© И.И. Шаровар, В.Г. Виткалов, Т.А. Гула, 2006

УДК 622.272

И.И. Шаровар, В.Г. Виткалов, Т.А. Гула

ВЛИЯНИЕ РЕАГЕНТНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ БУРОГО УГЛЯ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ

В разные периоды развития истории России минерально-сырьевые ресурсы в основном определяли состояние экономики страны и служили материальной базой укрепления ее промышленной мощи.

Угли, как и любое другое органическое ископаемое, могут использоваться в двух направлениях: в качестве энергетического топлива и в качестве сырья для химико-технологической переработки.

Основной проблемой использования угля является загрязнения окружающей среды продуктами его переработки, выбрасываемыми в атмосферу.

Основные загрязняющие агенты при массовом сжигании углей:
SO_2, SO_3, H_2S, F, CO_2;
металлы, которые по своему вредному воздействию на окружающую среду можно разделить на две группы: первая (наиболее опасная по токсичности) группа – As, Be, Hg, Cd и вторая – B, Cu, Co, Ni, Se, Pb.

Особую экологическую опасность и одновременно промышленный интерес представляют урано-угольные месторождения и многочисленные рудопроявления урано-угольного типа, известные в Подмосковном, Донецком, Челябинском, Минусинском и Иркутском бассейнах.

В Челябинском угольном бассейне в начале 60-х годов было выявлено Копейское урано-угольное рудопроявление, заключенное в пласте бурого угля мощностью 1 м. Оруденение оконтурено в виде линзы с содержанием урана в ее центральной части до 1000-8500 г/т. В Подмосковном бассейне известно 5 мелких урано-угольных месторождений и большое число рудопроявлений. Наиболее крупное Бельское месторождение в Тверской области является многоярусным и содержит до 28 угольных пластов. Залежи урана прослеживаются по простиранию и падению от нескольких сотен метров до нескольких километров при мощности от 0,1 до 3,0 *м* и вариациях содержания урана от 0,01 (100 *г/т*) до 0,262 % (2620 г/т). Максимальные концентрации урана в углях и параметры рудных объектов связанны с бурыми углями мезозойского возраста [1].

При сжигании ураносодержащих углей уран и продукты его распада (радий и радон) частичного улетучиваются с дымовыми газами и твердыми частицами, а частично обогащают твердые продукты (шлаки, золу). По имеющимся литературным данным, угольная зола обогащается различными элементами в 2–15 раз по сравнению с исходным углем в зависимости от зольности.

В результате детальных специализированных работ на территории России выявлен целый ряд германий-угольных месторождений. Германий-угольные месторождения служат важным источником получения германия в нашей стране. Кларк Германия (по А.П. Виноградову) равен 1,4 г/т. В отличие от урана и других металлов

для промышленного извлечения германия при использовании коксующихся углей достаточно концентрации металла 2,0–4,5 г/т, а энергетических углей – 10–15 г/т. [1]

В германий-угольных месторождениях (в бурых углях) зафиксированы следующее содержание германия, г/т: Миллеровского района Донбасса – 156, Реттиховского месторождения Приморья – до 360, Черемховского месторождения Иркутского бассейна – до 72. Содержание германия определялось в золе углей, а затем пересчитывалось на уголь пропорционально его зольности, однако при сжигании угля с доступом кислорода часть германия теряется вместе с дымовыми газами.

В России, в частности в Восточном Донбассе, германий получают в основном из подсмольных вод и смол коксохимического производства, однако извлекается не более 10 % германия, за рубежом извлекают до 90 % германия преимущественно из пыли дымовых газов.

Кроме урана в урано-угольных месторождениях зафиксированы промышленные концентрации ряда других элементов, г/т: молибдена до 400, селена – до 1200, рения – до 4, германия – до 10, серебра – до 12, иногда золота, свинца и цинка.

Максимальный кларк концентрации накопления (Кк>1000) установлен для ограниченного круга элементов: урана (Подмосковный бассейн – 2400; Челябинский – 3400); ртути (Донецкий бассейн – 3600), рения (Донецкий бассейн – 1140).

Угли подавляющего большинства месторождений Подмосковного бассейна относятся к разряду сернистых и высокосернистых. Содержание серы колеблется от 2 % до 11 %, достигая иногда 25 %. В добываемых в России углях содержится около 10 млн т серы, три четверти которой переходит в атмосферу в виде SO_2. В угле различают четыре формы серы: пиритную, органическую, сульфатную и элементарную. Содержание пиритной и органической серы в угле может быть от десятых долей процента до нескольких процентов.

