

**ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ НА ПРОЦЕС  
ОКСИДАЦІЙНОГО ЗНЕСІРЧУВАННЯ  
КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ З СЕРЕДНІМ  
СТУПЕНЕМ МЕТАМОРФІЗМУ**

© 2011 Пиш'єв С.В., к.т.н.,  
Присяжний Ю.В., Михайлів О.М.  
(НУ "Львівська політехніка")

---

*Досліджено вплив тривалості на процес оксидативного знесірчування кам'яного вугілля марки «Ж», відібраного на шахті «Лісова» Львівсько-Волинського кам'яно-вугільного басейну. Експерименти проводилися при двох значеннях кратності витрати оксиданту (КВО). Встановлено, що оптимальною тривалістю можна вважати 30-60 хв.*

*The effect of duration of the oxidative desulphurization of black coal (type "F") withdrawn at "Lisova" mine of Lviv-Volyn coal basin has been investigated. The experiments were carried out at two values of oxidant flow rate ratio. The optimum time was found to be 30-60 minutes.*

Ключові слова: знесірчування, піритна сірка, коксівне вугілля, діоксид сірки.

.....

**Вступ**

Значна частина родовищ вугілля України (близько 70 %) відноситься до високосірчистого і сірчистого (масовий вміст сірки у них перевищує 1,5 %) [1]. Спалювання такого вугілля призводить до викидів  $\text{SO}_2$  в атмосферу. Тому спалюване вугілля є основним забруднювачем навколишнього середовища діоксидом сірки. Наприклад, 78,5 % викидів  $\text{SO}_2$  припадає на теплові електростанції (ТЕС).

Для спалювання на ТЕС використовують кам'яне вугілля з низьким або високим ступенями метаморфізму, а вугілля середнього ступеня метаморфізму, зазвичай, застосовують для виробництва коксу. Але якщо коксівне вугілля недосить якісне (висока зольність чи сірчистість), то його, як правило, спалюють на ТЕС.

Одним з варіантів попереднього видалення сірки з вугілля є окисаційне знесірчування, яке здійснюється у киплячому шарі, що створюється внаслідок подачі паро-повітряної суміші [2-4]. В ході процесу майже вся піритна сірка, яка у високосірчистому вугіллі складає основу сірки, перетворюється достатньо селективно в  $\text{SO}_2$ . Його вміст за масою у газах знесірчування в середньому становить 2-5 %, що дозволяє концентрувати діоксид сірки відомими методами.

У роботах [2-4] застосовували кам'яне вугілля низького та високого ступенів вуглефікації. Попередні дослідження [5-7] показали, що вплив чинників на процес знесірчування коксівного вугілля (середнього ступеня метаморфізму) відрізняється від впливу чинників (швидкість руху оксиданту, температури, співвідношення «оксидант:вугілля») на процес знесірчування вугілля з низьким та високим ступенями метаморфізму [2-4]. Це є пов'язаним насамперед з тим, що вугілля середнього ступеня метаморфізму здатне переходити у пластичний стан і спікатися. Утворення пластичної маси та спікання вугілля утруднюють доступ оксиданту до зерен піриту і тим самим зменшують швидкість перетворення сірки.

Тому метою даної роботи було вивчити як впливає на процес знесірчування середньометаморфізованого вугілля один з чинників, що не досліджувався у попередніх експериментах – тривалість процесу – та встановити його оптимальне значення при мінімально допустимому співвідношенні «оксидант:вугілля» та при надлишку оксиданту.

**Експериментальна частина**

Проведений аналіз сірчистості вугілля Львівсько-Волинського кам'яно-вугільного басейну на основі [8] дозволяє стверджувати, що вугілля з середнім ступенем метаморфізму видобувається на десятих шахтах даного басейну і його можна віднести до сірчистого та високосірчистого, оскільки масовий вміст сірки в ньому перевищує 1,5 %.

