

## ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ УГЛЕЙ И АНТРАЦИТОВ ДОНБАССА

Букин С. Л., проф. каф. ОПИ ГОУВПО «ДОННТУ», к.т.н., доцент,

Шолда Р. А., соискатель, ГОУВПО «ДОННТУ».

*эл. адрес:* s.bukin08@gmail.com

**Аннотация.** На угледобывающих предприятиях Донбасса разрабатываются пласты всех категорий, из которых больше всего сернистые. В статье рассмотрены основные направления десульфуризация твёрдого топлива.

**Ключевые слова:** уголь, антрацит, Донбасс, сера, направление, обессеривание.

**Abstract.** At the coal mining enterprises of Donbass, seams of all categories are developed, of which sulfur is most often found. The article discusses the main directions of solid fuel desulfurization.

**Key words:** coal, anthracite, Donbass, sulfur, direction, desulfurization.

Уголь был, остаётся и будет оставаться ещё долгие годы крупнейшим источником энергетического и технологического твёрдого топлива (рис. 1). Угольная промышленность Донбасса, обеспечивающая добычу и первичную переработку каменных углей и антрацита, является одной из основных отраслей промышленности ДНР и ЛНР.

В недрах Украины сосредоточено около 300 млрд. т угля, которого, по прогнозам экспертов, должно хватить на 250...300 лет [2]. Это позволяет рассматривать современную угольную энергетику как приоритетную, а уголь – как основной энергетический ресурс Украины.

Одним из важных показателей качества добываемых углей является содержание общей серы — наиболее вредной примеси (рис. 2). Происхождение серы в угле – вопрос дискуссионный и выходит за рамки настоящей статьи.

Повышенные содержания серы в углях как энергетического, так и технологического назначения, существенно ухудшают его качество.

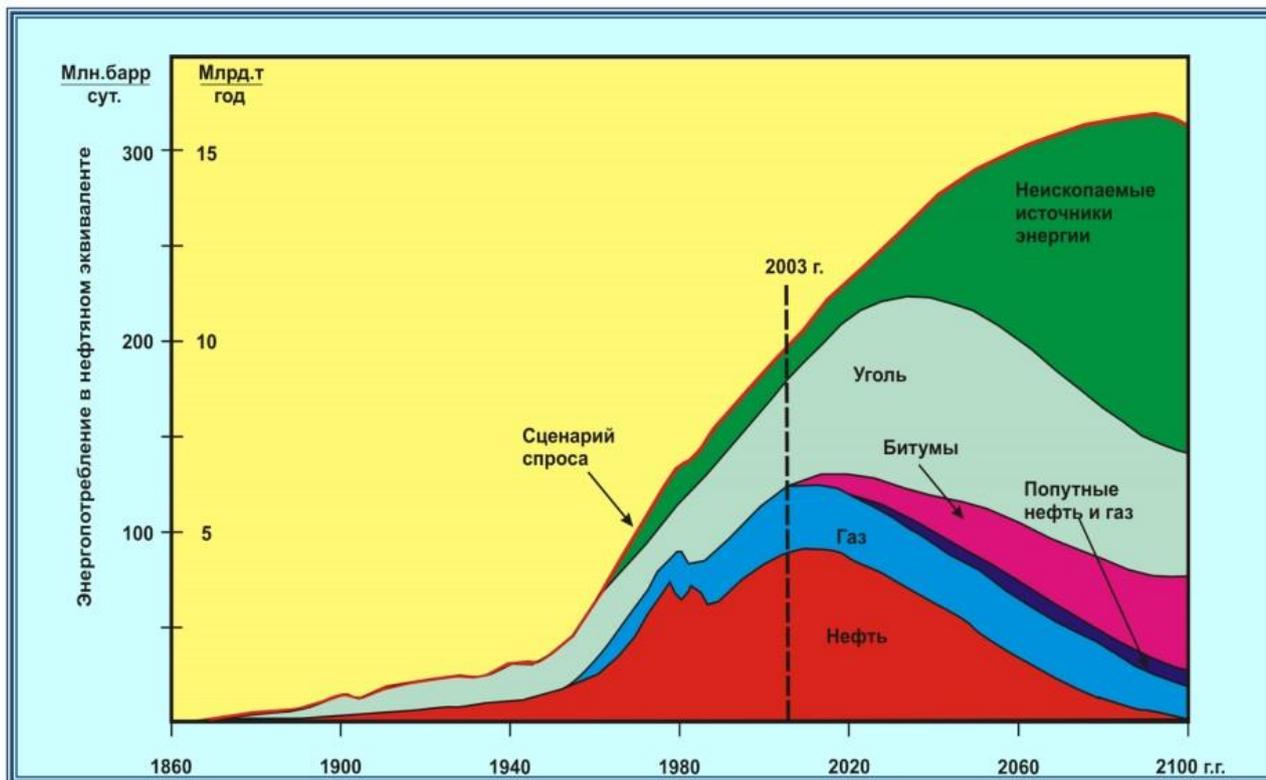


Рисунок 1 - Прогноз изменения доли основных видов энергосырья в обеспечении мирового энергопотребления (по Н.П. Лаверу) [1]



Рисунок 2 – Уголь с включением «золота для дураков» - пиритной серы [3]

В процессе сжигания угля на ТЭС большая часть серы превращается в оксиды, которые попадают в атмосферу и оказывают крайне негативное влияние на экологическую обстановку и здоровье человека [4]. Кроме того, повышенное содержание серы в угле снижает его тепловые характеристики и, соответственно, стоимость, поскольку при использовании значительно увеличиваются расходы топлива.

