

**ПЕРЕТВОРЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ ЧАСТИНИ
БУРОГО ВУГІЛЛЯ В ПРОЦЕСІ ЙОГО
ОКСИДАЦІЙНОГО ЗНЕСІРЧУВАННЯ.**

Повідомлення 2. Дериватографічні дослідження

**CONVERSION OF ORGANIC BROWN COAL
DURING HIS OKSYDATSIYNOHO
DESULPHURISATION.**

Message 2. Deryvatohrafichni study

© 2013 Пиш'єв С.В., к.т.н.,
Гуцька В.М., к.т.н.,
Кочубей В.В., к.х.н.,
Присяжний Ю.В., Швед М.Є.
(НУ "Львівська політехніка")

Pysh'ev S.V., PhD in Technical Sciences,
Gun'ka V.M., PhD in Technical Sciences,
Kochubey V.V., PhD in Chemical Sciences,
Prisyazhny Yu.V., Shved M.E.
(NU "Lviv Polytechnic")

Для підтвердження глибоких перетворень органічної маси бурого вугілля, які відбуваються в ході процесу його оксидативного знесірчування, здійснено дериватографічний аналіз зразків вихідного і знесірченого вугілля у потоці повітря та аргону. Визначено теплоту згоряння вугілля до та після процесу знесірчування.

The derivatographic analysis has been made to confirm deep conversion of brown coal organic mass that take place during its oxidative desulfurization. The derivatographic analysis of source coal and desulfurized samples are in stream of air and argon. The coal combustion heat before and after desulfurization has been determined.

Ключевые слова: знесірчування, пірит, буре вугілля, сірководень, дериватографія.

Keywords: desulfurization, pyrite, brown coal, hydrogen sulfide, derivatography.

Вступ

На сьогодні основним забруднювачем атмосфери є оксид сірки IV (ОС). Значна його частина утворюється при спалюванні вугілля, яке є базовою сировиною теплових електростанцій і централей (ТЕС і ТЕЦ): на стаціонарні джерела з виробництва енергії і тепла припадає 68,6-70,2 % у світі і 73-79 % в Україні всіх викидів SO₂ у довкілля. Пов'язане це з тим, що існує велика кількість басейнів вугілля з сірчистістю більше, ніж 1,0-1,5 % за масою. Наприклад, у Донецькому басейні кількість вугілля з масовим вмістом сірки понад 2,5 % становить більше, ніж 70 %, а у Львівсько-Волинському і у Дніпровському басейнах практично все вугілля відноситься до сірчистого і високосірчистого [1].

У сучасній промисловості не існує ефективної технології знесірчування вугілля перед його використанням. Тому нами розробляються основи технології оксидативного знесірчування різних видів вугілля. Суть процесу полягає в селективному перетворенні піритної сірки (яка складає основу сірки у високосірчистому вугіллі), з одержанням газів, що характеризуються відносно високою концентрацією сірковмісних компонентів. У роботі [2] показано, що при знесірчуванні бурого вугілля піритна сірка перетворюється у сірководень. Це відбувається внаслідок взаємодії FeS₂ з органічною частиною та продуктами її термодеструкції і газифікації, що зумовлено високою реакційною здатністю органічної матриці бурого вугілля та її перетвореннями внаслідок дії температури та оксиданту [1, 3].

Тому метою даної роботи було вивчення характеру змін, які відбуваються з органічною частиною бурого вугілля внаслідок дії на нього пароповітряної суміші при 350-450 °С.

Експериментальна частина

Для досліджень було відібрано пробу бурого вугілля на Морозівському родовищі Дніпровського буровугільного басейну з масовим вмістом загальної сірки S_t^d = 4,28 %, піритної S_p^d = 2,10 %. Технічна характеристика вихідної сировини надана у роботі [3].

Експериментальні дослідження проводили на лабораторній установці, основу якої складав реактор ідеального перемішування (з киплячим шаром), що працював у режимі, близькому до ізотермічного. Детальний опис лабораторної установки надано у роботі [4].

Термоліз вихідного і знесірченого бурого вугілля проводили на дериватографі Q - 1500 D системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely в динамічному режимі зі швидкістю нагріву 10 °С/хв, у середовищі повітря та аргону. Маса зразка становила 50 мг, чутливість за шкалою ТГ складала 50 мг, чутливість за шкалою ДТА становила 250 мкВ. Як еталон використовували випалений глинозем «ч.д.а.».

