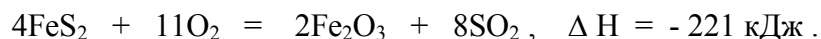
Процесс основывается на экзотермической реакции оксидации пирита FeS_2 смесью водяного пара и воздуха в соотношении 1:3 (пар : воздух). Продуктами реакции являются гематит Fe_2O_3 и газы с высокой объёмной концентрацией SO_2 (1 – 8%). Для ускорения реакции уголь должен быть измельчен до фракции 0 – 1 мм. Это объясняется тем, что большинство кристаллов пирита ассимилированы угольным веществом и закрыты для непосредственного контакта с оксидантом.

Во время оксидации благодаря экзотермической реакции вокруг отдельных кристаллов пирита образуется поле с температурой на 25 – 80°C выше, чем среда. Это позволяет протекать реакции при температуре 350 – 400°C, что значительно ниже температуры 800 – 1000°C, которая наблюдается при сжигании пирита.

Оксидация сульфидов железа происходит в реакторах непрерывного действия барабанного типа с односторонней подачей в заданных количествах как угля, так и оксиданта. Скорость перемещения угля в реакторе синхронизируется со временем его нахождения в зоне реакции. По данным источника [3] в лабораторных условиях в течение 40 минут удалось практически полностью извлечь пиритную серу из угля. При этом зольность увеличилась менее, чем на 1%, а летучие вещества уменьшились с 29,51 до 20,68% у угля марки Ж и с 22,83 до 21,8% у угля марки К.

При извлечении сульфидной серы происходят количественные и качественные изменения в исходном составе угля, что влияет на его цену и определяет экономическую эффективность данного процесса.

Экзотермическая реакция оксидации сульфидов железа описывается химическим уравнением [4]:



В результате реакции сульфидная сера из состава серного колчедана FeS_2 полностью переходит в состав диоксида серы SO_2 , то есть масса угля Q_y уменьшается на значение массы сульфидной серы. Зная процентное содержание сульфидной серы $S_{п.}$, легко определить это значение, которое будет равно $Q_y 0,01S_{п.}$. Масса диоксида серы определяется по его формуле, исходя из значений атомных масс серы – 32 и кислорода – 16, то есть $32 \times 8 = 256$ и $16 \times 16 = 256$. Таким образом, масса диоксида серы равна удвоенной массе сульфидной серы или $Q_y 0,02S_{п.}$

За счет оксидации железа происходит увеличение исходной массы угля. Соотношение суммарных атомных масс кислорода и серы будет равно $(16 \times 6)/(32 \times 8) = 96/256 = 0,375$. Тогда масса кислорода в составе $2Fe_2O_3$ будет равна $Q_y 0,00375S_{п.}$. Это значение соответствует увеличению зольности угля.

Масса угля уменьшается за счет частичного испарения летучих веществ. По данным опытов [9] это значение составляет 10% от их исходного количества V^r или $Q_y 0,001V^r$.

Уменьшение массы угля происходит также вследствие его оксидации (1,5%) и механических потерь (0,9%).

Количество угля после реакции оксидации Q_{yp} будет равно

$$Q_{yp} = Q_y - Q_y 0,01 S_{п} + Q_y 0,00375 S_{п} - Q_y 0,001 V^r - Q_y 0,015 - Q_y 0,009, \text{ т.}$$

Одновременно с количественными происходят и качественные изменения угля: уменьшается содержание серы и увеличивается зольность, что отражается на его исходной цене Π_y , возрастающей на 5% при уменьшении содержания серы на 1% и снижающейся на 2,5% при увеличении зольности на 1%. Цена угля после реакции Π_{yp} будет равна

$$\Pi_{yp} = \Pi_y + \Pi_y 0,05 S_{п} - \Pi_y 0,025 \cdot 0,375 S_{п}, \text{ грн / т.}$$

После преобразований

$$\Pi_{yp} = \Pi_y (1 + 0,04 S_{п}), \text{ грн / т.}$$

При расчете экономического эффекта \mathcal{E} от применения метода десульфуризации из стоимости угля после реакции $Q_{yp} \Pi_{yp}$ и стоимости диоксида серы $Q_y 0,02 S_{п} \Pi_{so_2}$ вычитаем стоимость угля до реакции $Q_y \Pi_y$ и затраты на выполнение процесса десульфуризации $Q_y 3$.

$$\mathcal{E} = Q_{yp} \Pi_{yp} + Q_y 0,02 S_{п} \Pi_{so_2} - Q_y \Pi_y - Q_y 3, \text{ грн.}$$

После преобразований

$$\mathcal{E} = Q_y [(0,976 - 0,0062 S_{п} - 0,001 V^r)(1 + 0,04 S_{п}) \Pi_y + 0,02 S_{п} \Pi_{so_2} - \Pi_y - 3] \quad (2).$$