Экономическая эффективность современного доменного процесса в значительной мере определяется качеством кокса. Увеличение содержания серы в коксе на 1 % приводит к увеличению потребности в нём на 10...14 % и к снижению производительности доменной печи на 8...12 % [5]. А превышение содержания общей серы в углях, предназначенных для коксования, на 0,1% по сравнению со средними расчётными нормами влечёт за собой снижение оптовой цены угля на 0,5% [6].

Поэтому удаление как можно большего количества серы из угля на стадии его обогащения - важная задача. Обессеривание (десульфуризация) углей — процесс (или совокупность процессов), способствующий снижению содержания серы в углях.

На абсолютную величину общей сернистости оказывают влияние: состав углеобразователей, петрографический и химический состав углей, состав вмещающих пород, а также морфология угольных пластов. Сернистость непосредственно связана с явлениями диагенеза, метаморфизма, восстановленности и выветривания углей [5, 7]. Некоторое влияние оказывают также и фациальные условия образования пластов угля и пород кровли.

В силу геохимических особенностей образования угольных месторождений украинских углей различают серу четырёх основных форм: колчеданную (пиритную), органическую, сульфатную и элементарную [5, 8].

Колчеданная (пиритная) сера ( $S_{\text{пир.}}$ ) в основном входит в состав пирита и представлена в виде  $\text{FeS}_2$ . Пиритная сера — основной вид сернистых соединений в углях, на её долю приходится до 60 % общего содержания серы

( $S_{\text{общ.}}$ ) [9]. Сернистый колчедан, образовавшийся по трещинам усыхания путем инфильтрации после прекращения процесса угленакопления, распределен грубодисперсно, локализовано — в виде линз, желваков, зерен, гнезд [6]. Содержание сульфидной серы в углях колеблется в очень широких пределах, превосходя в этом отношении все остальные разновидности. Минимальное содержание сульфидной серы в углях Донецкого бассейна составляет 0,02 %, максимальное – 10,9 % [10, 11]. Пиритная сера химически не связана с угольной матрицей и может быть удалена методами механического обогащения – гравитационными процессами, флотацией, магнитной сепарацией.

Органическая сера ( $S_{\text{орг.}}$ ) ковалентно связана с углеродом в виде -C-S-S-C- и -C-S-C-, в частности, в гетероциклических соединениях. Органическая сера равномерно распределена по всему угольному веществу, её невозможно выделить процессами сухого или мокрого обогащения. Полагают, что источниками образования вторичной серы была элементарная сера, которая при соответствующих условиях взаимодействовала с органическим веществом и увеличивала количество органической серы [6]. На долю органической серы приходится до 50 % от общего количества серы в угле в зависимости от месторождения [9].

Сульфатная сера ( $S_{\text{сульф.}}$ ), представленная в общем виде как -O-SO<sub>3</sub>, в углях содержится в небольшом количестве (до 0,1 %). Чаще всего встречается в углях, долго хранящихся на поверхности, т.к. эта форма серы — результат окисления пирита. В угле она представлена в виде тонких примазок из гипса (сульфат кальция).

Элементарная сера ( $S_0$ ) — остатки серы, которая не прореагировала с углём. Эта сера распределяется в виде тонкодисперсных соединений. В угле её около 0,15 % [9].

Угли классифицируют в зависимости от содержания общей серы на низкосернистые (до 1,5 %), среднесернистые (1,5...2,5 %), сернистые (2,5...4 %) и высокосернистые (свыше 4 %) [12]. Сернистость углей Донецкого бассейна

изменяется от 0,5 до 4,0 % и более [5]. По другим данным в углях Донбасса содержание серы изменяется от 0,5 до 9,3 %, а в антрацитах от 0,6 до 6,3 % [13]. Среднее содержание общей, пиритной, органической и сульфатной серы в углях различных районов Донбасса представлено в табл. 1 [5, 14].

Преимущественная концентрация сульфидной (пиритной) и органической разностей серы вызывает необходимость акцентировать при решении вопросов обессеривания углей на них в дальнейшем основное внимание. Для многих бассейнов и месторождений установлена взаимосвязь между основными формами серы в углях. Особенно четко эта связь наблюдается в среднекарбонных углях Донецкого бассейна.

С увеличением содержания общей серы повышается содержание сульфатной и органической серы. В углях с повышенной сернистостью преобладает сульфатная форма сернистости, в малосернистых – органическая.

