

Топливо и энергетика

УДК 662.6

Фатеев А.И.¹, Романова Л.А.², канд. хим. наук

¹ **Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев**
ул. Андреевская, 19, 04070 Киев-10, Украина, e-mail: cetii.kiev.ua

² **Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев**
ул. Кржижановского, 3, 03680 Киев-142, Украина, e-mail: diripms.kiev.ua

Влияние технологических факторов на процесс отмывки вредных примесей из соленых углей Украины

Приведены результаты экспериментального исследования процесса обессоливания соленого угля водной промывкой. Исследовано влияние продолжительности, соотношения масс воды и угля, а также условий, при которых осуществляется контакт угля с водой (интенсивность и характер перемешивания, температура среды, размер частиц угля) на процесс обессоливания соленого угля, который имеет в своем составе примеси в виде различных соединений натрия и хлора. *Библ. 6, рис. 4, табл. 1.*

Ключевые слова: соленый уголь, обессоливание, водорастворимые соединения.

В условиях резкого колебания цен на импортируемые природный газ и мазут возникает необходимость расширения топливной базы тепловых электростанций Украины за счет привлечения стабильных внутренних источников топлива. Одним из них может стать так называемый соленый каменный уголь, значительные запасы которого находятся на Западном и Северном Донбассе (Новомосковское, Богдановское, Петряковское месторождения) и составляют 10–12 млрд т. Залежи данного угля характеризуются небольшими глубинами залегания (300–600 м), значительными мощностями пластов (в некоторых случаях до 3–5 м), приемлемой теплотой сгорания (6000–7000 ккал/кг) и низкой зольностью (10–15 %) [1].

Особенность соленых углей заключается в наличии в них значительного количества примесей в виде различных соединений натрия и хлора, концентрация которых превышает их

обычное содержание в углях. Большинство исследователей в качестве критерия солености использует содержание оксида натрия (Na_2O) в угле или его золе. В Украине к соленым относят угли с содержанием Na_2O в золе более 2 % или более 0,4 % на сухую массу угля, содержание хлора при этом лимитируется значением не более 0,5 % на сухую массу угля [1]. При прямом сжигании данных углей ухудшаются экологические показатели блока, а также происходят коррозия и шлакование топочных поверхностей котлоагрегата. В украинских соленых углях преобладают водорастворимые соединения Na и Cl, основным из которых является галит (каменная соль, NaCl); его доля в общем содержании соединений Na и Cl составляет 70–100 % [2, 3].

С целью исследования возможности вовлечения соленых углей в топливный баланс Украины в Институте угольных энерготехнологий

НАН Украины проведены эксперименты, направленные на подтверждение возможности вымывания соединений Na и Cl из украинских солевых углей. В результате было установлено, что при нахождении угля в воде концентрация Na и Cl в нем постепенно уменьшается. Так, за 6 сут пребывания в дистиллированной воде без какого-либо дополнительного воздействия из угля удаляется более 60 % натрия и 65 % хлора [4], что является достаточным для дальнейшего использования данного угля без каких-либо нежелательных последствий. Эти результаты подтверждают возможность организации процесса очистки данного угля способом водной промывки.

Процесс обессоливания угля водной промывкой характеризуется воздействием таких факторов, как продолжительность контакта угля с водой, соотношение масс воды и угля, а также условий, при которых осуществляется контакт угля с водой (интенсивность и характер перемешивания, температура среды, размер частиц угля). Задачей данного исследования было экспериментальное изучение влияния этих факторов на процесс обессоливания.

Эксперименты проводились на образце керновой пробы угля Богдановского месторождения с характеристиками, приведенными ниже:

Низшая теплота сгорания $Q_{\text{г}}$, МДж/кг	– 18,8
Зольность $A_{\text{д}}$, %	– 11,2
Влажность $W_{\text{г}}$, %	– 9,6
Выход летучих $V_{\text{д}}$, %	– 35,9
Na_2O в золе, %	– 5,4
Хлор Cl г, %	– 0,91

Предварительно подготовленные навески угля помещались в емкости с дистиллированной водой, после чего выполнялась водная промывка. В зависимости от поставленной задачи в экспериментах варьировались температура, продолжительность, интенсивность перемешивания. Неизменными для всех опытов были размер частиц (от 0 до 0,2 мм) и соотношение масс угля и воды (1 : 10), за исключением опытов, направленных на изучение влияния данных факторов.

