

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ  
ЗНЕСІРЧУВАННЯ ВУГІЛЛЯ  
СЕРЕДНЬОГО СТУПЕНЯ  
МЕТАМОРФІЗМУ

© 2009 Пиш'єв С.В., к.т.н., Гунька В.М.,  
Шевчук Х.В., к.т.н.,  
Братичак М.М., д.х.н.,  
Присяжний Ю.В.  
(НУ "Львівська політехніка")

*Показано можливість знесірчування високосірчистого середньометаморфізованого вугілля оксидаційним методом внаслідок оброблення його паро-повітряною сумішшю. Знайдено параметри, які дають змогу створити киплячий шар вугілля і не дозволяють йому переходити в пластичний стан та надалі спікатись. Знесірчене вугілля може використовуватись на теплоелектростанціях для виробництва електроенергії.*

*The possibility of a high-sulfur medium-metamorphized coal desulfurization by oxidization method owing to its steam-air mixture treatment has been showed. Parameters allowing to create a fluidized bed of coal and not allowing for it to transform into plastic state and cake further have been found. The desulfurized coal can be used at thermoelectric power stations for electricity production.*

Ключові слова: знесірчування, високосірчисте вугілля, середньометаморфізоване вугілля, киплячий шар, паро-повітряна суміш.

.....  
**З**агально відомо, що на сьогодні вугілля є одним з основних джерел отримання енергії: його середня питома вага у виробництві електроенергії в світі становить близько 40 % [1].

Водночас, використання вугілля ускладнюється через високий вміст у ньому сірки. Хоча середній вміст загальної сірки у вугіллі змінюється у межах 1,0-1,5 % за масою, існує значна кількість покладів з набагато більшою її кількістю (навіть 8-11 %) [2]. Наприклад, в Україні у

більшості родовищ вугілля масовий вміст сірки перевищує 1,5 % [3-9]. Спалювання такого вугілля на теплових електростанціях (ТЕС) спричиняє високотемпературну корозію устаткування та виникнення так званих «кислотних дощів», тому в країнах ЄС за тону викинутого в атмосферу сірчастого ангідриду штраф може сягати 1000 доларів США.

На сьогодні немає ефективної і, водночас, рентабельної технології попереднього знесірчування вугілля. Для зменшення викидів  $\text{SO}_2$  у довкілля на ТЕС використовують вловлювання його з димових газів, або під час процесу спалювання. Такий підхід дозволяє зменшити викиди діоксиду сірки на 90-99 %. З іншого боку всі існуючі процеси вловлювання на ТЕС  $\text{SO}_2$  є збитковими і їх реалізація потребує державних дотацій [10].

Виходячи з вищезгаданих причин та незважаючи на сприятливі гірничо-геологічні умови, більшість розвіданих у світі покладів високосірчастого вугілля віднесена до позабалансових і не видобувається.

На кафедрі «Хімічної технології переробки нафти та газу» Національного університету «Львівська політехніка» розробляється процес знесірчування вугілля оксидативним методом у киплячому шарі, що створюється внаслідок подачі паро-повітряної суміші. Суть процесу полягає в селективному окисненні піритної сірки, що складає основу сірки у високосірчастому вугіллі, до її діоксиду. Окиснюючи селективно  $\text{FeS}_2$ , можна отримати низькосірчисте тверде паливо та газ знесірчування з високим вмістом в них діоксиду сірки, що, у свою чергу, дозволяє ефективно використовувати їх (наприклад, для виробництва зрідженого  $\text{SO}_2$  або сірчаної кислоти).

Оскільки на ТЕС застосовується, зазвичай, кам'яне вугілля з низьким або високим ступенем метаморфізму, то у роботах [9, 11] у якості сировини використовували саме такі зразки.

Кам'яне вугілля середнього ступеня метаморфізму, як правило, застосовується для виробництва коксу. Проте, з певних причин,

до яких можна віднести погану якість вугілля (висока зольність або сірчистість), залягання на великих відстанях від коксових комбінатів тощо, можливим є його використання як джерела енергії на ТЕС.