Таблица 1 – Среднее содержание общей, пиритной, органической и сульфатной серы в углях различных районов Донбасса [5]

Район	Сера, %			
	общая	пиритная	органическая	сульфатная
Красноармейский	2,66	1,50	1,09	0,07
Донецко-Макеевский	2,25	1,15	1,02	0,08
Центральный	3,33	2,23	1,00	0,10
Лисичанский	3,94	2,19	1,58	0,17
Алмазно-Марьевский	3,33	1,93	1,30	0,10
Селезнёвский	2,79	1,69	1,02	0,08
Луганский	3,66	2,25	1,31	0,10
Белокалитвенский	3,79	2,84	0,85	0,10

В некоторых многосернистых углях преобладает органическая форма серы [10]. В источнике [6] сделаны аналогичные выводы: в балансе сернистости углей существенную роль играют колчеданная и органическая серы и незначительную — сульфатная и элементарная. В углях невысокой сернистости преобладает сера органическая (около 60 % общего её содержания), в

высокосернистых — колчеданная, а доля органической серы уменьшается до 30%. Выраженной закономерности в соотношении между колчеданной и органической серами, как по мощности угольного пласта, так и по его простиранию не наблюдается. В работе [14а] установлено, что сернистость углей от класса к классу изменяется относительно слабо и незакономерно. Поэтому существенно снизить сернистость углей путём отделения какого-либо класса невозможно.

На угледобывающих предприятиях Донбасса разрабатываются пласты всех категорий, из которых больше всего сернистые (35,2 % их общего количества), 26,4 % пластов относятся к низкосернистым, 24 % — к среднесернистым и 14,4 % — к высокосернистым [6]. Пять предприятий отрабатывают только низкосернистые пласты: шахты «Кировская», «Октябрьский рудник» ГОАО «Октябрьское», «Бутовка-Донецкая», «Южнодонецкая» № 3 и «Благодатная». Кроме последней, все они добывают коксующиеся угли, всего таких шахт 74. Из 238 шахтопластов с коксующимися углями 113 (или 47,5 %) имеют наиболее ценные сернистостью до 2,5 %. Содержание серы в углях различных марок и в пределах каждой сильно колеблется. В среднем в углях ДГ, Г, К и ОС серы меньше 2,5 %, они являются ценными для коксования. Сернистость углей Ж ниже предельной для коксования.

Среднее содержание серы в угле каждой марки достигается путем его шихтования в пределах марки. Шихтование (шихтовка) — процесс смешения ископаемого сырья разных сортов или с различным содержанием ценного компонента в целях придания определенных технологических свойств смеси, а также её вещественному составу для упрощения технологии и повышения показателей обогащения [6]. При шихтовании качественный кокс (равномерный по крупности и малотрешиноватый) получается только из коксовых углей. Для получения высококачественного кокса из углей остальных марок (ДГ, Г, Ж и ОС) необходимо производить шихтовку их не только внутри каждой марки (для

усреднения содержания серы), но и смешивая между собой. При этом отощённые спекающиеся угли являются отошающим компонентом шихты, снижающим трещиноватость кокса, способствуют увеличению его крупности. При шихтовании углей ДГ, Г, Ж и ОС получается смесь с содержанием серы 2,2 %, что ниже верхнего предела сернистости углей, ценных для коксования [6]. Таким образом, посредством шихтования углей в пределах одной и между различными марками можно получить угли, ценные для коксования.

Десульфуризация твёрдого топлива может осуществляться по следующим направлениям:

- а) физическими (механическими) методами (сухое или мокрое обогащение);
- б) химическими методами (гидротермическая переработка, применение различных растворителей);
- в) биотехнологическими методами;
- г) сочетанием этих методов.

#### ***Физические (механические) методы обессеривания***

В отличие от ряда месторождений (например, Подмосковного угольного бассейна) в углях которых сера представлена в виде крупных конкреций пирита, в углях большинства месторождений Донбасса преобладающее количество пирита представлено зёрнами размером 10...15 мкм [8, 12]. Поэтому при обогащении физическими методами, используемыми в промышленном масштабе можно достичь ограниченного снижения содержания серы в концентратах по отношению содержания серы в исходном продукте.

К физическим (механическим) методам обессеривания относятся методы обогащения, основанные на различии физико-механических свойств угля, серы и породы: отсадка, тяжелосредная сепарация, обогащение в гидроциклонах, магнитная сепарация, флотация и др.

Т. к. плотность угля лежит в диапазоне от  $1300 \text{ кг/м}^3$  до  $1350 \text{ кг/м}^3$ , породы -  $1800...2200 \text{ кг/м}^3$ , а сернистого колчедана  $4850...5100 \text{ кг/м}^3$  [4, 12, 15], то

достаточно высокую эффективность разделения этих продуктов можно получить, применив некоторые из методов гравитационного обогащения.

При механическом обогащении среднее снижение сернистости составляет 10...12 % от общего содержания серы в углях и обеспечивается в основном за счет снижения содержания пиритной серы [16]. Такое снижение сернистости связано с тонкой вкрапленностью пирита в углях в большинстве случаев. Крупно вкрапленный зернистый пирит может удаляться при обогащении зернистых шламов гравитационными методами на концентрационных столах или других аппаратах [17].

На *концентрационных столах* происходит эффективное обессеривание углей [18]. Это объясняется особо благоприятными условиями, создаваемыми для выделения пирита и пиритизированных сростков. Например, при обогащении шлама ГОФ «Яновская» извлечение пирита в породу составило на столе ЯСК-1 80,13%, а на столе СКМ-1 - 85,65% [18], причём пирит, весьма эффективно извлекался из всех классов крупности (табл. 3) [18].