Теплоту згоряння визначали на калориметрі LECO AC-350 згідно з [5].
 Розрахунок ступеня збільшення теплоти згоряння виконували за формулою:

$$\Delta Q^{a(daf)} = \frac{Q^{a(daf)} - Q_0^{a(daf)}}{Q_0^{a(daf)}} \cdot 100 \quad (1),$$

де: $Q_0^{a(daf)}$ – теплота згоряння вихідного зразка вугілля, розрахована на аналітичну (суху беззолну) пробу, кДж/кг;

$Q^{a(daf)}$ – теплота згоряння знесірченого зразка вугілля, розрахована на аналітичну (суху беззолну) пробу, кДж/кг.

Результати досліджень та їх обговорення

Для визначення напрямків та характеру перетворень органічної маси бурого вугілля (ОМВ) під час його оброблення повітрям або пароповітряною сумішшю за температур 350-450 °С здійснювали порівняння дериватограм вихідного та знесірченого зразків.

На рис. 1 зображено термограми в потоці повітря вихідного (1) та знесірченого (2) при 425 °С бурого вугілля. Порівняння кривих термогравіметричного (ТГ) і диференціально-термічного аналізів (ДТА) показує, що при дослідженні обох зразків відбувається інтенсивна втрата маси внаслідок процесів горіння і термічного розкладу. У вихідного вугілля вона має місце в області температур 195-580 °С, а у знесірченого зміщується в сторону більш високих температур (225-640 °С). Втрата маси супроводжується на цих стадіях появою на кривих ДТА чітких екзотермічних ефектів. При цьому екзотермічний ефект реакцій, що проходять у інтервалі температур близько 200-600 °С у знесірченому вугіллі, є більшим від аналогічного ефекту вихідного вугілля.

На рис. 2 зображено термограми вихідного (1) та знесірченого (2) бурого вугілля у потоці аргону. На основі цих результатів термоліз обох зразків було розділено на п'ять стадій (табл. 1).

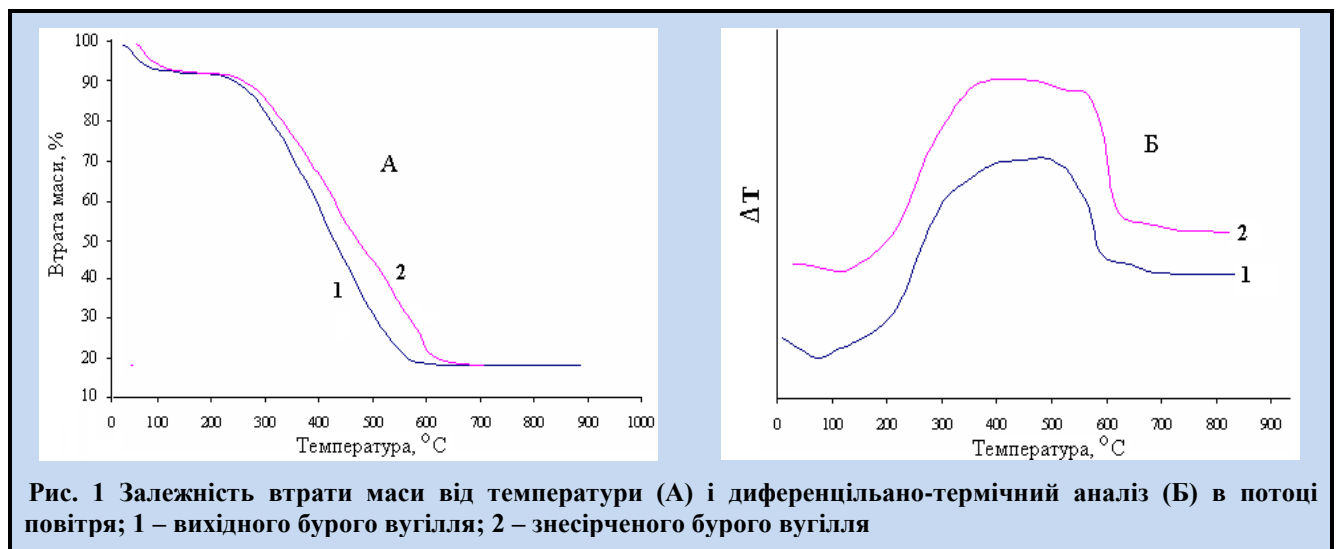


Рис. 1 Залежність втрати маси від температури (А) і диференціально-термічний аналіз (Б) в потоці повітря; 1 – вихідного бурого вугілля; 2 – знесірченого бурого вугілля

На першому етапі (20-170 °С) на кривій ТГ зафіксовано втрату маси, яка супроводжується появою ендотермічного ефекту на кривій ДТА, що можна пояснити виділенням фізично адсорбованих води та газів.

