

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

© Пиш'єв С.В., Присяжний Ю.В., 2011

Досліджено вплив температури на процес оксидційного знесірчування жирного вугілля внаслідок його обробки паро-повітряною сумішшю. Показано, що оптимальною слід вважати температуру близько 425 °С. За вищих від 425 °С температур відбувається часткове спікання вугілля, що утруднює доступ оксиданту до частинок піриту і відповідно зменшує швидкість його окиснення.

Ключові слова: оксидційне знесірчування, спікання вугілля.

The effect of temperature on the process of oxidative desulphurization of fat coal via its treatment by air-steam mixture has been studied. The temperature around 425 °C is shown to be the optimum. At higher temperatures the coal partial caking takes place resulting in the difficulties for oxidant ingress to the pyrite particles with corresponding decrease of oxidation rate.

Key words: oxidative desulphurization, coal partial caking.

Вступ. Одним з основних видів сировини для отримання енергії є вугілля: у середньому в світі 23 % теплової та 55 % електричної енергії виробляється саме з нього [1]. Оскільки промислові поклади вугілля на 2009 рік, в перерахунку на умовне паливо становили 67 %, нафти – 18 % і газу – 15 % [2], то, очевидно, що внесок вугілля у виробництво енергії порівняно з іншими невідновлюваними ресурсами зростатиме. Прогнозується, що до 2020 р. саме вугілля стане енергоносієм номер один у світі і його частка у світовому балансі споживання первинних енергетичних ресурсів становитиме понад 30 % [1].

Стосовно України можна відмітити, що ситуація з покладами органічних копалин набагато різкіше скерована у бік вугілля: кількість його промислових покладів у розрахунку на умовне паливо становила в 2009 році 95 %, нафти – 3 % і газу – 2 % відповідно [2]. Основні напрями використання видобутого вугілля у нашій державі – це спалювання на теплових електростанціях (ТЕС) – 40,4 %, металургія – 37,9 %, житлово-комунальні і побутові потреби – 11,1 % [3].

На ТЕС, як правило, використовується кам'яне вугілля з низьким або високим ступенем метаморфізму, а вугілля середнього ступеня вуглефікації зазвичай застосовується для виробництва коксу. Проте з багатьох причин вугілля, яке здатне коксуватися, використовують як джерело енергії на ТЕС. До цих причин можна зарахувати погану якість чи несприятливі умови використання (висока зольність або сірчистість, залягання на великих відстанях від коксових комбінатів тощо).

Значну частину родовищ вугілля України (близько 70 %) можна зарахувати до високосірчистого і сірчистого, оскільки масовий вміст сірки у них перевищує 1,5 % [4]. Спалювання такого вугілля на ТЕС спричиняє забруднення довкілля сірчистим ангідридом.

Одним із варіантів усунення сірки із вугілля є його знесірчування оксидційним методом [5–7], суть якого полягає в обробленні сировини паро-повітряною сумішшю. При цьому піритна сірка, яка у високосірчистому вугіллі становить основу всієї сірки, перетворюється в достатньо селективну з утворенням SO₂. Малі об'єми газів знесірчування та високий вміст сірчистого ангідриду у них (порівняно з димовими газами на ТЕС), дає змогу стверджувати про можливість концентрування діоксиду сірки відомими методами [8].

У попередніх дослідженнях [5, 7, 9, 10] детально вивчався процес оксидційного знесірчування кам'яного вугілля з низьким і високим ступенями метаморфізму, оскільки воно, як

зазначалося вище, переважно використовується на ТЕС. Також було встановлено принципову можливість знесірчування середньометаморфізованого вугілля та показано, за яких умов процес відбувається у кінетичній області, тобто лімітується швидкістю реакції перетворення піриту у діоксид сірки [6, 11]. Температура цих досліджень підтримувалася на рівні 425 °С, оскільки саме вона вважалася оптимальною у попередніх експериментах, що проводилися з вугіллям марок Д, Г і П [9, 10].