Таблица 3 – Показатели обессеривания шлама ГОФ «Яновская» [18]

Класс, мм	Извлечение пирита в породу, %, на столе	
	ЯСК-1	СКМ-1
>1,0	54,15	67,29
0,5-1,0	78,04	85,32
0,25-0,5	88,23	92,17
0,1-0,25	79,13	77,74
0-0,1	80,17	40,37
Итого:	80,13	85,65

При комплексной механизации добычи угля растет в нем количество угольной мелочи (содержание класса - 1 мм в добытом угле составляет 25% и выше). Уголь такой крупности обогащается в основном флотацией. Но при угольной *флотации* происходит низкое снижение содержания серы в концентрате, так как минерал - угольный пирит, представляющий в угле

основную массу серы, в отличие от рудного пирита, обладает отличными от последнего свойствами поверхности. Из-за углефикации поверхности частиц угольного пирита он при флотации почти также легко флотируется, как и чистый уголь. Поэтому угольные концентраты, особенно коксующихся углей, после флотации имеют даже повышенное содержание серы по сравнению с исходным углем. Использование реагентов - депрессоров пирита, мало помогает. Поэтому и поныне у углеобогатителей всего мира существует техническая проблема - обессеривание флотацией мелкого угля.

Обычно при флотации содержание серы в концентрате либо снижается не более чем на 11...22 %, либо остаётся равным содержанию серы в исходном угле [12]. По другому мнению [9] флотация является наиболее эффективным абиотическим методом обогащения углей, дальнейшее совершенствование которой можно осуществить за счёт использования реагентов-модификаторов (щелочных металлов, неорганических серосодержащих солей, отходов нефтехимии и полупродуктов нефтепереработки). По самым оптимистичным прогнозам флотация может обеспечить удаление до 90,0 % всей пиритной серы, что в пересчёте на общую серу соответствует показателю до 65,0 % [16, 19, 20].

Разностью в плотностях разделяемых минералов при обычной флотации нельзя воспользоваться, так как в гравитационном поле ускорение силы тяжести постоянно. В центробежных же аппаратах - центрифугах и гидроциклонах, этой разность можно успешно использовать. Это объясняется тем, что в центробежном поле ускорение в зависимости от радиуса (например, в центрифуге) – переменное, причём центробежная сила будет наибольшей на ободе центрифуги и наименьшей на её оси, а в гидроциклонах имеет место обратная картина. Поэтому развитие получают конструкции аппаратов для **центробежной флотации**, используя в устройствах для центробежной флотации центрифуги или гидроциклоны как основу этих конструкций, например, [21, 22]. Однако до сих пор не создан надёжный промышленный аппарат для центробежной флотации с целью обессеривания мелкого угля.

Для извлечения из угля колчеданной и органической серы могут быть применена *масляная агломерация*, которая заключается в использовании несмешивающихся с водой жидкостей (углеводородов), с помощью которых смачиваются и агрегатируются угольные частицы. При этом хорошо смачиваемые водой мелкие минеральные частицы остаются в суспензии, а более крупные частицы (агрегаты) отделяются. Как отмечается в [4, 23, 24], несмотря на перспективность, этот метод пока не используется в промышленных масштабах.

*Электростатическая и магнитная очистки* применяются в том случае, когда пирит в угле находится в виде мелких включений (0,075 мм) [4, 23], так как метод пенной флотации в этом случае не эффективен.

*Электростатическая очистка* [4] основана на различии электрофизических свойств разделяемых материалов, таких как электропроводность и способность к электризации трением (трибоэлектрический эффект). При контакте с заряженным электродом частицы обогащаемого материала приобретают одноименный заряд. При этом электропроводные частицы отталкиваются от электрода, а частицы диэлектриков не изменяют свою траекторию движения. Наиболее эффективно процесс электростатической сепарации проходит при размерах частиц не более 5 мм.

Магнитные свойства углей характеризуются магнитной восприимчивостью, которая для чистых углей закономерно возрастает с увеличением стадии метаморфизма. Угольное вещество является диамагнитным. Удельная магнитная восприимчивость диамагнитных тел отрицательная ( $\chi < 0$ ). Минеральные примеси в углях характеризуются парамагнитными свойствами; их удельная магнитная восприимчивость положительна и находится в пределах  $10^{-9} \dots 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$  [25]. Различия в магнитных свойствах угольного вещества и минеральных примесей позволяют в принципе использовать магнитный метод для обогащения угля. Особенно

следует считать перспективным *магнитное обессеривание угля* удалением пирита, удельная магнитная восприимчивость которого находится в пределах  $1,2 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Пиритные включения имеют низкую магнитную восприимчивость, которая может резко увеличиваться при температурной обработке и окислении в результате структурных изменений и образований новых соединений ( $\text{FeS}_{1+x}$ ) [0]. Для выделения из углей тонких включений пирита применяют высокоградиентную магнитную сепарацию, а также предварительно проводят «магнетизирующий» обжиг (скоростная паровоздушная термообработка, нагрев в ВЧ и СВЧ-полях, обработка газообразным пентакарбонилем железа и др.) [12].

Наряду с технологическими приёмами, используемыми для десульфурации кокса, стоит упомянуть также о магнитной сепарации на более и менее зольные и сернистые фракции [5]. Так, в работе [26] приводятся результаты магнитной сепарации полукокса из углей Подмосковного бассейна. Авторам удалось добиться снижения сернистости на 3,68 % (абс.). Произошло это вследствие трансформации немагнитного пирита в соединения, обладающие ферромагнитными свойствами и, в первую очередь, в пирротин.