Загальновідомо, що кам'яне вугілля середнього ступеня метаморфізму здатне переходити в пластичний стан та спікатись у температурному інтервалі 350-550 °С. Розроблювальний ж процес відбувається за температур 350-450 °С. Спікання вугілля може ускладнювати утворення киплячого шару, що, у свою чергу, буде перешкоджати дифузії паро-повітряної суміші в глибину зерен вугілля до частинок піриту.

Тому метою даної роботи було встановлення можливості знесірчування середньометаморфізованого вугілля запропонованим методом, а також визначення, за яких умов можна уникати в ході процесу утворення пластичного стану з подальшим його спіканням.

Для дослідів було відібрано проби середньометаморфізованого кам'яного вугілля марки «Ж» на шахті «Лісова» Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну.

Враховуючи віддаленість місця розташування вугілля від коксових комбінатів та незадовільну якість (у першу чергу, високий вміст сірки) воно використовується як паливо на ТЕС, хоча вугілля марки «Ж» є одним з найкращих видів сировини для виробництва коксу.

Характеристика даного вугілля наведена в табл. 1.

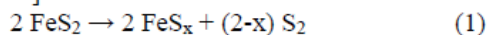
Як видно з табл. 1, дане вугілля є високосірчистим, близько 60 % загальної сірки становить її піритна форма. Аномально високий вміст сульфатної сірки можна пояснити тим, що у місці залягання та зберігання вугілля був доступ повітря.

В попередніх дослідженнях [9, 11] було встановлено, що за 425 °С та лінійної швидкості руху оксиданту на рівні 0,025-0,030 м/с, яка розраховувалася на порожній переріз реактора, для частинок вугілля, розміри яких не перевищували 0,315-0,5 мм,

окиснення піриту не лімітується швидкістю доставки паро-повітряної суміші, тобто проходить у кінетичній області.

Вибір температури пов'язаний з тим, що при 425 °С починає відбуватися інтенсифікація процесу знесірчування,

оскільки саме при 425 °С та вище окиснення піриту проходить через стадію його дисоціації на піротит та сірку відповідно до схеми (1) [6, 7, 11]:

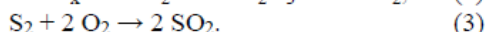
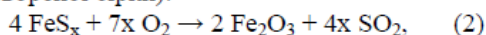


Таблиця 1

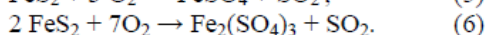
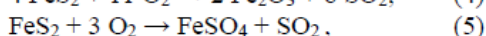
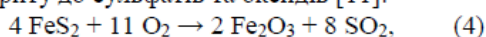
Характеристика вугілля марки «Ж» ш. «Лісова» Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну

Фракція, мм	Масовий вміст вологи, %	Зольність, %	Вихід легких речовин, %	Масовий вміст сірки, %			
				Загальної, $S_t^a$	Загальної, $S_t^a$	Загальної, $S_t^a$	Загальної, $S_t^a$
0,1-0,25	1,61	21,08	27,49	6,98	4,02	0,51	2,75

Утворений при цьому піротит є порівняно високореакційноздатною сполукою, тому швидко окиснюється до оксидів заліза (паралельно також проходить окиснення утвореної сірки):



При температурах, нижчих від 425 °С, відбувалося, в основному, «пряме» окиснення піриту до сульфатів та оксидів [11]:



Зміна хімізму процесу, тобто його перехід від «прямого» до окиснення через стадію дисоціації згідно рівняння (1), призводить до зменшення енергії активації у 1,5-4,0 рази [11].

Тому метою даної роботи було встановити за яких умов при 425 °С протягом 30 хв. (10-30 хв. – оптимальні межі тривалості проведення знесірчування, встановлені для зразків високо- та низькометаморфізованого вугілля [9, 11]) вдається створювати киплячий шар, який дозволяє забезпечувати достатній тепло- і масообмін між реагуючими речовинами і, відповідно, високий ступінь знесірчування.