Вугілля середнього ступеня метаморфізму здатне переходити у пластичний стан та спікатися за температур досліджень на відміну від використаних у роботах зразків [5, 7, 9, 10] (особливо, порівняно з вугіллям марок Д і П). Тому метою експериментів було встановлення особливостей процесу окисаційного знесірчування вугілля з середнім ступенем метаморфізму за різних температур (350–475 °С).

Експериментальна частина. Для досліджень була відібрана проба українського вугілля марки жирне (Ж) на шахті “Лісова” Львівсько-Волинського кам'яно-вугільного басейну. Основні дослідження проводили з використанням фракції 0,1–0,25 мм, оскільки саме такі розміри вугілля є близькими до оптимальних для подальшого спалювання на ТЕС. 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 коксівного вугілля наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристика вихідних зразків вугілля

Вміст вологи, W^a , % мас.	Зольність, A^d , % мас.	Вихід летких, V^{daf} , % мас.	Вміст сірки на суху масу, % мас.,				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

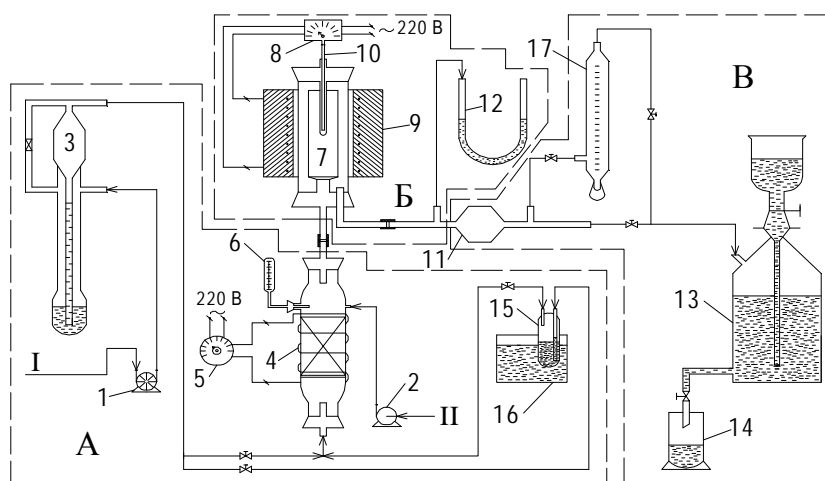


Рис. 1. Схема лабораторної установки знесірчування:

А – блок підготовки і подачі паро-повітряної суміші; Б – реакторний блок; В – блок вловлювання 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 – терморезистор; 11 – оцінна трубка; 12 – U-подібний манометр; 13 – газометр; 14 – склянка; 15 – ємкість; 16 – термостат

Як бачимо з табл. 1, вугілля є високосірчистим, близько 70 % від загальної сірки становить її піритна форма. Аномально високий вміст сульфатної сірки можна пояснити тим, що у місці залягання та зберігання вугілля був доступ повітря.

Для вивчення процесу використовували лабораторну установку, основу якої становив реактор ідеального перемішування (з киплячим шаром), що працював у режимі, близькому до ізотермічного. Установка складається з трьох основних блоків (рис. 1): блок підготовки і подачі паро-повітряної суміші (А), реакторний блок (Б) та блок вловлювання легких продуктів реакції (В). Детальний опис лабораторної установки знесірчування подано у [12].

Для аналізу газів знесірчування використовували проявну газо-адсорбційну хроматографію. Дослідження проводили на хроматографі «ЛХМ-72». Чутливим елементом хроматографа був детектор з теплопровідності.

На основі проведених досліджень розраховували ступінь перетворення піритної або загальної сірки без врахування втрат її зі смолою, % мас.:

$$\Delta S_x^a = \frac{S_{x0}^a \cdot 100 - S_x^a \cdot x_c}{S_{x0}^a}, \quad (1)$$

Де S_{x0}^a – вміст піритної або загальної сірки у вихідному вугіллі на аналітичну пробу, % мас.; S_x^a – вміст піритної або загальної сірки у знесірченому вугіллі на аналітичну пробу, % мас.; x_c – вихід знесірченого вугілля, % мас.