Большой интерес представляет предложение по применению высокоградиентной криомагнитной сепараций пирита и минеральных составляющих угля непосредственно на ТЭС перед сжиганием пылеугольного топлива в котлах [4, 27]. Так как эффективность магнитной сепарации существенно зависит от величины магнитной силы, то для её получения необходимы высокие значения магнитной индукции и градиента магнитного поля. Электромагниты обладают низкой магнитной индукцией (не более 1,2 Тл) и не могут эффективно использоваться для улавливания парамагнитных (слабомагнитных) веществ, какими являются минеральные составляющие угля. В связи с этим предлагается в качестве источника магнитного поля использовать сверхпроводниковые соленоиды, охлаждаемые до температуры  $-269 \text{ }^\circ\text{C}$  жидким гелием. При этом сила тока составляет сотни Ампер, а величина магнитной

индукции достигает 5...9 Тл, то есть напряжённость магнитного поля может быть увеличена в 5...10 раз по сравнению с самым мощным электромагнитом. При замыкании начала и конца соленоида специальным сверхпроводящим ключом и поддержании температуры жидкого гелия на заданном уровне ток циркулирует без существенного потребления электроэнергии (расходуется лишь на ожижение гелия). Вследствие этого расход электроэнергии и масса криомагнита в 25...30 раз меньше аналогичных параметров электромагнита. Для повышения градиента магнитного поля с целью увеличения количества магнитных полюсов зона сепарации заполнена магнитными матрицами: сетками, шарами, рифлеными пластинами. Сепарация пирита и минеральных составляющих угля может быть мокрой и сухой.

Для глубокого обогащения по сере необходимо раскрытие пиритных зёрен путём дробления угля до 3 мм и менее. Эффективное обогащение по сере дроблёного угля осуществляется только при таких методах обогащения, которые обеспечивают точность поддержания плотности разделения и чёткость разделения мелких классов.

Таким требованиям отвечают *химико-гравитационный* и *центробежный методы десульфурации*, однако они отличаются сложной технологией, большой энергоёмкостью и высокой себестоимостью.

Кроме того, существуют *химический и бактериологический методы* обессеривания угля.

*Химические методы*, основанные на действии окислительных и реже восстановительных агентов, приводят к переводу серы в газообразные или растворимые в водных средах продукты [8, 12]. Например, паровоздушная обработка при 200...350 °С углей Донбасса переводит 55 % исходного количества серы в SO<sub>2</sub> с примесью SO<sub>3</sub>. Под действием водных растворов окислителей (например, азотная кислота) из угля извлекается практически всё количество неорганических и свыше 70 % органических соединений серы. Перспективное использование раствора сульфата железа, что позволяет

организовать замкнутый, практически безреагентный процесс обессеривания углей.

**Гидротермическое обессеривание** (отделение от угля органической серы) относится к *химическим* методам десульфурзации. Процесс достаточно сложный и длительный: топливо измельчается, затем обрабатывается в автоклавах при температуре 225...350 °С и давлении 1,75 МПа щелочными растворами, содержащими гидраты окиси натрия и кальция [28]. После этого уголь обезвоживается, а жидкость, содержащая сульфиды натрия и кальция, регенерируется в результате обработки углекислотой. Получающийся сероводород перерабатывается в элементарную серу.

Гидрогенизация, парокислородное дутье, газификация – ещё несколько возможных методов удаления из твёрдых топлив серы [28].

**Гидрогенизация** – присоединение водорода к простым или сложным химическим соединениям, главным образом, в присутствии катализаторов. Если при этом происходит разрушение молекул под воздействием тепла, света, давления – это деструктивная гидрогенизация.

Примером деструктивной гидрогенизации является метод Ф. Бергиуса, К. Боша – 1931 г. (Германия) – Фридрих Бергиус – «бергинизация» – в 1912...1913 г. разработал способ получения жидкого моторного топлива, деструктивной гидрогенизацией угля и тяжёлых масел. Совместно с К. Бошем они стали лауреатами Нобелевской премии за создание реальной установки для взаимодействия угля и водорода при высоких давлениях и температурах в присутствии катализатора с получением метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

**Газификация топлива** – производство генераторных газов из углей, мазута, сланцев, торфа, древесины, биомассы, окислением топлива в газогенераторах при высокой температуре, воздухом (воздушный газ), водяным паром (водяной газ), комбинированным окислителем (полуводяной газ). Под давлением при парокислородном дутье – получают «городской» газ (до 15%

метана), для жидких топлив применяют крекинг – процесс, переработка нефти и её фракции для получения моторных топлив.

Успешно ведется переработка бурого угля в генераторах на парокислородном дутье в газообразное топливо (в том числе подземная).

**Термический крекинг** – при действии высокого давления (4...5 МПа) и температуры (450...550 °С), **каталитический крекинг** – при параметрах 0,2...0,3 МПа, 450...520 °С, в присутствии катализаторов (алюмосиликатов).

В работе [5] рассмотрены методы термообработки кокса с целью снижения его сернистости.

Прокаливание угля (кокса) ведёт к снижению его сернистости, причем, наиболее полно удаляется сульфидная сера (37 % её удаляется уже при прокалке до 1100 °С). Кроме того, установлено, что наиболее эффективна прокалка кокса меньшей крупности, вследствие его большей удельной поверхности.

