

**ЗАСТОСУВАННЯ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ
ОКСИДАЦІЙНОГО ЗНЕСІРЧУВАННЯ
ВУГІЛЛЯ, ЩО ВИКОРИСТОВУЄТЬСЯ В
ЕНЕРГЕТИЦІ**

© 2012 Пиш'єв С.В., к.т.н.,
Гунька В.М., Присяжний Ю.В.
(НУ "Львівська політехніка")

Наведено матеріальні баланси знесірчування різних марок кам'яного і бурого вугілля. Показано можливі напрямки застосування побічних продуктів, що утворюються під час знесірчування енергетичного вугілля внаслідок оброблення його паро-повітряною сумішшю.

The material balances of desulfurization of different grades of bituminous and brown coals are given. Some ways of application of by-product of oxidative desulfurization of energetic coal after it's treatment by vapor-air mixture are shown.

Ключевые слова: сірка, кам'яне вугілля, буре вугілля, діоксид сірки, сірководень.

Вступ

Напрямок використання вугілля, в основному, залежить від ступеню його метаморфізму. Енергетичним, тобто таким, що застосовується на теплових електростанціях (ТЕС), можна вважати буре вугілля та кам'яне з надто низьким і надто високим ступенями метаморфізму. Кам'яне вугілля середнього ступеня метаморфізму, як правило, застосовується у виробництві коксу, хоча можливим є його використання, як палива для виробництва енергії на ТЕС (наприклад, якщо воно має високі зольність або вміст сірки).

Аналіз наявних даних [1] показує, що значну частину вітчизняних покладів вугілля можна віднести до сірчистого і високосірчистого, оскільки масовий вміст сірки в ньому перевищує 1,5 %. Зрозуміло, що застосування (спалювання) такого вугілля на ТЕС призводить до забруднення доквілля сполуками сірки (в основному, її діоксидом). Існуючі промислові методи, спрямовані на зменшення забруднення доквілля діоксидом сірки при спаленні вугілля дають змогу суттєво знизити вміст сірчистих сполук у вихідних димових газах (повнота видалення до 99 %). Проте вони вимагають значних капітальних затрат на переобладнання ТЕС і не в повній мірі вирішують проблему утилізації сірки через невеликий попит на її сполуки, що утворюються в результаті очищення.

Одним із варіантів зменшення викидів сірчистих сполук у доквілля при спалюванні високосірчистого вугілля є його попереднє знесірчування оксидативним методом [2-5], суть якого полягає в селективному перетворенні піритної сірки паро-повітряною сумішшю при температурах 425-450 °С. З технологічної точки зору процес можна представити, як першу низькотемпературну стадію спалювання вугілля з одержанням газів, що мають (порівно з ТЕС) високій вміст сірчистих сполук.

Дослідження, які були проведені, показали, що в ході процесу отримуються наступні продукти: цільовий – знесірчене вугілля; побічні – гази знесірчування та смола розкладу органічної частини. Кількість і якість отриманих продуктів залежать від умов процесу та

характеристик сировини (ступеня метаморфізму і вмісту сірки).

Метою даної роботи було визначення можливих шляхів застосування побічних продуктів окисаційного знесірчування вугілля, що використовується в енергетиці.

Експериментальна частина

Для здійснення процесу в оптимальних умовах використовували наступні зразки вугілля: буре (Б), відібране на Морозівському родовищі Дніпровського бурого-вугільного басейну; кам'яне марки довгополум'яне (Д), відібране на шахті "Бужанська" Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну; жирне (Ж), відібране на шахті "Лісова" Львівсько-Волинського кам'яновугільного

басейну; пісне (П), відібране на шахті "Східна" Донецького кам'яно-вугільного басейну; рядове (Р), відібране на Добротвірській ТЕС. Зразки подрібнювали і розсівали на фракції за крупністю зерна вугілля. Основні дослідження проводили з використанням фракції 0,1-0,25 мм, оскільки вона є близькою до оптимальної для спалювання на ТЕС. З рядового вугілля відсіювали фракцію менше від 0,5 мм. Всі проби піддавали технічному аналізу, а також визначенню вмісту різних форм сірки: органічної (S_o^d), піритної (S_p^d) і сульфатної ($S_{SO_4}^d$). Результати аналізів вихідних фракцій вугілля наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика вихідних зразків вугілля