Ступінь вилучення піритної або загальної сірки, % мас., розраховували за формулою (2):

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

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

Результати досліджень і їх обговорення. Вивчення впливу температури на процес проводили внаслідок її зміни у кожному окремому досліді за інших постійних чинників (тривалості процесу, витрати та складу оксиданту). Результати експериментів подано у табл. 2–5 та показано на рис. 2.

Підвищення температури призводить до зменшення виходу знесірченого вугілля, збільшення виходу смоли розкладу та зменшення їх сумарної кількості (табл. 2). Тобто збільшення температури інтенсифікує газифікацію сировини (пришвидшує реакції окиснення і термічного розкладу органічної маси вихідного кам'яного вугілля (ОМВ). Це підтверджується також збільшенням зольності знесірченого вугілля та зменшенням виходу легких (табл. 4).

Таблиця 2

Вплив температури на вихід продуктів знесірчування

Температура, °С	Вихід, % мас.,		
	знесірченого вугілля	смоли розкладу	знесірченого вугілля і смоли разом
300	95,45	4,41	99,86
350	90,00	8,72	98,72
400	86,51	11,25	97,76
425	83,11	12,03	95,14
450	75,16	13,30	88,46
475	71,28	14,04	85,32

Зі збільшенням температури до 425 °С зростають ступені вилучення і перетворення як піритної, так і загальної сірки (рис. 2). При цьому зменшується вміст загальної та піритної сірки у знесірченому вугіллі (табл. 3).

За температур, вищих від 425–450 °С, ступені вилучення сірки починають зменшуватися. Слід зауважити, що найінтенсивніший приріст швидкості реакції окиснення піриту існує за температур, близьких до 425 °С, внаслідок зміни хімізму процесу [6]. Оскільки ступені вилучення сірки характеризують співвідношення між швидкостями реакцій перетворення сірки з отриманням газоподібних продуктів та реакціями газифікації ОМВ вугілля, то таке його зменшення за температур понад 425–450 °С виглядає логічним і узгоджується з попередніми експериментами, що проводилися з іншими марками кам'яного вугілля [6, 10].

Таблиця 3

Вплив температури на вміст сірки у знесірченому вугіллі

Температура, °С	Вміст сірки, % мас.,			
	загальної	піритної	сульфатної	органічної
300	6,32	3,61	1,17	1,54
350	5,52	3,21	1,23	1,09
400	4,54	2,34	1,18	1,02
425	3,22	1,48	0,80	0,94
450	3,43	1,88	0,36	1,18
475	3,94	2,04	0,37	1,53

Проте за зростання температури понад 425 °С зменшується також і ступінь перетворення як загальної, так і піритної сірки. Це вказує на те, що за збільшення температури, вище ніж 425 °С, відбувається не тільки зменшення співвідношення між швидкостями перетворення сірки (насамперед піритної) та ОМВ, але й зменшення інтенсивності перетворення піриту. Причиною цього є те, що за температур понад 425 °С в ході процесу утворюються нелеткі компоненти термічного розкладу (вугілля переходить у пластичний стан), які надалі спікаються, що, своєю чергою, утруднює доступ оксиданту до частинок піриту. Часткове спікання зразків знесірченого вугілля спостерігалось наочно під час проведення дослідів за температур 450 та 475 °С.