Загальновідомо, що інтенсивність киплячого шару визначається лінійною швидкістю газоподібного реагенту (у даному випадку – оксиданту – паро-повітряної

суміші). Цей же параметр визначає інтенсивність доставки оксиданту до зерен піриту та загальну швидкість процесу, якщо він перебігає у дифузійній області. Тому попередньо на основі [12] було проведено розрахунки мінімальних лінійних швидкостей паро-повітряних сумішей, які забезпечують створення киплячого шару –  $W_{кр}$ , максимальних швидкостей, за яких будуть виноситися частинки вугілля фракції 0,1-0,25 мм –  $W_{вин}$  (0,1-0,25 мм – оптимальні розміри частинок вугілля для їх подальшого спалювання на ТЕС). Такі розрахунки дозволяють встановити допустимі межі змін лінійних швидкостей руху оксиданту. При розрахунках визначали дійсні лінійні швидкості руху паро-повітряної суміші, а надалі їх приводили до нормальних умов та порожнього перерізу реактора.

Дійсну критичну лінійну швидкість руху паро-повітряної суміші можна розрахувати, з наступного рівняння:

$$W_{кр}^A = (Re_{кр} \cdot d_{екв} \cdot \rho_{пмс}) / \mu_c, \quad (7)$$

де  $Re_{кр}$  – критерій Рейнолдса;

$d_{екв}$  – еквівалентний діаметр частинок вугілля, м;

$\rho_{пмс}$  – густина паро-повітряної суміші при температурі процесу,  $\text{кг/м}^3$ ;

$\mu_c$  – динамічний коефіцієнт в'язкості середовища, Па·с.

Критерій Рейнольдса для знаходження критичної лінійної швидкості паро-повітряної суміші:

$$Re_{кр} = \frac{Ar}{1400 + 5,22 \cdot \sqrt{Ar}}, \quad (8)$$

де  $Ar$  – критерій Арнольда.

Дійсна лінійна швидкість виносу частинок вугілля з киплячого шару:

$$W_{вин}^A = (Re_{вин} \cdot \mu_c) / d_{екв} \cdot \rho_{пмс}, \quad (9)$$

Критерій Рейнольдса для знаходження швидкості виносу частинок вугілля з киплячого шару:

$$Re_{вин} = \frac{Ar}{18 + 0,61 \cdot \sqrt{Ar}}, \quad (10)$$

Критерій Арнольда:

$$Ar = (d_{екв}^3 \cdot \rho_{ув} \cdot \rho_{пмс} \cdot g) / \mu_c^2, \quad (11)$$

де  $\rho_{ув}$  – уявна густина вугілля,  $кг/м^3$ ;

$g$  – прискорення вільного падіння,  $9,81 м/с^2$ .

Насипна густина вихідного вугілля була визначена експериментально і становила  $737 кг/м^3$ .

Уявна густина вугілля:

$$\rho_{ув} = \rho_{нас} / (1 - \epsilon_0), \quad (12)$$

де  $\epsilon_0=0,4$  – порізність нерухомого шару вугілля.

Тоді уявна густина вугілля при порізності  $0,4$  становить  $1032 кг/м^3$ .

Густина паро-повітряної суміші, що складається на  $70\%$  з повітря і на  $30\%$  з води (за масою), при температурі  $425\text{ }^\circ\text{C}$  становить  $0,506 кг/м^3$ .

Еквівалентний діаметр частинок вугілля розраховувався як середньоарифметичне значення найменших та найбільших частинок фракції  $0,1-0,25$  мм:

$$d_{екв} = (0,1 + 0,25) / 2 = 0,175 \text{ мм} = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ м}$$

Динамічний коефіцієнт в'язкості паро-повітряної суміші при  $425\text{ }^\circ\text{C}$  становить  $3,1 \cdot 10^{-5}$  Па·с [13].

Відповідно до рівнянь (11), (8) і (7) було встановлено, що  $Ar = 28,57$ ;  $Re_{кр}=0,02$ ;  $W_{кр}^A = 0,057$  м/с.

Аналогічно з рівнянь (10) і (9) було знайдено, що  $Re_{вин} = 1,344$  і  $W_{вин}^A = 0,47$  м/с.