Одним из путей снижения сернистости является обработка кокса газообразными реагентами. Так, при обработке кокса разной крупности водяным паром, водородом, хлором и другими газами при 1000 °С общую сернистость кокса возможно снизить на 0,3...0,5 % абс. Этими же газами, но при 1700 °С удается практически полностью удалить серу из кокса. Практически осуществимо удаление сульфидной серы при продувке насыпного кокса увлажнённым воздухом в течение 3...5 минут при 900...1000 °С, причём, добавление к воздуху аммиака приводит к повышению эффективности серовыделения. Объясняется это диссоциацией аммиака с образованием атомарного водорода, который интенсивно взаимодействует с серой. Применение этого метода позволяет снизить сернистость кокса на 0,1...0,2 % абс.

Термические способы снижения сернистости путём обработки кокса водяным паром и разными газами разработаны 50...70 лет назад, но практического применения не получили.

С развитием биотехнологий всё большее внимание уделяется экологически безопасным и ресурсосберегающим микробиологическим методам обессеривания угля бактериями и грибами – *биодесульфуризации*

*Биотехнологические методы* снижения сернистости углей, относящиеся к экологически безопасным и ресурсосберегающим, основаны на способности широкого спектра микроорганизмов различных таксономических групп снижать содержание серы в углях в результате своей жизнедеятельности.

Заметная степень обессеривания угля некоторых месторождений достигается при бактериологическом выщелачивании сероокисляющими хемоавтотрофными микроорганизмами — до 90 % пиритной серы [8].

В работе [9] приведены данные о снижении содержания в углях серы, в основном пиритной, представителями мезофильных и умеренно термофильных ацидофильных хемолитотрофных бактерий. Дан сравнительный анализ способности гетеротрофных бактерий родов *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Brevibacterium* и других разрушать серосодержащий гетероатом, входящий в структурную матрицу угля. Приведены данные о роли гетеротрофных бактерий в окислении органической серы.

Доминируют в процессах удаления неорганической серы мезофильные и умеренно термофильные ацидофильные хемолитотрофные бактерии и археи, в частности, мезофильные представители рода *Acidithiobacillus* – *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Acidithiobacillus thiooxidans*, которые нашли широкое применение при выщелачивании металлов из природных сульфидных руд с высоким содержанием ценных компонентов.

Авторы отмечают, что эффективность процесса биодесульфуризации значительно зависит от содержания различных форм и количества серы и общего железа в исходных углях, которые отличаются не только по регионам добычи, но и в частицах разного размера одного образца угля.

При этом помимо снижения содержания серы из углей возможно извлекать ценные и токсичные металлы, что делает разработку и внедрение

микробных методов обессеривания углей актуальной и перспективной [9]. Например, в Одесском национальном университете имени И.И. Мечникова на базе Биотехнологического научно-учебного центра проводятся работы по обессериванию украинских углей шахт Львовско-Волынского угольного бассейна с попутным извлечением ценных металлов, в частности, германия. Так, из исходного угля с содержанием пиритной и органической серы 2,42 % и 0,97 % соответственно консорциумом собственной микробиоты путём ряда последовательных операций за счёт активизации деятельности сообществ ацидофильных хемолитотрофных и гетеротрофных бактерий снижается содержание пиритной и органической серы в угле на 95 % и 30 % соответственно. Это сопровождается выщелачиванием германия из угля на 78%. Проводимые исследования направлены на комплексное решение ресурсоэкологической проблемы топливно-энергетического комплекса Украины, которая связана с добычей высокосернистых низкокалорийных ископаемых углей и, как следствие, нагрузкой на окружающую среду, а также необходимостью вывода на отечественный рынок важного стратегического металла – германия.

Однако эти методы у нас не применяются ввиду их дороговизны - около 50 \$ на 1 т угля [6].

А что делать с отходами, содержащими серу? При достижении содержания серы 35...40 % её можно использовать как пиритный концентрат для химической промышленности при производстве серной кислоты ( $H_2SO_4$ ), а также в металлургии как серосодержащую добавку при переработке окисленных никелевых руд.

И в заключении приведём совершенно неожиданное мнение коллег [6].

Итак, при коксовании удаляется 18...20 % серы, остальная часть переходит в кокс. Исследования показали, что дальнейшее увеличение сероудаления во время коксования невозможно. Максимальное количество серы (91...92 %) уходит со шлаками в процессе доменной плавки, ещё 5 % — с колосниковой

пылью. При этом установлено, что количество серы, переходящее в чугун, в меньшей мере зависит от количества внесённой серы в доменную печь, а обычно — от качества протекания процесса. Сернистость чугуна — в определенных пределах управляемая величина посредством изменения степени ошлакования серы, что достигается изменением основности шлаков. При работе доменной печи на высокосернистом коксе с улучшенными механическими свойствами удельный его расход снижается на 2 %, при этом технико-экономические показатели работы доменной печи становятся выше. Улучшенные механические свойства кокса не только компенсируют вредное влияние повышенного содержания серы, но и превалируют над ним при выплавке чугуна. Ещё более эффективна внепечная десульфурация чугуна, в процессе которой содержание серы в чугуне уменьшается в 2...3 раза, а затраты по удалению серы ниже, чем в доменных печах шихтования, обогащения угля, коксования и доменной плавки содержание серы может быть доведено до необходимого уровня.