Інші чотири стадії характеризуються втратою маси, під час якої відбуваються паралельно-послідовні реакції термічної деструкції та синтезу ОМВ, причому останні домінують над першими (проявляється загальний екзотермічний ефект). Для знесірченого зразка цей ефект є більшим, а загальна втрата маси – менша (порівняно з вихідним вугіллям). Тому можна стверджувати, що у знесірченому вугіллі в органічній частині міститься більше структур, схильних до реакцій синтезу (ненасичені та ароматичні фрагменти).

На другій стадії (170-475 °С для вихідного та 170-460 °С для знесірченого зразків) відбувається зростання співвідношення інтенсивності реакцій синтезу та крекінгу (РС/РК).

На третій стадії (475-570 °С для вихідного та 460-540 °С для знесірченого зразків) співвідношення швидкостей РС/РК практично не змінюється.

На четвертій стадії (570-790 °С для вихідного та 540-720 °С для знесірченого зразків) збільшується відносна швидкість реакцій термічного розкладу.

На п'ятій стадії (790-1000 °С для вихідного та 720-1000 °С для знесірченого зразків) знов починає зростати відношення інтенсивностей реакцій синтезу до крекінгу.

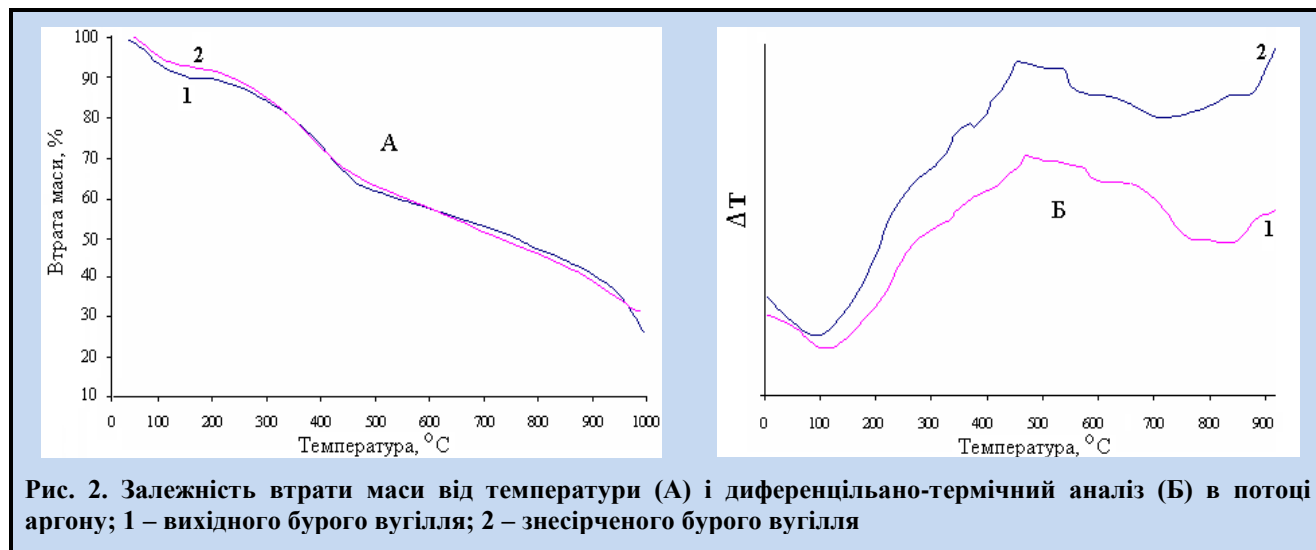


Рис. 2. Залежність втрати маси від температури (А) і диференціально-термічний аналіз (Б) в потоці аргону; 1 – вихідного бурого вугілля; 2 – знесірченого бурого вугілля