Количество отмытого натрия определялось атомно-адсорбционным методом, который базируется на зависимости между концентрацией элемента в растворе и интенсивностью его излучения, измеряемой на атомно-адсорбционном спектрофотометре. В первоначальных опытах контролировалось содержание Na в водных вытяжках, а в дальнейшем использовалась методика измерения содержания Na_2O в золе в соответствии с ГОСТ 10538–87 [5]. Содержание хлора определялось методом титрования, кото-

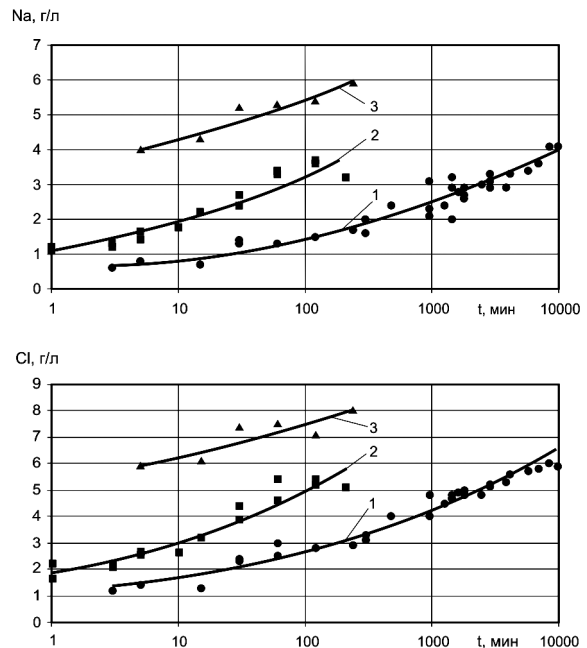


Рис. 1. Зависимость количества ушедшего в водные вытяжки Na и Cl от времени обессоливания при разных температурах, °С: 1 – 20; 2 – 60; 3 – 100.

рый основан на измерении количества образовавшегося осадка хлорида серебра.

Для изучения влияния температуры на процесс обессоливания были выполнены опыты при температурах 20, 60 и 100 °С (кипение). Процесс отмывки проходил от 1 мин до нескольких десятков часов. Для поддержания постоянной температуры сосуд помещали в термостат. Эксперименты показали, что температура воды, при которой происходит процесс отмывки, существенно влияет на интенсивность перехода соединений Na и Cl в раствор (рис. 1).

При 60 °С уже за 90 мин были получены значения концентрации Na в угле, меньшие предельно допустимых (0,4 % Na_2O в угле), при которых возможно его использование без негативного воздействия на поверхности котельного агрегата и на окружающую среду. При 20 °С такие результаты достигаются лишь за 48 ч. Увеличение температуры воды до 100 °С позволило получить приемлемые значения уже за первые минуты промывки. Изменение содержания Cl в отмыгом угле в зависимости от времени вымачивания, как и в случае Na, при 60 и 100 °С демонстрирует более интенсивный переход соединений Cl в раствор. При 60 °С приемлемое значение получено уже за 30 мин, при 100 °С – за первые несколько минут. Таким образом, увеличение температуры процесса приводит к существенной интенсификации отмывки.

Исследовали еще один фактор возможной интенсификации процесса обессоливания – влияние перемешивания. Эксперименты проведены для температур 20, 60 и 100 °С, число оборотов лопаток двигателя $n = 1000$ об/мин. Установлено, что интенсивное перемешивание, как и температура, существенно ускоряет процесс обессоливания (рис.2). Приемлемые значения концентраций Na и Cl в угле (менее предельно допустимых) достигаются за короткие промежутки времени. Причем увеличение температуры водной среды, при которой происходит перемешивание, приводит к существенному сокращению времени обессоливания.

Интенсивность обессоливания достаточно сильно зависит от типа и скорости движения перемешивающих устройств. Это следует из рис.3, где при одинаковой температуре сопоставляются темпы отмывки при отсутствии перемешивания, а также при перемешивании двигателем и магнитной мешалкой (с числом оборотов примерно вдвое меньшим, чем у двигателя).