Для досліджень була відібрана проба вугілля марки Ж на шахті «Лісова». Основні дослідження проводили з використанням фракції крупністю 0,1-0,25 мм, оскільки саме таке значення цього показника є близьким до оптимального для подальшого спалювання на ТЕС. Результати аналізу вихідного коксівного вугілля наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

**Характеристика вихідних зразків вугілля**

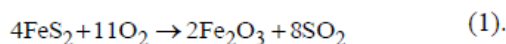
Вміст вологи, $W^a$ , %	Зольність, $A^d$ , %	Вихід летких речовин, $V^{daf}$ , %	Вміст сірки на суху масу, %				Відносний вміст різних форм сірки, %		
			загальної, $S_t^d$	піритної, $S_p^d$	органічної, $S_o^d$	сульфатної, $S_{SO_4^d}$	$S_p^d/S_t^d$	$S_o^d/S_t^d$	$S_{SO_4^d}/S_t^d$
1,61	21,42	35,56	6,97	4,50	1,17	1,30	64,56	16,79	18,65

Як видно з табл. 1, вугілля є високосірчистими, причому близько 65 % загальної сірки становить її піритна форма. Аномально високий вміст сульфатної сірки можна пояснити тим, що у місці залягання та зберігання вугілля був доступ повітря, що призвело до часткового окиснення  $\text{FeS}_2$  з утворенням сульфатів заліза.

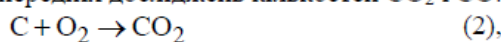
Для вивчення процесу знесірчення використовували лабораторну установку, описану у роботі [9], основу якої складав реактор ідеального перемішування (з киплячим шаром), що працював у режимі, близькому до ізотермічного.

Як сказано вище, дослідження по визначенню оптимальної тривалості процесу проводилися при двох різних співвідношеннях «оксидант:вугілля». Для характеристики витрати оксиданту використовували відношення об'ємної витрати паро-повітряної суміші ( $\text{м}^3/\text{год.}$ ) до маси вугілля ( $\text{кг}$  (кратність витрати оксиданту або КВО).

Кількість повітря, що необхідна для окиснення всієї піритної сірки, розраховували згідно рівняння (1) на основі відомого вмісту піритної сірки у вихідній сировині:



Кількість повітря, що необхідна для окиснення органічної частини, розраховували згідно рівнянь (2) і (3) на основі відомих з попередніх досліджень кількостей  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$ :



Знаючи необхідну мінімальну кількість повітря, визначили його потрібну витрату при тривалості процесу 20 хв. та об'ємному вмісті повітря у паро-повітряній суміші 70 %. Розрахована мінімальна КВО суміші ( $\text{м}^3/\text{год.}$ ) становила близько 2,4  $\text{м}^3/\text{год.}\cdot\text{кг}$ . Тому дослідження проводили при КВО, рівному 2,4  $\text{м}^3/\text{год.}\cdot\text{кг}$ , та при трикратному надлишку паро-повітряної суміші (КВО = 7,2  $\text{м}^3/\text{год.}\cdot\text{кг}$ ).

На основі масових значень виходу знесірченого вугілля та вмісту сірки у знесірчених зразках розраховували ступені перетворення (4) та вилучення (5) загальної і піритної сірки, %:

$$\Delta S_X^a = \frac{S_{X0}^a \cdot 100 - S_X^a \cdot x_C}{S_{X0}^a} \quad (4),$$

де:  $S_{X0}^a$  – масовий вміст піритної або загальної сірки у вихідному вугіллі на аналітичну пробу, %;

$S_X^a$  – масовий вміст піритної або загальної сірки у знесірченому вугіллі на аналітичну пробу, %;

$x_C$  – вихід знесірченого вугілля, %;

$$\Delta S_P^d = \frac{S_{P0}^d - S_P^d}{S_{P0}^d} \cdot 100 \quad (5),$$

де:  $S_{P0}^d$  – масовий вміст піритної або загальної сірки у вихідному вугіллі на суху пробу, %;

$S_P^d$  – масовий вміст піритної або загальної сірки у знесірченому вугіллі на суху пробу, %.

Ступінь перетворення (СПС) характеризує кількість сірки, яка перетворилася у газоподібні сірковмісні продукти і не попаде у довкілля при подальшому спалюванні знесірченого вугілля. Тобто СПС фактично є рівнем зменшення забруднення довкілля.