Перерахунок знайдених дійсних лінійних швидкостей на швидкості, приведені до порожнього перерізу реактора та нормальних умов, здійснювали відповідно до формули (13):

$$W = W^A \cdot \epsilon \cdot 273 / (273 + t). \quad (13)$$

Підрахунок дозволив отримати такі результати:

При  $\epsilon_0 = 0,4$   $W_{кр} = 0,01$  м/с; при  $\epsilon = 1$   $W_{вин} = 0,18$  м/с.

Отже розрахунок швидкостей руху оксиданту показав, що вони можуть змінюватися у межах  $0,01-0,18$  м/с.

Знесірчування вугілля проводилося в ізотермічному реакторі, близькому до реактора ідеального перемішування. Методика проведення експерименту детально описана у [9, 11]. Аналіз вихідного та знесірченого вугілля проводився відповідно до [14-18].

Результати досліджень впливу лінійної швидкості руху оксиданту наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Вплив лінійної швидкості руху оксиданту та тривалості процесу на ступінь вилучення загальної сірки

Лінійна швидкість руху, м/с	Тривалість процесу, хв.	Ступінь вилучення сірки, % (за масою)	Примітки
0,025	15	43,55	спікається
0,037	15	45,13	частково спікається
0,062	10	48,14	не спікається
0,062	15	50,86	не спікається
0,062	30	78,08	не спікається

Отримані дані показують, що при швидкостях руху оксиданту на рівні 0,062 м/с та більше (у розрахунку на порожній переріз реактора) не проходить спікання вугілля протягом 10-30 хв.

У попередніх дослідженнях, які проводилися з високо- та низькометаморфізованим вугіллям [9, 11], у більшості випадків максимальний ступінь вилучення досягався при тривалості 10-20 хв., а при тривалості процесу понад 30 хв. як правило значно інтенсифікувалося вигорання вугільної матриці вугілля. Як видно з даних, наведених у табл. 2, при 30 хв. досягається у 1,5 разів більший ступінь вилучення сірки, ніж при 15 хв. Пояснюється це, очевидно, тим, що на

перших стадіях проведення знесірчування вугілля, здатного утворювати пластичний стан, доступ до зерен піриту блокується рідкими продуктами деструкції органічної маси.

З табл. 2 також видно, що при швидкості 0,037 м/с досягається приблизно такий самий ступінь вилучення сірки, як і при 0,062 м/с. Для того, щоб встановити, чи перешкоджає проведенню процесу часткове спікання вугілля при лінійній швидкості руху оксиданту 0,037 м/с, було проведено знесірчування вихідного вугілля при різних температурах. Результати експериментів наведено у табл. 3.

Таблиця 3

**Вплив температури на ступінь вилучення сірки**

Температура, °С	Лінійна швидкість руху оксиданту, м/с	Ступінь вилучення сірки, % (за масою)	Примітки
350	0,037	33,24	Не спікається
400	0,037	55,16	Не спікається
425	0,037	45,13	Частково спікається

Як видно з отриманих результатів (див. табл. 3) при 425 °С ступінь вилучення сірки є меншою, аніж при 400 °С. Така тенденція вказує на те, що при підвищенні температури від 400 до 425 °С починає утворюватися пластична маса, що у подальшому призводить до часткового спікання зразків вугілля. Це, у свою чергу, спричинює блокування доступу паро-повітряної суміші до зерен піриту.

Технічний аналіз зразків вугілля, отриманих у ході знесірчування при 425 °С та

лінійній швидкості руху оксиданту на рівні 0,062 м/с (див. табл. 4), показав, що у ході процесу вдається вилучати до 78 % сірки (ступінь вилучення піритної сірки становить близько 80 %). При цьому різко зменшується вихід летких продуктів, тому знесірчене вугілля у подальшому не можна буде використувати як самостійну сировину для виробництва коксу.