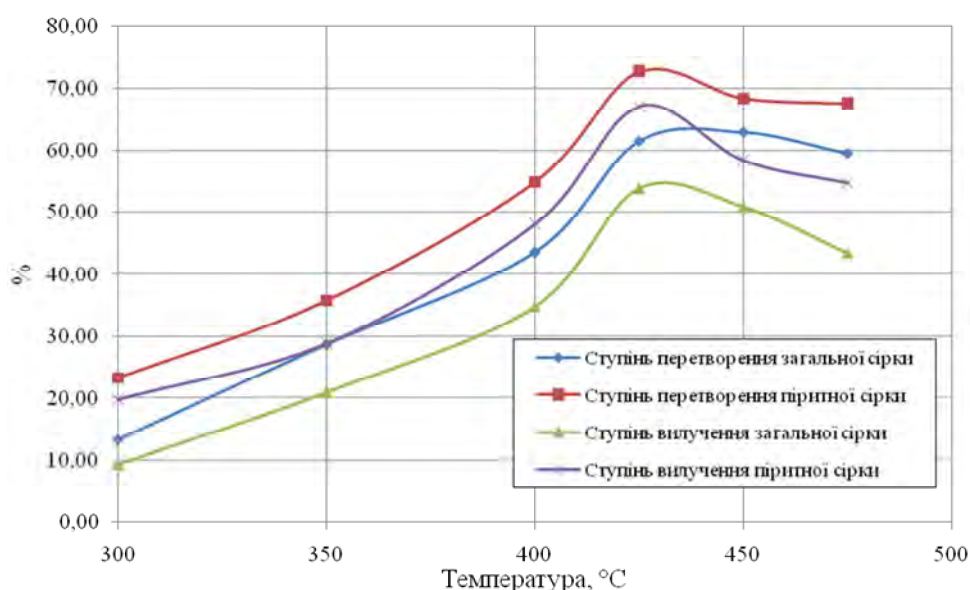


Рис. 2. Залежність ступенів вилучення та перетворення сірки від температури процесу

Технічний аналіз знесірчених зразків вугілля

Температура, °С	Вологість, W ^a , % мас.	Зольність, A ^d , % мас.	Вихід летких, V ^{daf} , % мас.
300	1,47	23,31	33,25
350	1,43	24,92	31,01
400	1,33	25,78	28,53
425	1,31	26,73	24,51
450	1,11	29,40	20,12
475	1,04	31,70	17,89

За знесірчування середньометаморфонованого кам'яного вугілля фактично уся вилучена сірка перетворюється у сірчистий ангідрид (табл. 5). Якщо не враховувати кількість сірки, яка знаходиться у смолі розкладу, то ступінь перетворення загальної сірки характеризує її кількість, що перетворилася у газоподібні продукти, у цьому випадку – діоксид сірки (табл. 5). У випадку використання вугілля на ТЕС та вилучення усього SO₂, який міститься у газах знесірчування, відомими методами [8], ступінь перетворення загальної сірки фактично дорівнюватиме ступеню зменшення викидів сполук сірки у довкілля (забруднення довкілля діоксидом сірки зменшиться, щонайменше, на 60 %, (рис. 2).

Таблиця 5

Вміст у газах знесірчування сірковмісних компонентів

Температура, °С	Вміст, % об.	
	SO ₂	H ₂ S
300	1,30	0,00
350	2,98	0,00
400	5,09	0,00
425	7,14	0,11
450	7,05	0,12
475	6,02	0,09

Висновки. 1. За температур, близьких до 425 °С, швидкість реакцій перетворення піритної і загальної сірки досягає свого максимуму. За подальшого збільшення температури в ході процесу утворюються нелеткі компоненти термічного розкладу (вугілля переходить у пластичний стан), які надалі спікаються, що, своєю чергою, утруднює доступ оксиданту до частинок піриту. Враховуючи потребу досягнення максимальних ступенів вилучення і перетворення сірки, вмісту SO₂ в газах знесірчування, а також виходу знесірченого вугілля, оптимальною температурою слід вважати 425 °С.

2. Ступінь перетворення загальної сірки у процесі оксидаційного знесірчування досліджуваного кам'яного вугілля перевищує 60 %. Це дає змогу стверджувати, що у разі реалізації процесу на теплових електростанціях як першої стадії двоступеневого спалювання вугілля, щонайменше вдвічі можна зменшити забруднення довкілля сполуками сірки.

3. У ході процесу фактично уся перетворена сірка вугілля марки Ж переходить у сірчистий ангідрид, вміст якого за оптимальних умов знаходиться у межах 7 % об. Достатньо високий вміст SO₂ у газах знесірчування дасть змогу концентрувати його одним з відомих циклічних методів.