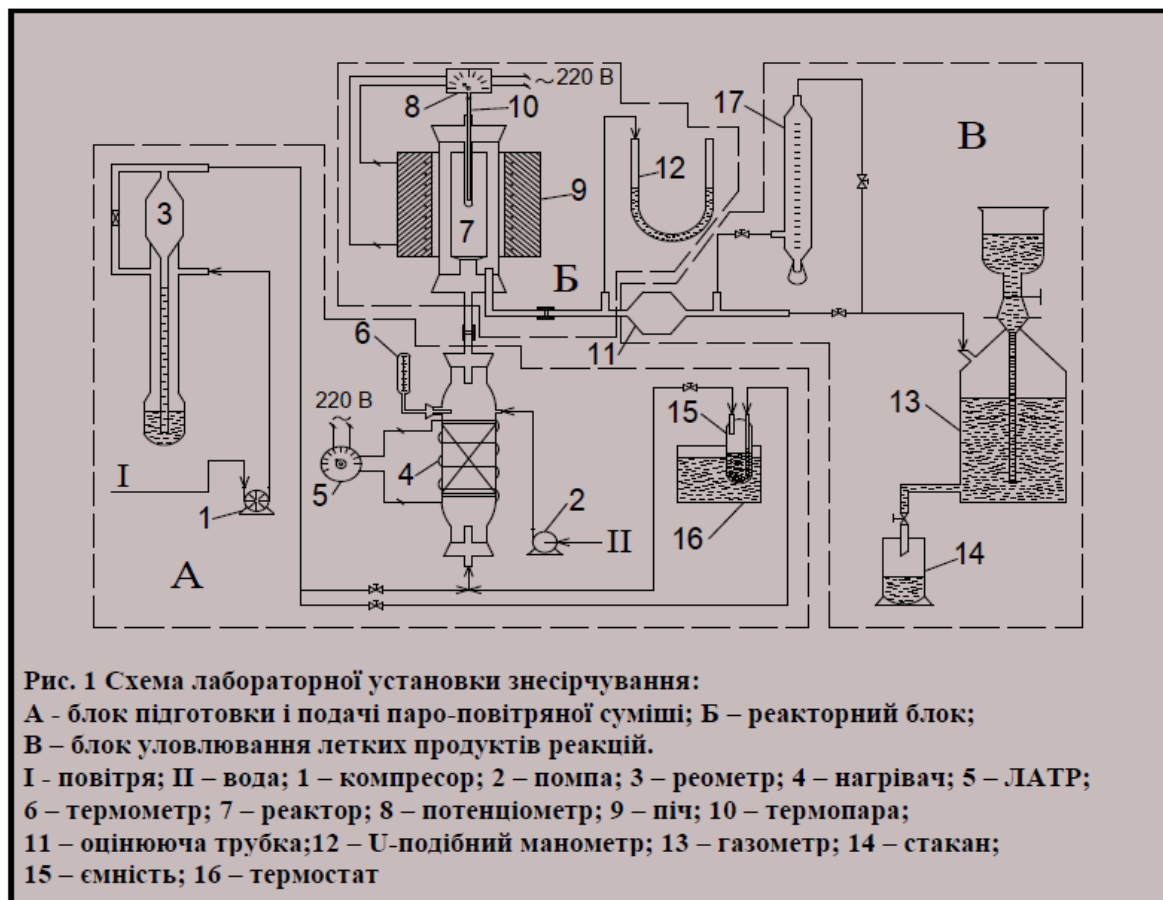
Зразки вугілля (позначення)	Клас крупності, мм	Масовий вміст вологи, W^a , %	Зольність, A^d , %	Вихід Летких речовин, V^{daf} , %	Масовий вміст сірки, %			
					S_t^d	S_p^d	S_o^d	$S_{SO_4}^d$
Буре (Б)	0,1-0,25	13,96*	9,42	63,78	4,28	2,10	2,07	0,11
Довгополум'яне (Д)	0,1-0,25	4,85	11,36	37,67	3,98	2,34	0,54	1,10
Жирне (Ж)	0,1-0,25	1,87	21,97	36,71	6,97	4,50	1,17	1,30
Пісне (П)	0,1-0,25	1,00	43,10	16,53	4,48	3,81	0,55	0,13
Рядове (Р)	<0,5	2,83	24,42	35,80	1,92	1,52	0,3	0,10

* На вологу беззолну масу (W^{af}).

Для експериментів використовували лабораторну установку, основу якої складає реактор ідеального перемішування (у псевдокиплячому шарі), що працював у режимі, близькому до ізотермічного. Установка складається з трьох основних блоків (рис. 1): підготовки і подачі паро-повітряної суміші (А), реакторного (Б) та вловлювання летких продуктів реакції (В). Детальний опис

лабораторної установки знесірчування поданий у роботі [6].