Ступінь вилучення характеризує співвідношення між швидкостями реакцій перетворення сірки з отриманням газоподібних продуктів та реакціями газифікації ОМВ вугілля.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Результати досліджень впливу тривалості на процес оксидаційного знесірчування кам'яного вугілля з середнім ступенем метаморфізму подано у табл. 2 та 3 і на рис. 1-3.

Таблиця 2

## Вплив тривалості на вихід продуктів знесірчування

Тривалість, хв.	Вихід за масою, %		
	знесіреного вугілля	смоли розкладу	знесіреного вугілля і смоли разом
КВО = 7,21 м <sup>3</sup> /кг·год.			
5	82,02	9,63	91,65
15	73,08	16,91	89,99
30	70,49	19,32	89,81
45	65,52	24,13	89,65
60	62,83	25,58	88,41
90	61,05	26,93	87,98
КВО = 2,40 м <sup>3</sup> /кг·год.			
5	85,43	10,78	96,21
15	83,11	12,03	95,14
30	80,03	14,65	94,68
45	76,68	17,14	93,82
60	71,12	18,52	89,64
90	69,90	20,22	90,12

Дані табл. 2 дозволяють стверджувати, що при збільшенні тривалості процесу зменшується вихід знесіреного вугілля і збільшується вихід смоли розкладу. Сумарний вихід згаданих продуктів знесірчування зменшується. Це пояснюється тим, що при

зростанні тривалості процесу інтенсифікується газифікація органічної частини (вигорання і термічний розклад органічної матриці вугілля проходять глибше), що підтверджується збільшенням зольності знесіреного вугілля (див. табл. 3).

Таблиця 3

## Технічний аналіз знесірчених зразків вугілля

Тривалість процесу, хв.	Вологість, W <sup>a</sup> , %	Зольність, A <sup>d</sup> , %	Вихід летких речовин, V <sup>daf</sup> , %
КВО = 7,21 м <sup>3</sup> /кг·год.			
5	1,36	25,15	18,22
15	1,14	27,55	20,93
30	1,09	30,85	26,17
45	0,98	34,46	30,51
60	0,95	35,70	33,08
90	0,93	36,31	34,69
КВО = 2,40 м <sup>3</sup> /кг·год.			
5	1,42	25,40	23,23
15	1,31	26,73	24,51
30	1,19	28,18	28,74
45	1,05	30,07	30,92
60	1,01	31,74	33,85
90	0,98	32,73	35,42

При зростанні тривалості процесу спостерігається збільшення виходу летких речовин у знесірченому вугіллі. Пояснюється це тим, що органічна частина вугілля середнього ступеня метаморфізму в ході нагрівання до  $350-550\text{ }^{\circ}\text{C}$  здатна перетворюватися з утворенням нелетких за даних температурних умов продуктів термічного розкладу. Очевидно, що кількість цих продуктів при збільшенні часу процесу також зростає. В умовах визначення виходу летких речовин ( $850 \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) вони починають випаровуватися та продовжують розкладатися з утворенням летких (за цієї температури) компонентів.

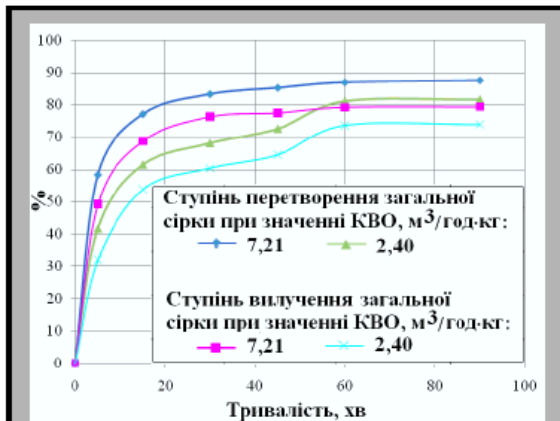


Рис. 1 Залежність ступенів перетворення і вилучення загальної сірки від тривалості процесу