Исследования, проведенные еще в начале 70-х годов, показывают, что высокое содержание серы в углях не является препятствием к применению их для коксования и что требования металлургов по ограничению содержания серы в коксующихся углях неоправданно жестки. Особо актуален этот вопрос в настоящее время, когда металлурги настаивают на ввозе низкосернистых углей из других стран, в чем нет острой потребности, так как в процессе.

Таким образом, при обогащении, коксовании и доменной плавке происходит удовлетворительное обессеривание углей, что позволяет использовать в металлургических процессах сернистые и высокосернистые угли. А из обогатительных процессов наибольшее внимание привлекает гравитационные методы обогащения, в первую очередь, обогащение на концентрационных столах, использование которых позволяет снизить сернистость углей не менее чем на 30 %. В отходы будут отделяться, в

основном, слойки и линзы, содержащие постгенетический пирит или скопления мелких зерен, как первичного, так и вторичного происхождения.

Технологический этап обогащения энергетических углей с позиции десульфуризации является также весьма важным, т.к. позволяет снизить выбросы  $\text{SO}_2$  в окружающую среду на 20...30 % [29]. Итак, если размеры кристалла пиритной серы не слишком малы, то её можно сравнительно просто удалить, используя методы механического обогащения угля. В связи с тем, что удаление органической серы весьма затруднительно механическими методами, применяют химические методы десульфуризации. Наиболее трудно удалять серу из плотных гетероциклических структур. Чтобы разрушить такую структуру и выделить молекулы серы, используют очень крепкие и реактивные растворители. К сожалению, большая часть органической серы (около 70 %) содержится в гетероциклической форме [30]. Существующие методы химической обработки в восстановительной среде не обеспечивают полного удаления серы. Поэтому наиболее эффективные современные методы удаления серы состоят в её связывании непосредственно в процессе сгорания топлива. При избытке кислорода происходит окисление серы и переход ее в газовую фазу преимущественно в виде диоксида  $\text{SO}_2$  и в незначительных количествах в виде  $\text{SO}_3$ . Равновесные условия при температуре пламени способствуют образованию  $\text{SO}_2$ . Образование  $\text{SO}_3$  имеет место благодаря взаимодействию с моноатомным кислородом (орадикалы), присутствующим в зоне горения, но его время жизни невелико. Большая часть  $\text{SO}_3$  образуется в результате каталитического окисления  $\text{SO}_2$ . Наиболее активные катализаторы - соли железа. Обычно только 2...5 % серы окисляется до  $\text{SO}_3$ . Растворимость  $\text{SO}_3$  в воде, приводящая к образованию серной кислоты, велика. Упомянутые оксиды серы могут быть связаны с помощью специальных реагентов, например, с помощью соединений щелочных и щелочноземельных металлов. Например, для этой цели используются недорогие известняк ( $\text{CaCO}_3$ ) или известь ( $\text{CaO}$ ). Они перемалываются и загружаются непосредственно в топку. Продуктами

взаимодействия между  $\text{CaCO}_3/\text{CaO}$  и  $\text{SO}_3$  являются сульфат кальция ( $\text{CaSO}_4$ ) или его сульфит ( $\text{CaSO}_3$ ). Надо заметить, что данный метод связывания серы эффективен лишь при использовании известняка тонкого помола. Если частицы известняка крупные, то образование сульфата ведёт к закупориванию пор известняка, что препятствует доступу  $\text{SO}_2$  к остальной поверхности, остающейся пассивной. В случае недостатка окислителя продуктом связывания серы является сульфид кальция  $\text{CaS}$ , который может быть удален вместе со шлаками в циклонных устройствах. Минеральные фракции некоторых видов твёрдого топлива содержат значительные количества оксидов щелочноземельных металлов, прежде всего кальция и магния. Во время сгорания эти оксиды совместно с добавленными компонентами, содержащими кальций, связывают серу. Поэтому топливо с такой формой содержания серы требует меньше реагентов для её связывания.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку рациональной технологии обессеривания углесодержащих шламов Донбасса, а также создание высокоэффективных концентрационных столов.

### **Литература:**

1. Уголь [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [http HYPERLINK/](http://HYPERLINK/)
2. Энергетика. История, настоящее, будущее. Книга 1. Раздел 7. Уголь. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://energetika.ua/ru/books/book-1>
3. Форум химиков [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://forum.xumuk.ru/uploads/post-115090-0-83587700-1482693901.jpg>
4. Технологические методы защиты окружающей среды от выбросов вредных соединений в энергетике и химическом производстве: Учебное пособие [Текст] / А.В. Ефимов, М.А. Цейтлин, А.Л. Гончаренко и др. // – Харьков: НТУ «ХПИ», 2017. – 217 с.

5. Трегубов Д. Г. Способы снижения сернистости кокса: теория и практика: Обзор [Текст] / Д.Г. Трегубов, Д.В. Мирошниченко // Кокс и химия. – 2005, №6. – С. 22-28.

6. Долгий В. Я., Кривченко А. А., Шамало М. Д. Содержание общей серы в угольных пластах на шахтах Украины [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://ref.online-books.net.ua/major/248/15957/>

7. Черноусов Я. М. Процессы и закономерности углеобразования [Текст] / Я.М. Черноусов // – Киев: Издательское объединение «Вища школа», Головное изд-во, 1978. – 224 с.