Для аналізу газів знесірчування використовували проявну газо-адсорбційну хроматографію. Дослідження виконували на хроматографах марок "ЛХМ" і "Цвет". Чутливими елементами хроматографів були детектори за теплопровідністю.



Результати досліджень та їх обговорення

На основі отриманих в оптимальних умовах даних складено матеріальні баланси процесу знесірчування бурого і різних марок кам'яного вугілля (табл. 2).

Як видно з табл. 2, у ході процесів десульфуризації різних марок вугілля одержано газів, кількість яких від вихідної сировини (рахуючи лише на масу вугілля) може змінюватися від 18 до 169 %. Склад одержаних газів подано у табл. 3.

З результатів, наведених у табл. 3, видно, що сірка кам'яного вугілля перетворюється головним чином у діоксид сірки, бурого – у сірководень. При цьому об'ємний вміст діоксиду сірки у газах знесірчування кам'яного вугілля змінюється у межах 2,6-

7,0 %. Аналіз літератури [7] показує, що за такого вмісту в газах SO_2 найбільш раціональним для вилучення (концентрування) діоксиду сірки є циклічний аміачний метод. Під час процесу утворюються сульфід і бісульфіт амонію (відповідно $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ і NH_4HSO_3). Відпрацьовану поглинальну речовину обробляють розчинами сірчаної, азотної або фосфорної кислоти і водяною парою. Аміак зв'язується у відповідні солі, а SO_2 , що виділяється при цьому, після конденсації водяних парів і осушування спрямовують на компримування. Слід зауважити, що даний метод є непридатним для очищення димових газів ТЕС, оскільки об'ємний вміст у них SO_2 , як правило, не перевищує 0,1-0,3 %. [8].

Таблиця 2

Матеріальний баланс процесу оксидційного знесірчування бурого і різних марок кам'яного вугілля

Стаття	Частка від маси сировини, %					
	буре вугілля, об'ємний вміст водяної пари в оксиданті, %		кам'яне вугілля			
	4,5	50	Д	Ж	П	Р
Взято:						
1. Вугілля	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
в т. ч. сірка	3,73	3,73	3,79	6,86	4,44	1,87
2. Паро-повітряна суміш	12,71	10,48	54,50	264,33	89,55	37,26
в т. ч. кисень	2,86	1,50	5,86	37,16	17,17	3,52
водяна пара	0,36	4,02	29,2	103,82	15,37	22,05
Всього:	112,71	110,48	154,5	364,33	189,55	137,26
Одержано:						
1. Знесірчене вугілля	55,41	61,06	84,64	80,42	90,91	83,02
в т. ч. сірка	1,64	1,73	1,15	1,62	1,01	0,49
2. Смола розкладу	18,85	20,65	7,26	11,02	1,66	11,80
в т. ч. сірка	0,35	0,39	0,15	0,22	0,03	0,24
3. Гази знесірчування	19,52	12,38	29,95	168,79	79,66	17,93
4. Конденсат і втрати	18,93	16,40	32,64	104,11	17,32	24,51
Всього:	112,71	110,48	154,5	364,33	189,55	137,26

Рідкий діоксид сірки можна також отримувати з газів, що містять 6-7 % за об'ємом SO_2 , внаслідок їх ступінчастого стиснення до 1,96 МПа. На перших ступенях конденсується водяна пара, яку виводять із системи, а потім конденсується діоксид сірки.

Концентрований газоподібний і рідкий діоксид сірки широко застосовують у промисловості для одержання сірчаної кислоти, сульфідів, миючих засобів, у холодильній техніці, легкій, харчовій та інших галузях народного господарства [8].

Сірководень, що отримують при знесірчуванні бурого вугілля, можна також концентрувати відомими хемосорбційними або абсорбційними методами [8-10].

Концентрований H_2S , зазвичай, застосовується для виробництва сірчаної кислоти або сірки за прямим методом Клауса [8, 11]. Проте при об'ємному вмісті сірководню у газах на рівні 5 % і більше його доцільно безпосередньо переробляти у сірку. Для цього можна застосовувати процес прямого окиснення на каталізаторах (при вмісті сірководню 5-10 %) або методом Клауса з розділенням потоку сировини чи з її попереднім підігріванням (при вмісті H_2S 10-40 %) [11]. Окрім того є ряд окислювальних рідкофазних методів, що також дають змогу одержувати сірку з сірководеньвмісних газів [8-10].

