

THE IR-SPECTROSCOPY RESEARCH OF SYNTHETIC LATEX AS THE REAGENT FOR THE SELECTIVE FLOCCULATION COAL

© Biletsky V.S., Doctor of Technical Sciences, Sergeev P.V., Doctor of Technical Sciences (Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University)

The method of molecular infrared spectroscopy has been used to study of coal of different stages of the metamorphism and latex: polystyrene, styrene-butadienestyrene, butadiene-methacrylic.

It was found that the factors that increase the effectiveness of the adhesion bond "coal-latex", are the forces of a chemical nature.

A special condition for the aggregation activity of latex is the presence of double bonds $C = C$ in the latex macromolecule. This fact can be used as a basis for the selection criteria for latex reagents for the process of selective flocculation.

Keywords: infrared spectroscopy, coal, latex, adhesion, latex aggregation activity.

УДК 502.3:504:5:662.6/75

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ПРОЦЕС ОДЕРЖАННЯ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ПИЛОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА З ВИСОКОСІРЧИСТОГО НИЗЬКОМЕТАМОРФІЗОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

© *М.Є. Швед¹, С.В. Пиш'єв², Ю.В. Присяжний³

Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна

¹ Швед Марія Євгенівна, аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу (ХТНГ), e-mail: mari4ka.ved@ukr.net

² Пиш'єв Сергій Вікторович, докт. техн. наук, професор, професор каф. ХТНГ

³ Присяжний Юрій Володимирович, канд. техн. наук, асистент каф. ХТНГ

Запропоновано здійснювати знесірчування низькометаморфізованого вугілля з метою одержання сировини для виробництва пиловугільного палива. Проведено вивчення впливу температури на ступені вилучення сірки та глибини перетворення органічної маси вугілля, від яких залежать, відповідно, вміст сірки, з одного боку, та зольність і вихід летких речовин із знесірченого вугілля, з іншого. Знайдено оптимальні межі температур, за яких рекомендується здійснювати досліджуваній процес.

Ключові слова: пиловугільне паливо, оксидацийне знесірчення, органічна маса вугілля, сірка, температура.

Вступ

Відомо, що для покращення техніко-економічних показників металургійної галузі доцільно використовувати пиловугільне паливо (ПВП). Це дозволить суттєво зменшити витрати імпортованого природного газу та коксу, і тим самим суттєво здешевити процес одержання сталі [1].

Враховуючи особливості технології використання пиловугільного палива у доменному виробництві, сформульовано досить жорсткі вимоги до сировини для його одержання (табл. 1).

Балансові запаси українського вугілля є доволі значними і становлять приблизно 33873 млн. т, що складає 3,8 % від світових запасів [3]. Аналіз вимог до СВПВП дає змогу стверджувати, що сировинна база, з якої можна одержувати ПВП, є доволі обмеженою. Цілком логічно, що для отримання сировини для ПВП не застосовують коксівне вугілля. Високометаморфізоване вугілля, першочергово антрацит, доволі успішно знаходить застосування у енергетиці. Запаси низькометаморфізованого вугілля, які можна використовувати для одержання СВПВП, марок дов-

* Автор для листування

гополум'яне (Д), довгополум'яно-газове (ДГ), газове (Г), навіть якщо не зважати на невідповідність вимогам табл. 1 за виходом летких речовин, становлять відповідно 13008,7; 6777,8 і 7991,1 млн. тон. (у відсотковому

співвідношенні: 29,0; 15,1 і 17,8 %) [4]. Однак використання вугілля даних марок обмежується через невідповідність вимогам до сировини ПВП, а саме великим рівнем зольності та сірчистості.