Полученные опытные данные по переходу примесей в воду при разных температурах и интенсивностях перемешивания в зависимости от продолжительности можно аппроксимиро-

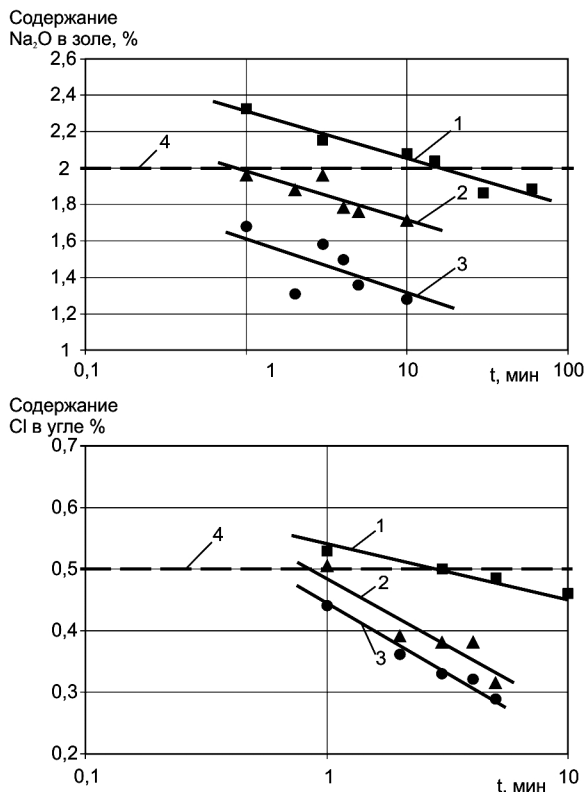


Рис.2. Зависимость содержания Na (в пересчете на Na₂O в золе) и Cl в отмытом угле от времени перемешивания при разных температурах, °С: 1 – 20; 2 – 60; 3 – 100; 4 – предельно допустимые концентрации Na₂O и Cl.

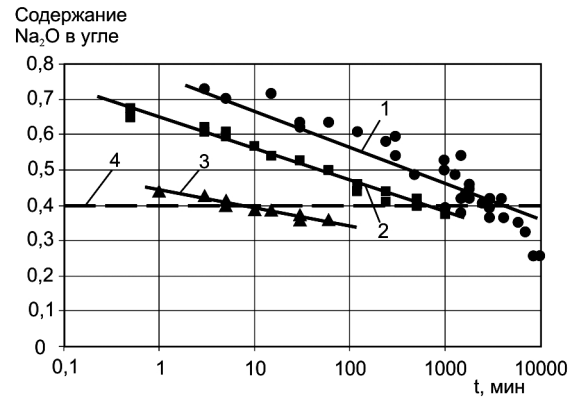


Рис.3. Зависимость содержания Na₂O в отмытом угле при температуре 20 °С от интенсивности перемешивания: 1 – без перемешивания; 2 – перемешивание магнитной мешалкой (500 об/мин); 3 – перемешивание двигателем (1000 об/мин); 4 – предельно допустимые концентрации Na₂O в угле.

вать степенными зависимостями, дифференцирование которых по времени дает скорость процесса растворения. Представляет интерес сопоставление полученных значений скорости с вытекающими из модельных представлений процесса выщелачивания.

Установленное в экспериментах сильное влияние перемешивания (наряду с температурой) на скорость процесса выщелачивания водорастворимых соединений из угольного вещества указывает на то, что процесс происходит во внешнедиффузионной области [6], то есть его скорость лимитируется скоростью перемещения растворенного вещества от поверхности угля в объем раствора. Это означает, что диффузия в порах угля (внутридиффузионная область), а также фазовое и химическое превращение растворяемой субстанции (кинетическая область) происходят с большими скоростями и потому не лимитируют скорость всего процесса.