На основі результатів, наданих на рис. 1 і 2, можна стверджувати, що зі збільшенням тривалості процесу зростає ступінь перетворення і ступінь вилучення як загальної так і піритної сірки. Така тенденція спостерігається до певної межі, після якої ступені перетворення і вилучення обох видів сірки практично не змінюються. При значенні КВО  $7,21\text{ м}^3/\text{год}\cdot\text{кг}$  ця межа становить 30-40 хв., а при КВО  $= 2,40\text{ м}^3/\text{год}\cdot\text{кг}$  – близько 60

хв. При трикратному надлишку оксиданту (КВО  $= 7,21\text{ м}^3/\text{год}\cdot\text{кг}$ ) на одиницю маси вугілля припадає більша кількість газоподібного реагенту, тому процес окиснення сірки проходить швидше. Також при більших КВО зменшується імовірність спікання вугілля за рахунок утворення меншої кількості нелетких продуктів термічного розкладу. Все це разом призводить до зменшення оптимальної тривалості процесу при збільшенні кратності витрати оксиданту.

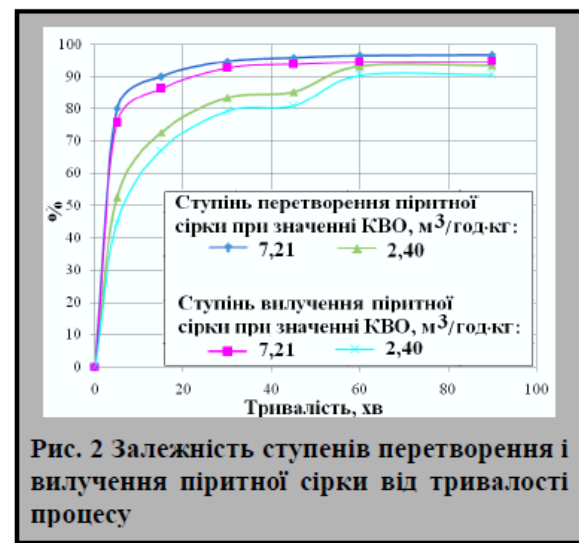


Рис. 2 Залежність ступенів перетворення і вилучення піритної сірки від тривалості процесу

При тривалості реакції більшій від 30-40 хв. (КВО  $= 7,21\text{ м}^3/\text{год}\cdot\text{кг}$  і 60 хв. (КВО  $= 2,40\text{ м}^3/\text{год}\cdot\text{кг}$ ) окиснюється практично вся піритна сірка і швидкість її вилучення спочатку зрівнюється, а потім стає меншою (при КВО  $= 2,40\text{ м}^3/\text{год}\cdot\text{кг}$ ) від швидкості розкладу і згоряння органічної маси вугілля. Оскільки піритна сірка складає основу всієї сірки даного вугілля (див. табл. 1), то аналогічна ситуація спостерігається при перетворенні і вилученні загальної сірки.

З рис. 1 і 2 видно, що найбільш інтенсивно перетворення сірки відбувається у перші 5-15 хв. Це підтверджується характером залежності вмісту  $\text{SO}_2$  у газах знесірчування від

тривалості процесу (див. рис. 3) – максимальний вміст діоксиду сірки в газах знесірчування припадає саме на цей проміжок часу. Подальше зростання тривалості процесу призводить до значного збільшення об'ємів газів знесірчування, а, отже і до зменшення вмісту  $\text{SO}_2$  у них.

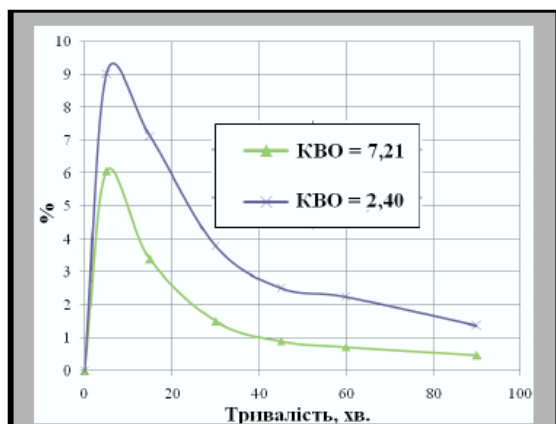


Рис. 3 Залежність об'ємного вмісту  $\text{SO}_2$  у газах знесірчування від тривалості процесу