Таблиця 1

Основні вимоги до сировини для виробництва пилувугільного палива [2]

Марка вугілля	Клас крупності, мм.	Зольність, A^d , %	Вологість, W^r , %	Вміст загальної сірки, S_t^d , %	Вихід летких речовин, V^{daf} , %
Сировина для виробництва пилувугільного палива (СВПВП) № 1					
Д	0-50	$\leq 8,0$	$\leq 10,0$	$\leq 1,0$	$\leq 38,0$
ДГ	0-50	$\leq 8,0$	$\leq 10,0$	$\leq 1,0$	$\leq 38,0$
Г	0-50	$\leq 8,0$	$\leq 10,0$	$\leq 1,0$	$\leq 38,0$
Сировина для виробництва пилувугільного палива № 2					
Д	0-50	$\leq 10,0$	$\leq 11,0$	$\leq 1,2$	$\leq 38,0$
ДГ	0-50	$\leq 10,0$	$\leq 11,0$	$\leq 1,2$	$\leq 38,0$
Г	0-50	$\leq 10,0$	$\leq 11,0$	$\leq 1,2$	$\leq 38,0$
Сировина для виробництва пилувугільного палива № 3					
Д	0-70	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 38,0$
ДГ	0-70	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 38,0$
Г	0-70	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 38,0$
Сировина для виробництва пилувугільного палива № 4					
Д	0-100	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 40,0$
ДГ	0-100	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 40,0$
Г	0-100	$\leq 10,0$	$\leq 12,0$	$\leq 1,5$	$\leq 40,0$

Для збільшення сировинної бази ПВП у [5] запропоновано використовувати метод оксидційного знесірчення вугілля, суть якого полягає в селективному окисненні піритної сірки, що є основою всієї сірки у високосірчистому вугіллі, оксидантом (повітрям чи паро-повітряною сумішшю – ППС) до оксиду сірки (IV). У роботі [6] встановлено основні кінетичні закономірності проходження даного процесу. Вплив температури раніше не вивчався. Попередні дослідження показали, що зі збільшенням температури кількість сірки у знесірченому вугіллі зменшується, зольність збільшується, вихід летких речовин внаслідок перетворення органічної маси вугілля (ОМВ) (вигорання, деградація, реакція з киснем) залежно від типу вихідної сировини може як збільшуватись, так і зменшуватись [7]. Тому для мінімізації глибини перетворення ОМВ та інтенсифікації процесу оксидційного знесірчення вугілля в напрямку одержання сировини для ПВП потрібно встановити такі оптимальні значення температури, які забезпечать високий вихід знесірченого вугілля з

характеристиками, що відповідають вимогам сировини для ПВП.

1. Експериментальна частина Вихідні матеріали

Для досліджень була відібрана проба українського низькометаморфізованого кам'яного вугілля марки (ДГ) на шахті "Білоріченська" Донецького кам'яно-вугільного басейну. Основні дослідження проводили з використанням фракції 0,1-0,25 мм; вибір даної фракції оснований на попередніх дослідженнях, які подані у [6], оскільки саме при такій крупності зерна процес оксидційного знесірчення вугілля з метою одержання сировини для ПВП проходить найбільш ефективно.

Проводився технічний аналіз вихідної сировини, а також визначення різних форм сірки: органічної (S_o^d), піритної (S_p^d) і сульфатної ($S_{SO_4}^d$). Результати аналізу вихідного низькометаморфізованого вугілля подані у таблиці 2.

Характеристика вихідного зразка вугілля

Вміст вологи, W^a , %	Зольність, A^d , %	Вихід летких речовин, V^{daf} , % мас.	Вміст сірки на суху масу, %				Відносний вміст різних форм сірки, %		
			загальної, S_t^d	піритної, S_p^d	органічної, S_o^d	сульфатної, $S_{SO_4}^d$	S_p^d/S_t^d	S_o^d/S_t^d	$S_{SO_4}^d/S_t^d$
3,91	8,15	38,08	3,29	1,67	1,25	0,37	50,76	37,99	11,25

Як видно з табл. 2, вугілля є високосірчистим, близько 51 % загальної сірки становить її піритна форма.