8. Влияние коксохимического производства на окружающую среду [Текст] / Зуева Ю. С., Волкова Т. П. (ДонНТУ, Донецк, Украина).

9. Блайда И. А. Бактериальная десульфуризация углей [Текст] / И.А. Блайда, Т.В. Васильева // Мікробіологія і біотехнологія. – 2017, № 3. – С. 6–23.

10. Юровский А. З. Сера каменных углей [Текст] / А.З. Юровский // - М.: Изд-во Академии наук СССР, 1960. – 295 с.

11. Юровский А. З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых [Текст] / А.З. Юровский // – М., 1968. – 214 с.

12. Обессеривание углей. Горная энциклопедия [Текст] / Под редакцией Е. А. Козловского. — М.: Советская энциклопедия, 1984—1991.

13. Саранчук В. И. Физико-химические основы переработки горючих ископаемых [Текст] / В.И. Саранчук, В.В. Ошовский, Г.А. Власов. – Донецк: Східний видавничий дім, 2001. – 304 с.

14. Справочник коксохимика. В 6 томах [Текст] / Под ред. А.К. Шелкова. - М.: Металлургия.-1961.-т.1.с.40-42.

14а. Савчук В. С. Обогащаемость по сере углей Петровского месторождения Старобельской угленосной площади [Текст] / В.С. Савчук, В.Ф. Приходченко, Е.А. Кузьменко // Збірник наук. праць Націо гірничого унів. – 2012, №37. – С. 148-154.

15. Удаление серы из твёрдого топлива [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [https://studbooks.net/986190/ekologiya/udalenie\\_sery\\_tverdogo\\_topliva](https://studbooks.net/986190/ekologiya/udalenie_sery_tverdogo_topliva)

16. Назимко Е. И. Исследования по проблеме удаления серы, содержащейся в углях [Текст] / Е.И. Назимко // Вісті Донецького гірничого інституту. – 2014, №1(34)-2(35). – С. 60-65.

17. Назимко Е. И. Испытание стола концентрационного СКО-5×2 в полевых условиях [Текст] / Е.И. Назимко, С.Л. Букин, А.Н. Корчевский // Збагачення корисних копалин. – Дніпропетровськ. – 2010. – Вип. 40(81). – С. 91-96.

18. Справочник по обогащению углей [Текст] / Под ред И.С. Благова, А.М. Коткина, Н.А Самылина. – М.: Недра, 1974. – 488 с.

19. Гришин И. А. Основные направления совершенствования реагентных режимов флотации углей [Текст] / И.А. Гришин, Ж.С. Князбаев // Науки о Земле. Успехи современного естествознания. – 2015, № 12. – С. 87–90.

20. Флотационная активность нефтяных реагентов для обогащения угольных шламов [Текст] / Р.С. Мин, Н.А. Бессараб, В.И. Басарыгин и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001, № 4. – С. 575–580.

21. Патент РФ 2051754. Центробежная пневматическая флотационная машина [Текст]. D03D1/24. Ячушко Эмерик Панкратьевич. Дата подача заявки 21.04.1992. Дата публикации 10.01.1996.

22. Патент РФ 2332263. Центробежная пневматическая машина для флотации и обессеривания мелкого угля [Текст]. D03D1/24. Ячушко Эмерик Панкратьевич. Дата подача заявки 30.06.2005. Дата публикации 27.08.2008.

23. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: Справочник в 2 ч. [Текст] / – Ч. 1. – М.: Металлургия, 1988. – 758 с.

24. Елишевич А. Т. Обогащение ультратонких углей [Текст] / А.Т. Елишевич, Н.Д. Оглоблин, В.С. Белецкий и др. – Донецк: Донбасс, 1986. – 64 с.

25. Клейн М. С. Технология обогащения углей: Учеб. пособие [Электронный ресурс]: для студентов специальности 130405 «Обогащение

полезных ископаемых» / М.С. Клейн., Т.Е. Вахонина – Электрон. дан. – Кемерово: КузГТУ, 2011.

26. Исследование механизма превращений сульфидных соединений железа в подмосковных углях при их термообработке [Текст] / М.Л. Ободова, Е.М. Тайц, О.К. Ханаева и др. // ХТТ. - 1979, №4. - С. 155-158.

27. Криомагнитная сепарация пылеугольного топлива – путь энергосбережения и улучшения экологических показателей работы ТЭС [Текст] / А.Я. Лаптиенко, В.П. Икономопуло, Н.В. Таранник и др. – К.: Энергетика и электрификация. – 2004, № 5. – С. 49-53.

28. Технологии десульфуризации на ТЭС [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://studopedia.org/4-171089.html>

29. Энергетика и охрана окружающей среды [Текст] / В.И. Бабий, Н.Г. Залогин, Л.И. Кропп и др. - М.: Энергия, 1979. – 352 с.

30. Асланян Г.С. Образование и подготовка кадров в области повышения качества атмосферного воздуха и применения чистых угольных технологий в Центральной Азии: Аналит. обзор [Электронный ресурс]. - Режим доступа: [https://www.unecce.org/fileadmin/DAM/energy/capact/ppp/pdfs/aslanjan\\_rf.pdf](https://www.unecce.org/fileadmin/DAM/energy/capact/ppp/pdfs/aslanjan_rf.pdf).