Таблиця 3

Склад газів знесірчування різних марок вугілля

Компонент	Об'ємний вміст у газі знесірчування, %					
	буре вугілля, об'ємний вміст водяної пари в оксиданті, %		буре вугілля, об'ємний вміст водяної пари в оксиданті, %			
	4,5	50	Д	Ж	П	Р
SO ₂	0	0	6,96	2,58	3,80	5,60
H ₂ S	8,01	12,49	0,32	0,05	0	0,34
H ₂	0,79	1,34	0,21	0	0	0,29
CH ₄	2,68	3,28	2,70	1,48	0,51	3,83
C ₂ H ₄	0,68	0,98	0,36	0,21	0,12	0,40
C ₂ H ₆	0,93	1,56	1,05	0,43	0,14	1,56
C ₃	1,23	1,97	0,60	0,18	0,16	0,56
CO	5,51	6,45	3,25	1,81	1,09	3,77
CO ₂	23,54	24,99	8,13	9,84	5,07	9,44
O ₂	1,23	0,65	3,09	3,89	11,02	1,69
N ₂	54,76	45,76	72,49	78,64	77,18	71,69
Ar	0,64	0,53	0,85	0,89	0,91	0,84

Спираючись на дані табл. 2, можна стверджувати, що під час оксидаційного знесірчування вугілля внаслідок термічного розкладання органічної частини утворюються леткі органічні продукти, які виносяться з реактора газами знесірчування та при охолодженні конденсуються, утворюючи

густу пастоподібну або тверду речовину темно-коричневого або чорного кольору (смола розкладу). Кількість цієї смоли залежить від ступеня метаморфізму сировини та чинників процесу. В оптимальних умовах вихід смоли розкладу коливався у межах 1,7-18,9 % за масою (див. табл. 2).

Таблиця 4

Характеристика будівельних бітумів

Показник	Бітум марки БН-70/30*	Бітум + смола розкладу кам'яного вугілля	Вимоги до бітуму марки БН-70/30 [12]
Глибина проникнення голки при 25 °С, 0,1 мм	23	28	21-40
Температура розм'якшення, °С	72	71	70-80
Розтяжність (дуктильність) при 25 °С, м · 0,1 (см)	3	4	≥ 3
Зчеплення зі склом, %	79,5	86,5	-

* Бітум отримано на установці з виробництва окиснених бітумів АТ "НПК-Галичина", м. Дрогобич.

Враховуючи схожість за деякими ознаками смоли розкладу кам'яного вугілля з товарними нафтовими бітумами, досліджували можливість використання такої смоли в якості компонентів цих бітумів. Для цього застосовували товарний бітум марки БН-70/30, до якого додавали смолу у кількості 10 % від маси кінцевої суміші. Характеристика суміші надана у табл. 4.

Даними дослідженнями встановлено, що додавання смоли кам'яного вугілля покращує

адгезійні властивості та дуктильність бітуму, незначно змінюючи при цьому показники температури розм'якшення і пенетрації. Покращення адгезійних та пластичних властивостей (відповідно збільшення показника зчеплення зі склом та зростання дуктильності) пояснюється, вірогідно, наявністю у смолі, отриманій під час знесірчування кам'яного вугілля, поверхнево-активних речовин, які містять сірко- та кисневмісні функціональні групи.

Таблиця 5

Характеристика смоли розкладу бурого вугілля

Показник	Значення	
	смола розкладу бурого вугілля	вимоги до паливного мазуту марки "100" [13]
Кінематична в'язкість, сСт:		
при 50 °С	44,19	–
при 80 °С	12,38	118,0
при 100 °С	7,09	–
В'язкість умовна		
при 50 °С, ВУ ₅₀	5,88	–
при 80 °С, ВУ ₈₀	2,06	≤ 16,0
при 100 °С, ВУ ₁₀₀	1,57	–
Масова доля, %		
сірки	1,95	≤ 2,0
води	0,70	≤ 1,0
механічних домішок	0,84	≤ 1,0
Коксівність, %	5,47	–
Зольність, %	0,08	≤ 0,14
Температура, °С:		
застигання	42	≤ 42
спалаху у відкритому тиглі	114	≥ 110
Густина при 20 °С, кг/м ³	934	–
Масовий вміст водорозчинних кислот і лугів, %	0,02	–

Смола, що утворюється при знесірчуванні бурого вугілля, за деякими ознаками подібна

до компонентів котельних палив, тому дослідження її якості проводилися з огляду на

перспективу саме такого застосування. Перед аналізом від смоли відфільтрували частинки вугілля, що виносилися з зони реакції леткими продуктами. У табл. 5 подано характеристику смоли розкладу бурого вугілля у порівнянні з вимогами до паливного мазуту марки "100".