Методи проведення експериментів

Для вивчення процесу використовували лабораторну установку, основу якої складав реактор ідеального перемішування (з киплячим шаром), що працював у режимі, близькому до ізотермічного. Установка складається з трьох основних блоків (див. рис. 1): блок підготовки і подачі паро-повітряної суміші (А), реакторний блок (Б), та блок уловлювання летких продуктів реакції (В).

Для аналізу газів знесірчення використовували провину газо-адсорбційну хроматографію. Дослідження

проводили на хроматографі «ЛХМ-72». Чутливим елементом хроматографа був детектор по теплопровідності.

На основі проведених досліджень розраховували ступінь перетворення загальної сірки (СПЗС) без врахування втрат її зі смолою, % за масою:

$$СПЗС = \frac{S_{t0}^a \cdot 100 - S_t^a \cdot x_{зс.в.г.}}{S_{t0}^a} \quad (1)$$

де: S_{t0}^a – вміст загальної сірки у вихідному вугіллі на аналітичну пробу, %; S_t^a – вміст загальної сірки у знесірченому вугіллі на аналітичну пробу, %; $x_{зс.в.г.}$ – вихід знесірченого вугілля, %.

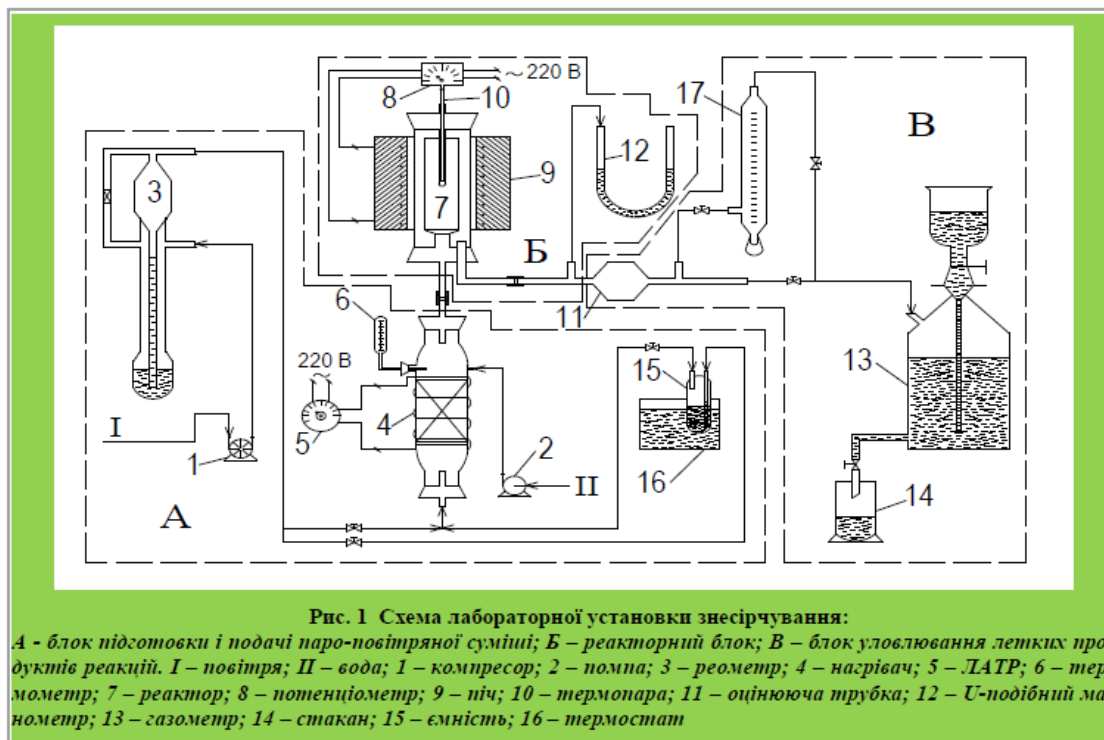


Рис. 1 Схема лабораторної установки знесірчування:

А - блок підготовки і подачі паро-повітряної суміші; Б - реакторний блок; В - блок уловлювання летких продуктів реакції. I - повітря; II - вода; 1 - компресор; 2 - помпа; 3 - реометр; 4 - нагрівач; 5 - ЛАТР; 6 - термометр; 7 - реактор; 8 - потенціометр; 9 - піч; 10 - терморпара; 11 - оцінююча трубка; 12 - U-подібний манометр; 13 - газометр; 14 - стакан; 15 - ємність; 16 - термостат

СПЗС характеризує кількість сірки, яка перетворилася у газоподібні сірковмісні продукти.

Ступінь вилучення піритної сірки (СВПС), який залежить від співвідношення швидкостей реакції перетворення піритної сірки та ОМВ, і є прямопропорційним масового вмісту сірки у знесірченому вугіллі, %, розраховували згідно формули (2):

$$СВПС = \frac{S_{p0}^d - S_p^d}{S_{p0}^d} \cdot 100 \quad (2)$$

$$СПОМВ = \frac{V_{ГЗ}}{22,4 \cdot m_{вуг.}} \cdot (x'_{CH_4} \cdot M_{CH_4} + x'_{C_2-C_3} \cdot M_{C_2-C_3} + x'_{CO_2} \cdot M_C + x'_{CO} \cdot M_C) + x'_{см.} \quad (3)$$

$$K_{смоли} = \frac{\frac{V_{ГЗ}}{22,4 \cdot m_{вуг.}} \cdot (x'_{CH_4} \cdot M_{CH_4} + x'_{C_2-C_3} \cdot M_{C_2-C_3} + x'_{CO} \cdot M_C) + x'_{см.}}{\frac{V_{ГЗ}}{22,4 \cdot m_{вуг.}} \cdot x'_{CO_2} \cdot M_C} \quad (4)$$

де x'_{CH_4} , $x'_{C_2-C_3}$ – концентрації відповідних компонентів у ГЗ, % за об'ємом; M_{CH_4} , $M_{C_2-C_3}$, M_C – молекулярні маси метану, суміші вуглеводнів C₂-C₃ та вуглецю відповідно; $V_{ГЗ}$ – об'єм ГЗ, м³; $m_{вуг.}$ – маса вихідного вугілля, кг; $x'_{см.}$ – вихід смоли, % за масою.

3. Результати досліджень і їх обговорення

Попередніми дослідженнями [6] встановлено, що при застосуванні фракції 0,1-0,25 мм перебіг реакцій

де: S_p^d – вміст піритної сірки у вихідному вугіллі на суху пробу, %; S_{p0}^d – вміст піритної сірки у знесірченому вугіллі на суху пробу, %.

Для характеристики глибини та напрямків перетворення органічної маси вугілля (ОМВ) використовували терміни «ступінь перетворення органічної маси вугілля» (СПОМВ) і «коефіцієнт ефективності перетворення ОМВ» ($K_{смоли}$). $K_{смоли}$ визначає співвідношення кількості ОМВ, з якої утворилися горючі продукти, та її кількості, що вигоріла (пшла на утворення CO₂).

перетворення піриту відбувається у кінетичній області за лінійних швидкостей руху оксиданту (ЛШРО) 0,055 м/с і вище. З іншого боку, за ЛШРО понад 0,033 м/с має місце інтенсифікація процесів перетворення ОМВ, наслідком чого є одержання знесірченого вугілля із зольністю, більшою від 10 % за масою. Тому дослідження впливу температури на процес проводили за середньоарифметичного значення ЛШРО між двома вищенаведеними величинами – 0,044 м/с.

Таблиця 3

Умови проведення досліджень при вивченні впливу температури на процес знесірчення вугілля марки ДГ1

Чинник	Значення
Фракція, мм	0,1-0,25
ЛШРО, м/с	0,044
КВО, м ³ /(год·кг)	4,80
Тривалість процесу, хв.	15
Склад оксиданту, % за об'ємом, в т.ч.:	
O ₂	14,7
водяної пари	30,0

Результати експериментів, проведених за різних температур, надано у табл. 4-7 та на рис. 2-3.