#### Висновки

При збільшенні тривалості процесу зменшується вихід знесірченого вугілля; зростає кількість смоли розкладу; зменшується вміст сірки у отриманому вугіллі при зростанні тривалості процесу до 30-40 хв. (при КВО =  $7,21 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ) і при зростанні тривалості процесу до 60 хв. (при КВО =  $2,40 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ); вміст  $\text{SO}_2$  у газах знесірчування проходить через максимум, який припадає на проміжок часу близько 5-7 хв.

Виходячи з необхідності досягнення мінімального вмісту сірки у знесірченому вугіллі та максимальних значень виходу знесірченого вугілля і кількості діоксиду сірки у газах знесірчування, у досліджуваному діапазоні КВО оптимальними слід вважати значення тривалості процесу знесірчення 30-60 хв.

При використанні високосірчистого вугілля середнього ступеня метаморфізму в процесі окисдаційного знесірчування паро-повітряною сумішшю можна вилучити близько 95 % (при КВО =  $7,21 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ) та 90 % (при КВО =  $2,40 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ) піритної і близько 80 % (при КВО =  $7,21 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ) та 75 % (при КВО =  $2,40 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ) загальної сірки при значеннях тривалості процесу 30-40 хв. (КВО =  $7,21 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ) та 60 хв. (КВО =  $2,40 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ).

За наведених оптимальних значеннях тривалості процесу знесірчування масовий вміст піритної сірки ( $S_p^d$ ) у знесірченому вугіллі становить в середньому 0,30 % (при КВО =  $7,21 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ) та в середньому 0,65 % (при КВО =  $2,40 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ), а загальної ( $S_t^d$ ) – 1,50 % (при КВО =  $7,21 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ) і 2,20 % (при КВО =  $2,40 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ). При цьому ступінь перетворення загальної сірки, який чисельно дорівнює ступеню зменшення забруднення довілля  $\text{SO}_2$ , становить близько 85 % (при КВО =  $7,21 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ) та 80% (при КВО =  $2,40 \text{ м}^3/\text{год} \cdot \text{кг}$ ).

#### Бібліографічний список

1. Саранчук В. Стан вуглехімії в Україні / Саранчук Віктор // Віртуальна Русь: Бібліотека НТ ім. Шевченка / [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://vesna.org.ua/txt/donvisn/t3/02.html>.
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 витрати та складу оксиданту на процес знесірчування високотаморфнізованого вугілля / С.В. Пиш'ев, Х.В. Шевчук, М.М. Братичак //

Углехимический журнал. – 2008. – № 1-2. – С. 10-15.

5. Пиш'єв С. Вплив витрати оксиданту на процес оксидаційного знесірчування жирного вугілля / С. Пиш'єв, Ю. Присяжний // Екологічний інтелект – 2011: матеріали VI міжнародн. наук.-практ. конф., 19-20 травня 2011 р. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 37.

6. Пиш'єв С.В. Дослідження процесу знесірчування вугілля середнього ступеня метаморфізму / С.В. Пиш'єв, В.М. Гунька, Х.В. Шевчук, М.М. Братичак, Ю.В. Присяжний // Углехимический журнал. – 2009. – № 5-6. – С. 11-16.

7. Маційовська М. Вплив витрати оксиданту на процес оксидаційного знесірчування середньометаморфізованого кам'яного вугілля / М. Маційовська, Ю. Присяжний, С. Пиш'єв // Львівські хімічні

читання – 2011: матеріали XIII наук. конф., 28 травня – 1 червня 2011р. – Львів, 2011. – С. Д15.

8. Долгий В.Я. Кадастр угольных шахтопластов, предусмотренных к отработке 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. Долгая, Л.А. Лесникова / Донецк, 2001. – 125 с.

9. 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.

Рукопис надійшов до редакції 23.08.2011.