З табл. 5 видно, що досліджувана буровугільна смола за більшістю показників відповідає вимогам, які висуваються до паливного мазуту марки "100". Це вказує на можливість її використання, як компоненту котельних палив.

Висновки

1. При здійсненні процесів знесірчування бурого та кам'яного вугілля шляхом оброблення паро-повітряною сумішшю окрім основного продукту утворюються газні знесірчування та смола деструкції органічної частини.

2. При знесірчуванні кам'яного вугілля практично вся вилучена сірка перетворюється у SO_2 , об'ємний вміст якого у газах змінюється від 2,6 до 7,0 %, що дозволяє стверджувати про можливість концентрування цього компоненту відомими промисловими методами.

3. Сірка з бурого вугілля вилучається у вигляді H_2S . Оскільки об'ємний вміст сірководню у газах знесірчування становить не менше 8 %, то їх можна переробляти з одержанням товарної сірки.

4. Смола, що утворюється при знесірчуванні кам'яного вугілля, доцільно використовувати як компонент будівельних бітумів; смола бурого вугілля – як компонент паливного мазуту.

Бібліографічний список

1. Долгий В.Я. Кадастр угольных шахто-пластов, предусмотренных к обработке шахтами и разрезами Госуглепрома Украины с характеристикой горно-геологических, горнотехнических условий и показателей качества углей / В.Я.Долгий, Н.Э.Капланец,

П.П.Шведик, М.Д.Шамало, В.А.Долая, Л.А.Лісникова. – Донецьк: ДонУгИ, 2001. – 125 с.

2. Hayvanovych V. Desulfurization of Low-Rank Coal with High Sulfur Content is the First Stage of Coal Burning at Heat Electric Station / V.Hayvanovych, S.Pysh'yev // Energy&Fuels. – 2003. – Vol. 17. (5). – P. 1186-1190.

3. Pysh'yev S.V. Oxidative desulphurization sulphur-rich coal / S.V.Pysh'yev, V.I.Gayvanovych, A.Pattek-Janczyk, J.Stanek // Fuel. – 2004. – Vol. 83. – P. 1117-1122.

4. Пиш'ев С.В. Влияние впитываемости оксиданта на процесс знесірчування високо-метаморфінізованого вугілля / С.В.Пиш'ев, Х.В.Шевчук, М.М.Братичак // Углехимический журнал. – 2008. – №1-1., ст. 10-15.

5. Pysh'yev S. Kinetic regularities of high-sulphuric brown coal oxidative desulphurization / S.Pysh'yev, V.Gunka, M.Bratychak, Y.Grytsenko // Chemistry & chemical technology. – 2011. – Vol. 5, № 1. – P. 107-113.

6. Пиш'ев С.В. Лабораторна установка знесірчування вугілля оксидативним методом / С.В.Пиш'ев, В.І.Гайванович // Вісник Державного університету "Львівська політехніка" – 1996. – № 298. – С. 96.

7. Розенкноп З.П. Извлечение двуокиси серы из газов / З.П.Розенкноп. – М.: ГХИ, 1952. – 192 с.

8. Яворський В.Т. Технологія сірки і сульфатної кислоти / В.Т.Яворський. – Львів: Львівська політехніка, 2010. – 404 с.

9. Братичак М.М. Хімія та технологія переробки вугілля / М.М.Братичак, С.В.Пиш'ев, М.І.Рудкевич. – Львів: Бескид Біт, 2006. – 272 с.

10. Гребенюк А.Ф. Улавливание химических продуктов коксования. Ч. 1 / А.Ф.Гребенюк, В.И.Коробчанский, Г.А.Власов, С.И.Кауфман. – Донецк: Восточный издательский дом, 2002. – 228 с.

11. Грунвальд В.Р. Технологія газової сери / В.Р.Грунвальд. – М.: Химия, 1992. – 272 с.

12. ДСТУ 4148-2003. Бітуми нафтові будівельні. Технічні умови. – [Чинний від 2001-01-01]. – М.: Издательство стандартов, 2005. – 7 с.
01.01.2004]. – 12 с.

13. ГОСТ 10585-99: 1999. Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия. –

Рукопис надійшов до редакції 14.01.2012