Таблиця 4

**Характеристика знесірченого вугілля марки "Ж" ш. "Лісова" Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну**

Фракція, мм	Масовий вміст вологи, %	Зольність, %	Вихід летких речовин, %	Масовий вміст сірки, %			
				Загальної, $S_t^a$	Піритної, $S_p^a$	Органічної, $S_o^a$	Сульфатної, $S_{sq}^a$
0,1-0,25	2,8	27,98	9,71	1,53	0,81	0,17	0,55

Отже, проведені дослідження показали принципову можливість знесірчування з допомогою паро-повітряної суміші вугілля середнього ступеня метаморфізму. Для нівелювання шкідливої дії на процес утворення пластичного стану з подальшим спіканням десульфуризацію необхідно проводити при лінійних швидкостях руху оксиданту близько 0,060 м/с, які приблизно у 2 рази перевищують рекомендовані мінімальні швидкості при знесірчуванні вугілля, нездатного спікатися (0,025-0,030 м/с). Знесірчене вугілля має масовий вміст загальної сірки 1,53 % і може вважатися низькосірчистим.

#### Бібліографічний список

1. <http://www.db.hiss.gov.ua/docs/energy/147/index1.htm>
2. *Jasienko S. Chemia i fizyka węgla.* – Wrocław, 1995. – 407 с.
3. *Братичак М.М., Пиш'єв С.В., Рудке-вич М.І.* Хімія та технологія переробки вугілля. – Львів: Бескид Біт, 2006. – 272 с.
4. *Юровский А.З.* Сера каменных углей. – Москва: Издательство АН СССР, 1960. – 236 с.
5. *Справочник по обогатимости каменных углей и антрацитов действующих шахт Украины.* – Харьков, 2004. – 395 с.
6. *S.V. Pysh'yev, V.I. Gayvanovych, A. Pattek-Janczyk, J. Stanek.* Oxidative desulfurization of sulphur-rich coal // *Fuel.* – 2004. – № 83. – P. 1117-1122.
7. *S. Pysh'yev, K. Shevchuk, L. Smielarz et al.* Effect of water-vapor content on the oxidative desulfurization of sulfur-rich coal // *Energy&Fuel.* – 2007. – Vol. 21. – P. 216-221.
8. *Пиш'єв С.В., Шевчук Х.В., Братичак М.М.* Вплив витрати та складу оксиданту на процес знесірчування високометаморфінізованого вугілля // *Углехимический журнал.* – 2008. – № 1-2. – С. 10-15.
9. *Пиш'єв С.В.* Оксидаційна десульфуризація високосіркового низькомета-морфізованого вугілля: автореф. дис. на здобуття ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих та змащувальних матеріалів». – Львів, 1999. – 149 с.
10. *Базаянц Г.В.* Прогноз технико-экономических показателей десульфурационных установок угольных котлов Украины // *Энергетика и электрификация.* – 1999. – № 2. – С. 48-50.
11. *Шевчук Х.В.* Оксидаційне знесірчування високометаморфінізованого енергетичного вугілля: автореф. дис. на здобуття ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих та змащувальних матеріалів». – Львів, 2009. – 152 с.
12. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. 9-е изд.. – М.: Химия, 1973. – 754 с.
13. *Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессы и аппараты химической технологии. – М.: Госхимиздат, 1959. – 573 с.
14. *Топливо твердое. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре (ISO 351-96): ГОСТ 2059-75.* – [Чинний від 2001-12-01]. – М.: Издательство стандартов, 2002. – 15 с.
15. *Топливо твердое минеральное. Определение форм серы (ISO 157-96): ГОСТ 30404-2000.* – [Чинний від 2002-04-01]. – К.: Госстандарт Украины, 2001. – 14 с.
16. *Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности (ISO 1171-97): ГОСТ 11022-95.* – [Чинний від 1997-01-01]. – К.: Госстандарт Украины, 2003. – 16 с.
17. *Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги: ГОСТ 11014-2001* – [Чинний від 2003-01-01]. – М.: Госстандарт России, 2003. – 7 с.
18. *Топливо твердое. Метод определения выхода летучих веществ (ISO 562-98): ГОСТ 6382-2001.* – [Чинний від 2003-01-01]. – М.: Издательство стандартов, 2003 – 12с.

Рукопис поступив у редакцію 21.09.2009