Таблиця 4

Вплив температури на перетворення ОМВ

T, °C	Вихід, % від маси сировини			СПОМВ	K _{смоли}
	знесірченого вугілля	смоли розкладу	знесірченого вугілля і смоли разом		
350	87,42	10,25	97,67	14,38	3,58
400	83,65	12,68	96,33	18,05	3,58
425	78,33	14,22	92,55	20,88	3,50
450	72,59	16,12	88,71	24,43	3,74
475	69,61	17,13	86,74	25,97	3,43

Підвищення температури призводить до зменшення виходу знесірченого вугілля, збільшення виходу смоли розкладу та зменшення їх сумарної кількості (див. табл. 4). Збільшення температури інтенсифікує як вигоряння, так і термічний розклад органічної маси досліджуваного кам'яного вугілля, оскільки $K_{\text{СПОМВ}}$ практично не

змінюється. Закономірно при цьому зростає СПОМВ (див. табл. 4). Все це узгоджується зі збільшенням вмісту вуглеводнів, CO_2 і CO у газах знесірчення (див. табл. 5), зростанням зольності знесірченого вугілля, зменшенням виходу летких речовин (див. табл. 6).

Таблиця 5

Температура, °C	Вміст, % за об'ємом								
	CH_4	$\text{C}_2\text{-C}_3$	SO_2	H_2S	CO	CO_2	N_2	O_2	Ar
350	0,34	0,18	0,66	0,03	1,14	6,76	83,13	6,80	0,96
400	0,51	0,41	0,98	0,06	1,17	8,52	81,35	6,06	0,94
425	0,71	0,71	1,46	0,09	1,28	10,01	78,90	5,93	0,91
450	1,68	0,69	1,57	0,10	2,46	11,07	76,57	4,98	0,88
475	1,69	0,52	1,52	0,08	2,67	12,78	75,61	4,23	0,91

Таблиця 6

Температура, °C	Вологість, W^a	Зольність, A^d	Вихід летких, V^{daf}
350	1,43	8,23	38,82
400	1,31	9,78	38,21
425	1,17	10,13	37,66
450	1,02	11,13	33,52
475	0,98	12,98	32,63

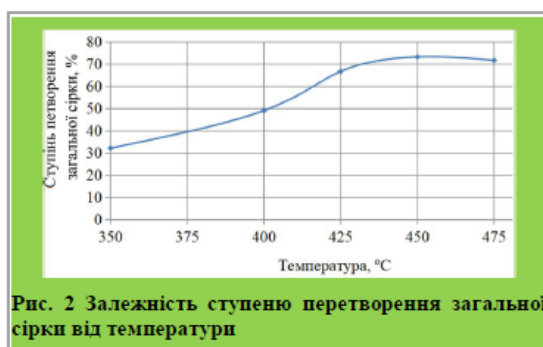


Рис. 2 Залежність ступеня перетворення загальної сірки від температури

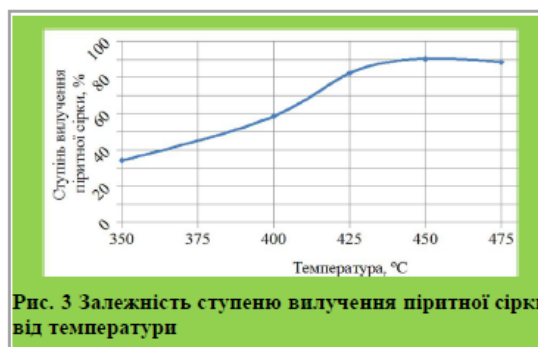


Рис. 3 Залежність ступеня вилучення піритної сірки від температури

Зі збільшенням температури до 425 °C ступінь вилучення піритної сірки і перетворення загальної сірки зростають (рис. 2, 3). Зрозуміло, що при цьому зменшується вміст загальної та піритної сірки у знесірченому вугіллі (табл. 7).