1. Олійник Т.А., Єгурнов О.І., Панченко В.В. Обґрунтування параметрів технології видалення шкідливих домішок з вугілля Донецького басейну // Вісник Криворізького технічного університету. – 2010. – №25. 2. Проблеми екології / Загальнодержавний науково-технічний журнал. – Донецьк:

Дон НТУ, 2008. – 3 с. 3. Вугільна галузь. Стратегія розвитку та шляхи перетворень: аналітична записка / А.І. Шевцов, М.Г. Земляний, В.В. Вербицький. Публікація розміщена на веб-сайті. – www.db.niss.gov.ua. 4. Саранчук В. Стан вузлехімії в Україні [Електронний ресурс] / Віктор Саранчук // Віртуальна Русь: Бібліотека НТ ім. Шевченка. – Режим доступу: <http://vesna.org.ua/txt/donvisn/t3/02.html>. 5. V. Hayvanovych and S. Pysh'yev. Desulfurization of Low-Rank Coal with High Sulfur Content is the First Stage of Coal Burning at Heat Electric Station // *Energy&Fuels*. – 2003. – Vol. 17. (5). – P. 1186 – 1190. 6. S.V. Pysh'yev, V.I. Gayvanovych, A. Pattek-Janczyk, J. Stanek. Oxidative desulphurization sulphur-rich coal // *Fuel*. – 2004. Vol. 83. – P. 1117–1122. 7. Пиш'єв С.В., Шевчук Х.В., Братичак М.М. Вплив витрати та складу оксиданту на процес знесірчування високометаморфізованого вугілля // *Углекимический журнал*. – 2008. – № 1. – С. 10–15. 8. Розенкоп З.П. Извлечение двуокиси серы из газов / З.П. Розенкоп. – М.: ГХИ, 1952. – 192 с. 9. Пиш'єв С.В. Оксидаційна десульфурізація високосіркового низькометаморфізованого вугілля: автореф. дис. ... канд. техн. наук.: спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих та змащувальних матеріалів». – Львів, 1999. – 149 с. 10. Шевчук Х.В. Оксидаційне знесірчування високометаморфізованого енергетичного вугілля: автореф. дис. ... канд. техн. наук.: спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих та змащувальних матеріалів». – Львів, 2009. – 152 с. 11. Пиш'єв С.В., Гунька В.М., Шевчук Х.В., Братичак М.М., Присяжний Ю.В. Дослідження процесу знесірчування вугілля середнього ступеня метаморфізму // *Углекимический журнал*. – 2009. – №5–6. – С. 11–16. 12. Пиш'єв С.В., Гайванович В.І. Лабораторна установка знесірчування вугілля оксидаційним методом // *Вісник Державного університету "Львівська політехніка"*. – 1996. – №298. – С. 96.

УДК 665.637.8:678.073

Ю.Я. Хлібишин¹, З.Г. Піх¹, І.Я. Почапська²
Національний університет “Львівська політехніка”,
¹кафедра технології органічних продуктів,
²кафедра охорони праці

ОДЕРЖАННЯ БІТУМНОПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВАЖКИХ НАФТОВИХ ЗАЛИШКІВ

© Хлібишин Ю.Я., Піх З.Г., Почапська І.Я., 2011 .

Досліджена можливість одержання на основі важкого залишку орховицької нафти бітумполімерного матеріалу, який за своїми властивостями наближається до дорожніх бітумів. Досліджено вплив різних полімерів та їх кількості на властивості одержаних бітумних матеріалів.

Ключові слова: нафтові залишки, бітуми, полімерні матеріали.

The possibility of obtaining bitum polymeric materials in the base heavy reduce of Orhovetsk oil similar to road bitum is studied. The influence of different polymers and its quantity by properties of bitum materials is determined.

Key words: petroleum residues, bitumen, polymer materials.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Фахівцям в галузі будівництва доріг відомо, що застосування у виробництві асфальтобетонних сумішей навіть найкращого бітуму, який повністю відповідає усім вимогам чинних стандартів, не завжди може повністю гарантувати високу якість дорожнього покриття, якість і довговічність якого залежить від багатьох чинників: складу і властивостей органічного в'язучого – бітуму; якості і гранулометричного складу мінерального наповнювача; дотримання технологічних показників під час виробництва і укладання асфальтобетонної суміші.