Таким образом, в наших условиях скорость процесса выщелачивания NaCl можно описать так [6]:

$$dm_{\text{NaCl}}/dt = [S (C_o - C_{\text{нас}})/\delta]/D_0 e^{E/RT},$$

где S – площадь наружной поверхности частиц угля; C_o , $C_{\text{нас}}$ – массовые концентрации NaCl соответственно в объеме раствора и у поверхности частицы (принимаемая равной концентрации насыщения); δ – толщина тонкого градиентного слоя; D_0 – коэффициент диффузии; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Пример полученных в результате обработки опытных данных зависимостей скорости растворения NaCl от обратной температуры приведен

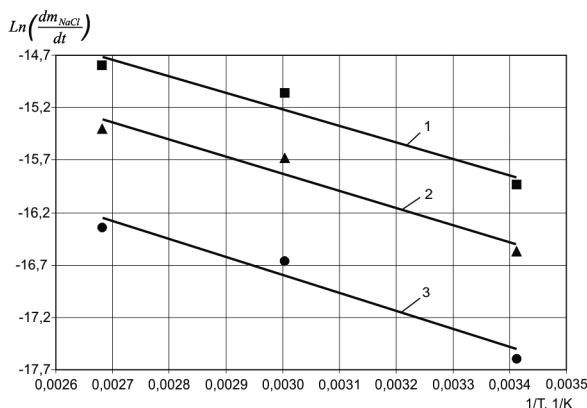


Рис.4. Температурные зависимости скорости растворения NaCl по опытным данным в режиме перемешивания двигателем при разном времени обессоливания, мин: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 3.

на рис.4 (предполагалось, что растворенное вещество полностью состоит из NaCl). Как видно, полученные экспериментальные точки при разных температурах с небольшим разбросом можно аппроксимировать прямой линией, по наклону которой находится энергия активации, составляющая $E = 14$ кДж/моль. Такая величина E согласуется с типичным для внешнедиффузионной области диапазоном 8–25 кДж/моль [6], что наряду с сильным влиянием перемешивания подтверждает протекание процесса выщелачивания во внешнедиффузионной области.

Необходимость определения влияния соотношения количеств угля и воды (Т : Ж) на процесс обессоливания связана с ограниченностью водных ресурсов в регионах страны, которые расположены вблизи месторождений соленого угля, и высокой стоимостью водоподготовки и водоочистки. Из результатов, полученных при варьировании соотношения Т : Ж по массе в пределах от 1 : 3 до 1 : 10 (интенсивное перемешивание при 20 °С), следует, что в этих пределах соотношение Т : Ж если и влияет на процесс обессоливания угля, то весьма незначительно. Изменение содержания Na₂O в золе в зависимости от соотношения уголь : вода (Т : Ж) и времени обессоливания угля показано в таблице.

Содержание Na₂O в золе от времени обессоливания угля

Т : Ж	3 мин	5 мин	10 мин
1 : 3	2,49	1,96	1,75
1 : 5	2,30	1,85	1,72
1 : 10	2,29	1,80	1,70

Существенным оказалось влияние размера частиц угля на процесс отмывки Na и Cl из соленого угля. Были исследованы его классы 0,09–0,2; 0,2–0,4; 0,4–0,63; 0,63–1; 1–1,6; 1,6–2,5; 2,5–3; 3–5 мм. Установлено, что с увеличением размера частиц качество обессоливания резко ухудшается. Для фракции менее 1 мм для достижения требуемого содержания по концентрации Na₂O в угле достаточно 5 мин, для фракции 3–5 мм – до 20 мин.

Выводы

Выполненные исследования процесса водной промывки соленых углей указывают на существенное влияние температуры и перемешивания на процесс перехода соединений Na и Cl в водные вытяжки. Это наряду с видом полученной температурной зависимости скорости растворения указывает на протекание процесса выщелачивания во внешнедиффузионной области (скорость процесса выщелачивания лимитируется скоростью перемещения растворенного вещества от поверхности угля в объем жидкости). Установлено сильное влияние размера частиц угля на процесс вымывания соединений Na и Cl. Определено, что изменение соотношения количества угля и воды (Т : Ж) в пределах от 1 : 3 до 1 : 10 не оказывает существенного влияния на процесс обессоливания.