Таблиця 1

Показники дериватограм у потоці аргону

Стадія	Температурний інтервал, °С	Втрата маси, %, в темп. інтервалі	Втрата маси, %, на стадії
Вихідне буре вугілля			
I	20-170	11,0	11,0
II	170-320	11,0	31,0
	320-400	12,0	
III	400-475	8,0	4,0
	475-570	4,0	
IV	570-600	2,0	11,0
	600-790	9,0	
V	790-1000	24,0	24,0
Всього			81,0
Знесірчене буре вугілля			
I	20-170	10,5	10,5
II	170-320	11,0	30,0
	320-415	8,0	
III	415-460	11,0	6,0
	460-540	6,0	
IV	540-590	2,0	10,5
	590-720	8,5	
V	720-1000	20,0	20,0
Всього			77,0

Теплоти згоряння вихідної і знесірченої проб вугілля

Теплота згоряння, кДж/кг		Ступінь збільшення теплоти згоряння, %	
Q^a	Q^{daf}	ΔQ^a	ΔQ^{daf}
Вихідне буре вугілля			
22165	26769	-	-
Знесірчене буре вугілля			
23284	28817	5,05	7,65

Окрім подібних характеристик кривих ТГ і ДТА обох зразків вугілля їм притаманний ряд розбіжностей:

- зміна етапів згідно ДТА знесірченого вугілля відбувається за нижчих температур;
- після температури близько 550 °С і вище у вихідному вугіллі відбуваються сильніші зміни типу реакцій (більш інтенсивно виражені ефекти на кривих ДТА);
- втрата маси вихідного вугілля на II-IV етапах зміщена у бік нижчих температурних проміжків;
- втрата маси на останньому етапі вихідного вугілля на 4 % більша, ніж знесірченого.

Такі відмінності вказують на наявність та утворення під час нагрівання у знесірченому вугіллі більш термічно-стійких структур, ніж фрагменти ОМВ, що присутні чи утворюються у вихідному бурому вугіллі.

Отже, дані рис. 2 вказують на збільшення у знесірченому вугіллі (порівняно з вихідним) вмісту вуглецю і ароматичних термостійких сполук, схильних до конденсації, та зменшення вмісту структур, збагачених воднем і киснем, схильних до термічної деструкції. Це, своєю чергою, підтверджує гіпотезу [1, 2] про те, що у ході процесу знесірчування бурого вугілля проходять глибокі перетворення органічної маси, які супроводжуються відщепленням водню чи коротких алкільних ланцюгів, утворенням СО і СО₂. При цьому після процесу оксидаційного знесірчування зростає теплота згоряння бурого вугілля (порівняно з вихідним), що підтверджується даними табл. 2. Одним з наслідків цих процесів і є реакції органічної маси (чи продуктів її перетворення) з піритом з одержанням, в кінцевому випадку, сірководню.

Висновки

В ході оброблення бурого вугілля повітрям або пароповітряною сумішшю за температур 350-450 °С відбуваються суттєві зміни органічної частини: зменшується кількість термічно-нестабільних структур та адсорбованої вологи; зростає кількість сполук, схильних до реакцій конденсації (ароматичні та ненасичені фрагменти). Такі перетворення ОМВ під час процесу сприяють її реакціям з піритної сіркою та призводять до зростання теплоти згоряння знесірченого вугілля (порівняно з вихідним).

Бібліографічний список

1. **Пиш'єв С.В.** Перетворення органічної частини бурого вугілля у процесі його оксидаційного знесірчення. Повідомлення 1. Вплив витрати оксиданту / **С.В.Пиш'єв, В.М.Гунька, В.В.Кочубей, О.Т.Астахова** // Углекимический журнал. – 2012. – № 3-4. – С. 55-61.
2. **Pysh'yev S.** Study of oxidative desulphurization process of coal with different metamorphism degrees / **S.Pysh'yev, V.Gunka, Y.Prysiachnyi, K.Shevchuk, A.Pattek-Janczyk** // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2012. – Vol. 40, №2. – P. 129-137.
3. **Пиш'єв С.В.** Вплив температури на процес оксидаційного знесірчування бурого вугілля / **С.В.Пиш'єв, В.М.Гунька, М.М.Братичак, Ю.Б.Гриценко** // Углекимический журнал. – 2011. – № 1-2. – С. 23-29.
4. **Пиш'єв С.В.** Лабораторна установка знесірчування вугілля оксидаційним методом / **С.В.Пиш'єв, В.І.Гайванович** // Вісник Державного університету «Львівська політехніка». – 1996. – № 298. – С. 96.
5. **Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания: ГОСТ 147-95: 1996 – ГОСТ 147-74: 1996.** – [Чинний від 1977-01-01]. – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 1996. – 49 с.