В общем балансе серы сульфатная и элементарная формы не играют существенной роли, так как содержания сульфатной серы не превышает 0,1–0,2 %, а элементарной – меньше 0,2 %.[3]

Общую сернистость угля принято определять двумя формами серы: пиритной и органической. Основной формой серы является, как правило, пиритная. Органическая сера каменных углей входит в угольное существо интрамолекулярно и распределено в нем равномерно. [3]

Основным загрязняющим фактором горно-энергетического производства являются тепловые электростанции. Здесь все поступившее сырье превращается в отходы, причем отходы при сжигании 1 т антрацита в 4 раза превышают массу использованного топлива. Утилизацией обычно охватывается только зола и шлаки.

Пары воды и двуокись углерода, поступая в атмосферу, включаются в природные циклические процессы и поглощаются растительностью для синтеза органических соединений и регенерации кислорода. Однако, темпы роста использования топлива человеком на несколько порядков выше регенерационных возможностей растительного мира. Только 30 % энергии топлива используется по прямому назначению – для производства электроэнергии, остальное количество рассеивается в окружающую среду в виде горячих газов (10 %) и теплой воды (60 %). Из-за дороговизны методов поглощения двуокиси серы (25-50 %) от общей стоимости оборудования электростанции обычно повсеместно используют метод рассеивания дымовых газов в атмосферу с помощью высоких труб.

Таблица 1

Характеристика испытываемых бурых углей

Характеристика	Единица измерения	Значение
Группа угля		гумусо-сопропелевые
Качественная характеристика угля:		
влага рабочая W^P	%	24.1-32.8
зола A^c	%	37.1-52.0
сера $S^c_{об}$	%	2.2-6
летучие	%	49.6-50.2
теплота сгорания, $Q^Г$	Кдж/кг	25250-29250
Элементный состав горючей массы:		
углерод $C^Г$	%	6.58-6.68
водород $H^Г$	%	5.6-5.8
$(O+N+S)^Г$	%	21-25
Органический состав горючей массы:		
гуминовые кислоты	%	27,9-31,5
первичная смола полукоксования	%	7.1-8.5

Таблица 2

Результаты анализа исследуемых проб

№№ п/п	Наименование шахты	Время обработки t, *ч*	Влага аналитической пробы W^a ,%	Сера общая аналитичес-кого состояния S^a_t, %	Сера общая сухого состояния S^d_t,%
1	«Бельковская», исходная проба	0	12.0	1.15	1.35
2	«Подмосковная», исходная проба	0	7.2	6.02	6.43
3	«Бельковская», $t_в$=6 *ч*	6	16.8	1.12	1.31
4	«Подмосковная» $t_в$=6 *ч*	6	6.4	5.14	5.54
5	«Бельковская», $t_в$=24 *ч*	24	12.1	1.11	1.26
6	«.Подмосковная», $t_в$=24 *ч*	24	10.2	4.56	5.08
7	«Подмосковная», $t_в$=36 *ч*	36	20.2	2.98	3.73

Повышение уровня использования углей может быть обеспечено так же за счет улучшения его качества. Так, снижение зольности углей на 1 % дает эффект роста КПД сжигания в топках электростанций на 0,1, снижает недожог на 1,5–2,0, расход кокса на 2 %. Повышение доли обогащенных углей, резко снижает транспортные расходы. Удаление вредных примесей серы, превышающих 0,7 %, фосфора свыше 0,01 %, ртути, мышьяка, стронция 0,01–0,0016 %, повышает экологическую и технологическую чистоту топлива и соответственно снижает нагрузку на окружающую среду. [3]

Угленосные отложения в Подмосковном бассейне приуроченные к нижней части карбона. Залежи угля распространяются не повсеместно и имеют в большинстве случаев вид обособленных линз неправильной формы, запасы которых составляют около 0,8 млрд т.

Угли бассейна отличаются повышенной зольностью, в связи с чем среди них условно выделяются малозольные (до 35 %), зольные (35-40 %) и многозольные (45-50 %) разности.

Минеральная часть углей на 85-90 % состоит из каолинита и частично гидрооокислов алюминия, 10-15 % приходятся на другие минералы.

Угли характеризуются сравнительно невысокой теплотой сгорания (25116-38344 кДж/кг), довольно значительной сернистостью (3–5, местами до 8 %). [2]

Конкурентоспособность угледобывающей отрасли Подмосковного бассейна может быть достигнута за счет создания прибыльных угольных производств и комплексного использования всей добываемой горной массы.

В этой связи актуальным является повышение экологической безопасности и технологической чистоты топлива, полученного из бурых углей Подмосковного бассейна.

Решение поставленной задачи может быть достигнуто в результате разработки эффективных методов химического воздействия на структуру органической массы угля, например, средой низкокипящих фторалканов и других веществ, близких к ним по физическим и химическим свойствам.

При исследовании влияния на структуру органической массы угля предварительной его обработки низкокипящей жидкостью объектами были выбраны бурые угли Подмосковного бассейна: шахта «Бельковская» и шахта «Подмосковная». Характеристика испытываемых бурых углей представлена в табл. 1.