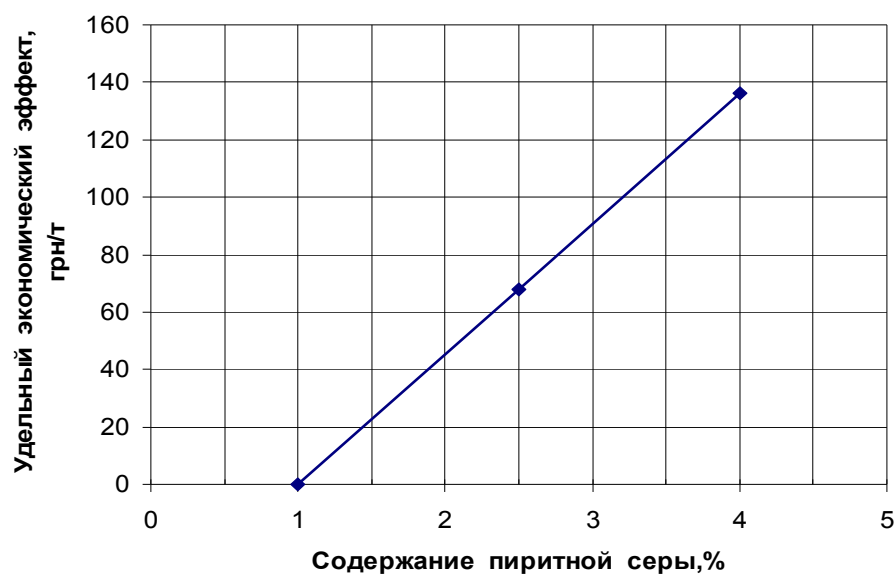


Рис. 3. График зависимости экономической эффективности процесса десульфуризации от содержания пиритной серы.

Для расчетов приняты следующие исходные данные: содержание сульфидной серы $S^п = 0 - 5\%$; выход летучих веществ $V^r = 36\%$.

Из графика (рис. 3) видно, что эффективность процесса десульфуризации возрастает с увеличением содержания сульфидной серы. Минимальное её содержание, при котором процесс становится рентабельным, составляет 1%. При среднем содержании сульфидной серы в пластах l_1 , l_3 , равном 2,5%, экономический эффект от применения метода десульфуризации составит 68 грн/т. При полной отработке запасов пластов l_1 , l_3 в количестве 88,3 млн. т общий экономический эффект будет равен 6 млрд. грн.

Основные результаты выполненных исследований заключаются в следующем.

1. Одним из направлений комплексного использования запасов угля является улучшение его качества перед использованием. Особый интерес представляет применение метода десульфуризации для углей пластов l_1 , l_3 шахты им. А.Г. Стаханова, в связи с высоким содержанием в них серы.

2. Данный метод позволит:

- снизить содержание общей серы в углях пластов l_1 , l_3 с 4,5% до 1,7%;
- учитывая снижение содержания серы, использовать данные угли как ценное сырьё для коксования;
- получить дополнительную прибыль от повышения цены на уголь с более низким содержанием серы и за счет утилизации диоксида серы;
- улучшить экологическую обстановку, уменьшив выбросы в атмосферу диоксида серы (при полной отработке запасов пластов l_1 , l_3 – на 4 млн. т).

3. Определён средний долевого состав различных видов серы и получено уравнение корреляционной зависимости между содержанием в углях сульфидной и общей серы. Данная зависимость даёт возможность определять содержание и соответственно количество сульфидной серы на любом участке пласта с известным содержанием общей серы.

4. На основе анализа химической реакции окислации сульфидов железа рассчитан баланс веществ и получено выражение для определения экономической эффективности применения метода десульфуризации. Для условий ш. им. А.Г. Стаханова данный метод позволяет получить при среднем содержании сульфидной серы 2,5% экономический эффект 68 грн / т.

5. Следует отметить, что указанный метод использовался пока только в лабораторных условиях. Для его промышленного применения требуется выполнить дополнительные исследования. Оценивая масштаб возможных положительных результатов от внедрения метода десульфуризации даже на одной шахте, можно сделать вывод, что продолжение исследований по данной теме не только желательно, но и необходимо.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгий В.Я., Кривченко А.А., Шамало М.Д., Долгая В.А. Показатели качества углей, добытых на шахтах Украины // Уголь Украины. - 1999. - № 8.
2. Руководство по изучению геологического строения шахтных полей при подземной разработке угольных месторождений. - Л.: Труды ВНИМИ, 1967. - 312 с.
3. Сидорович Я.Й., Тарабалка Б.Р., Козлова Л.П., Павлюк Л.Ф. Особливості знесірчування коксівного вугілля Донбасу в пароповітряній суміші // Уголь Украины. - 1999. - № 10.
4. Сидорович Я.Й., Тарабалка Б.Р. Економічна ефективність десульфуризації високосірчастого вугілля // Уголь Украины. - 2000. - № 1.