Вищенаведені дані вказують на те, що найінтенсивніший приріст швидкості реакції окиснення піриту має місце за температур, близьких до 425 °C.

Залежність вмісту сірки у знесірченому вугіллі від температури

Температура, °С	Вміст сірки, % за масою			
	загальної, S_t^d	піритної, S_p^d	сульфатної, S_{so}^d	органічної, S_o^d
350	2,49	1,10	0,36	1,03
400	1,95	0,69	0,29	0,96
425	1,36	0,28	0,22	0,85
450	1,17	0,16	0,20	0,81
475	1,29	0,19	0,19	0,91

За температури вище 425 °С ступені вилучення та перетворення сірки практично не збільшуються (рис. 2, 3). При зростанні температури понад 450 °С зменшується ступінь вилучення піритної сірки і перетворення загальної сірки (рис. 2, 3). Це вказує на те, що при збільшенні температури вище 450 °С відбувається зменшення співвідношення між швидкостями перетворення сірки (першочергово піритної) та ОМВ, інтенсивності перетворення піриту. За температури 425 °С вдалося отримати вугілля, що практично за всіма показниками відповідало вимогам до СВВП № 3-4 (значення зольності перевищувало допустиму норму на 0,13 %, що знаходиться в межах похибки визначення).

За температури 450 °С в результаті окисдаційного знесірчення вугілля можна одержати сировину для ПВП № 2, яка відповідатиме вимогам за вмістом сірки. Однак за цієї температури зольність знесірченого вугілля перевищує допустимі межі на 1,1 %, а його вихід різко зменшується (табл. 4).

Висновки

1. За температур, близьких до 450 °С, відносна швидкість реакцій перетворення піритної і загальної сірки досягає свого максимуму. При подальшому збільшенні температури зменшується співвідношення між швидкостями реакцій перетворення сірки та органічної частини, внаслідок чого збільшується вміст сірки у знесірченому вугіллі.

2. В ході окисдаційного знесірчення низькометаморфізованого вугілля марки ДГ за температур 425-450 °С можна одержати сировину для виробництва ПВП марок № 2-4, яка відповідає вимогам, що висуваються до вмісту сірки, та виходу легких речовин.

3. За жодних умов не вдалося наблизитися до показників якості знесірченого вугілля, які б відповідали вимогам до СВВП № 1. У більшості випадків також зольність перевищує допустимі межі. Тому для встановлення значень параметрів процесу, які дадуть змогу оптимізувати співвідношення швидкостей перетворення сірки та органічної частини вугілля, тобто отримати вугілля з вмістом сірки до 1-1,2 % за масою, зольністю до 10 % та виходом легких речовин до 38 % за масою,

необхідно дослідити вплив на процес тривалості, витрати та складу оксиданту.

Бібліографічний список

1. Ярошевский С.Л. Эффективность и перспективы замены природного газа пылеугольным топливом в доменных цехах Украины / С.Л. Ярошевский, А.В. Емченко, В.Е. Попов, С.А. Иванов, В.П. Павлов, А.В. Кузин // *Металл и литье Украины*. – 2010. – № 7. – С. 13-20.
2. Угли каменные для пылеугольного вдувания в доменную печь [Текст]: ТУ У 10.1-30962337-006:2009. Вид. офіц. – Перше, введ. 09.08.2012 – 2012. – Донецьк: ДП «Донецькстандарт-метрологія», 2012. – 20 с.
3. BP Statistical Review of World Energy June 2016 / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>.
4. Дроздник П.Д. Угли для коксования и пылеугольного топлива / П.Д. Дроздник, А.Г. Старовойт, В.Г. Гусак, Ю.В. Филатов, А.В. Емченко. – Харьков: ИПП Контраст, 2011. – 188 с.
5. Пиш'єв С.В. Одержання сировини для виробництва пилоугольного палива з високосірчистого низькометаформізованого кам'яного вугілля // С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний, М.Є. Швед // *УглеХимический журнал*. – 2015. – № 6. – С. 10-16.
6. Пиш'єв С.В. Встановлення областей перебігу реакцій перетворення сірки під час окисдаційного знесірчення низькометаморфізованого вугілля / С.В. Пиш'єв, Ю.В. Присяжний, М.Є. Швед // *Технологічний аудит і резерви виробництва*. – 2016 – № 3 – С. 48-53.
7. Pysh'yev S. Study of oxidative desulphurization process of coal with different metamorphism degrees / S. Pysh'yev, V. Gunka, Y. Prysiazhnyi, K. Shevchuk, A. Pattek-Janczyk. // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2012. – Vol. 40. – № 2. – P. 129-137.