В качестве реагента была выбрана низкокипящая жидкость с температурой кипения (t = 50 ^{0}C) и плотностью 1,4 т/м^3. Для изучения влияния реагентного модифицирования на поведение серы в буром угле шахты «Подмосковная» и шахты «Бельковская» была разработана методика. Методика включала отбор и приготовления проб для анализа в соответствии и правилами и нормами обработки проб, установленным ГОСТ 10742-71 (СТСЭВ 752-77).

Пробы, обработанные низкокипящей жидкостью выдерживались в плотно закрытой колбе от 6 до 36 часов, затем низкокипящая жидкость сливалась в чистую колбу и определялся ее химический состав. Далее проба угля выдерживалась в открытой колбе до полного улетучивания реагента.

Анализ серы в исходной пробе и пробах обработанных низкокипящей жидкостью были проведены по методике Шешко в научно-производственном филиале «Жилевская ОПОФ – углепродукт », которые представлены в табл. 2.

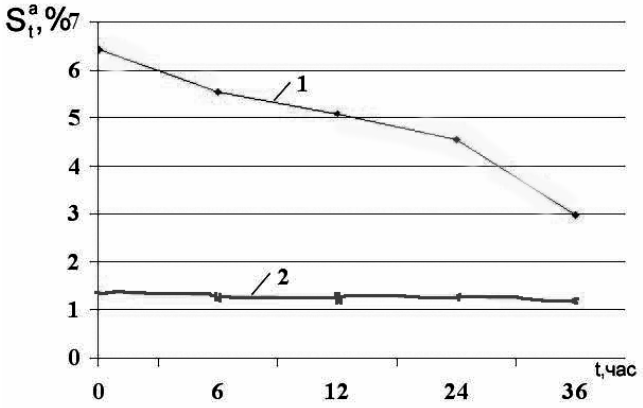
Результаты исследований показали, что модификация бурого угля низкокипящей жидкостью способствует уменьшению процентного содержания серы, по сравнению с исходной пробой (рисунок).

С увеличением времени воздействия на органическую массу бурого угля сера претерпевает существенные изменения.

Для бурого угля, модифицированного Z–раствором (низкокипящим фторал-каном), в период его нахождения внутри пробы, уменьшение процентного содержания серы общего аналитического состояния можно объяснить разложением пирита и переходом части серы в раствор.

Использование низкокипящей жидкости для производства энергетического и бытового топлива на основе технологии реагентного модифицирования, обеспечивает повышение качества топлива на основе бурого угля и повышение его потребительских свойств и товарной стоимости.

Разрабатываемая технология реагентного модифицирования бурого угля особенно актуальна при создании методов ос-



Изменение процентного содержания серы от времени обработки бурого угля низкокипящей жидкостью ш. «Подмосковная», ш. «Бельковская»

воения урано-угольных месторождений Подмосковного бассейна. Так как урановые компоненты рассеяны, в основном, в углистом веществе и прослойках глинистой породы, буроугольного пласта, представленных каолинитами, отличающихся низкой проницаемостью, использовать традиционные методы подземного выщелачивания, практически невозможно.

Использовать метод переработки золы и шлаков для извлечения урана методами кучного выщелачивания также проблематично из-за необходимости сжигания высокосернистых углей в районах с высокой плотностью населения. Это обусловлено массовыми выбросами сернистого газа и уносом части урансодержащих компонентов с аэрозолями в процессе сжигания. Проведенные исследования позволяют выделить породу из структуры бурого угля до его сжигания и провести последующее ее кучное выщелачивание в изолированных емкостях, желательно в подземных условиях с размещением переработанной горной массы, не содержащей углистого вещества, в выработанном пространстве шахты, что позволит существенно улучшить экологическую обстановку в угледобывающих районах за счет снижения сдвижений поверхности и устранения породных отвалов, являющихся в настоящее время основным источником загрязнения окружающей среды.

Модифицированное углистое вещество может подвергаться предварительному выщелачиванию ценных компонентов, в том числе и урана, а потом, уже обессеренное, подвергается сжиганию. Технико-экономическая целесообразность последующей комплексной переработки золы и шлаков должна обосновываться соответствующими расчетами после завершения экспериментальной отработки отдельных элементов технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смыслов А.А. и др.* Недра России. СПб. – М.: СПбГГИ (ТУ). 2001 - 547 с.

2. *Потапенко В.А. и др.* Подмосковный угольный бассейн. Тула: «Гриф и Ко», 2000. – 276 с.

1. *Каталымов А.В., Кобяков А.И.* Переработка твердого топлива. Калуга: Издательство Н. Бочкаревой. 2003 – 248 с.

Коротко об авторах

Шаровар И.И. – профессор, доктор технических наук,
Виткалов В.Г. – доцент, кандидат технических наук,
Гула Т.А. – аспирант,
кафедра «Подземная разработка пластовых месторождений», Московский государственный горный университет.