Рукопис надійшов до редакції 22.12.2016

TEMPERATURE EFFECT ON THE PROCESS OF OBTAINING RAW MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF PULVERIZED COAL FUEL FROM LOW-RANK COAL WITH HIGH SULPHUR CONTENT

© Shved M.Ie., Graduate student, Pysh'yev S.V., Doctor of Technical Sciences, Prysiashnyi Yu.V., PhD in technical sciences (NU «Lviv Politechnic»)

A low-rank coal desulphurization has been studied to obtain raw materials for the production of pulverized coal fuel.

The study has been fulfilled of the effect of temperature on the degree of sulfur removal and on the depth of the transformation of the coal organic mass. These parametres have an influence on, respectively, sulfur content on the one hand and on the ash and volatile yields of desulphurized coal on the other.

The optimum temperature limits have been founded at which the desulphurization is recommended.

Keywords: pulverized coal fuel, oxidative desulphurization, coal organic matter, sulphur, temperature.

УДК 66.092.89

ПОЛУЧЕНИЕ КОКСА УЛУЧШЕННОГО КАЧЕСТВА ИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАСЫПНОЙ И ТРАМБОВАННОЙ ШИХТ

© * О.И. Зеленский¹

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

М.А. Соловьев²

ПАО «Алчевский металлургический комбинат», 93400, г. Северодонецк, Луганская обл., ул. Вилесова, 20А, Украина

¹Зеленский Олег Иванович, канд. техн. наук, зам. зав. коксовым отделом, e-mail: zelensky_ukhim@mail.ru

²Соловьев Михаил Алексеевич, канд. техн. наук, нач. техн. отдела коксо-химического производства, e-mail: msolovjev@akz.lg.ua

В статье приведены результаты исследований по улучшению качественных характеристик доменного кокса путем модификации насыпной и трамбованной шихт в промышленных условиях. Модификацию шихты осуществляли путем введения в нее тонкоизмельченных корундовых материалов.

Показано, что введение неспекающихся добавок в определенных концентрациях (0,25 %) позволяет воздействовать на процессы, протекающие на стадии пластического состояния для улучшения прочностных свойств кокса.

Ключевые слова: шихта, кокс, качество, присадки, электрокорунд, карборунд.

Для достижения необходимых показателей качества доменного кокса коксохимические заводы должны использовать высококачественный коксующийся уголь с определенным петрографическим, минеральным составом и очень низким содержанием серы. Большая часть коксующихся углей, добываемых в Украине, имеет значительное содержание серы и в среднем позволяет получать кокс с показателями CRI и CSR около 40 % [1, 2].

Отсюда возникает интерес к проблеме целенаправленного воздействия на процессы, протекающие на стадии пластического состояния углей при коксовании, обусловленный поисками путей регулирования качества кокса и расширения сырьевой базы коксования в условиях дефицита хорошо спекающихся углей. Одним из решений этой проблемы может послужить воздействие на свойства угольных шихт путем введения в них различных добавок [3].

* Автор для переписки