Список литературы

1. Исследование электрофизических и физикохимических свойств «соленых» углей : (Промежуточ. отчет о НИР) / Ин-т физикоорг. химии и углехимии АН Украины; руководитель В.И.Саранчук. – № ГР 0185.0013540. – Донецк, 1985. – 82 с.
2. Белецкий В.С., Пожидаев С.Д., Кхелуфи А., Сергеев П.В. Перспективы освоения соленых углей Украины. – Донецк : Донец. гос. техн. ун-т, 1998. – 96 с.
3. Исследование характера распределения соединений щелочных металлов в Новомосковском месторождении и обогатимости углей по соли путем промывки : (Промежуточ. отчет о НИР) / Ин-т минерал. ресурсов Украины; руководитель С.Д.Пожидаев. – № 41-9/484. – Днепропетровск, 1980. – 90 с.
4. Фатеев А.И., Левченко Н.И. Відмивання водою соложеного вугілля Західного Донбасу України від Na та Cl // Збагачення корисних копалин. – 2011. – Вип. 45. – С. 18–22.
5. ГОСТ 10538–87. Топливо твердое. Методы определения химического состава золы. – Введ.01.01.87.
6. Медведев А.С. Выщелачивание и способы его интенсификации. – М. : Моск. ин-т стали и сплавов, 2005. – 240 с.

Поступила в редакцию 30.07.14

Фатеев А.І.¹, Романова Л.О.², канд. хім. наук

¹ **Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, Київ**
вул. Андріївська, 19, 04070 Київ-10, Україна, e-mail: cetii.kiev.ua

² **Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Київ**
вул. Кржижановського, 3, 03680 Київ-142, Україна, e-mail: diripms.kiev.ua

Вплив технологічних факторів на процес відмивання шкідливих домішок з солоного вугілля України

Наведено результати експериментального дослідження процесу знесолення солоного вугілля водним промиванням. Досліджено вплив тривалості, співвідношення мас води та вугілля, а також умов, за яких відбувається контакт вугілля та води (інтенсивність та характер перемішування, температури середовища, розмір частинок вугілля), на процес знесолення солоного вугілля, що має у своєму складі домішки у вигляді різних сполук натрію та хлору. *Бібл. 6, рис. 4, табл. 1.*

Ключові слова: солоне вугілля, знесолення, водорозчинні сполуки.

Fateev A.I.¹, Romanova L.O.², Candidate of Chemical Science

¹ **Coal Energy Technology Institute of National Academy of Science of Ukraine, Kiev**

19, Andriivska Str., 04070 Kiev-10, Ukraine, e-mail: cetii.kiev.ua

² **Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Science of Ukraine, Kiev**

3, Krzhizhanovskiy Str., 03680 Kiev-142, Ukraine, e-mail: diripms.kiev.ua

Influence of Technological Factors on the Process of Washing Harmful Impurities from the Saline Coal of Ukraine

The results of the experimental study on cleaning of salt coal by water washing are presented. It has been researched the influence of the duration, the mass ratio of water and coal, and the conditions by contacting coal with water (nature and intensity of mixing, environment temperature, particle size) for desalting process salty coal which incorporates the impurities in the form of various sodium compounds and chlorine. *Bibl. 6, Fig. 4, Table 1.*

Key words: saline coal, desalting, water-soluble impurities.

References

1. Research of electrophysical and physicochemical properties of the «salt» coal : (Promezhutochnyj otchet o NIR); Institut fizikoorganicheskoy himii i uglehimii AN Ukrainy; rukovoditel' V.I.Saranchuk, № GR 0185.0013540. Donetsk, 1985, 82 p. (Rus.)
2. Beleckij V.S., Pozhidaev S.D., Khelufi A., Sergeev P.V. Prospects of development of Ukrainian salt coal. Donetsk : Doneckij gosudarstvennyj tehnikeskij universitet, 1998, 96 p. (Rus.)
3. Researching the character of the distribution of alkali metal compounds and coal washability on salt by washing-out in Novomoskovskiy field : (Promezhutochnyj otchjot o NIR); Institut mineral'nyh resursov Ukrainy; rukovoditel' S.D.Pozhidaev, № 41-9/484. Dnepropetrovsk, 1980, 90 p. (Rus.)
4. Fateev A.I., Levchenko N.I. Water washing off salty coal of Western Donbas of Ukraine from Na and Cl. *Zbagachennja korysnyh kopalyn*, 2011, 45, pp. 18-22. (Ukr.)
5. GOST 10538-87. Solid fuel. Methods for determination of chemical composition of ash. — 01.01.87. (Rus.)
6. Medvedev A.S. Leaching and methods for intensification of this process. Moscow : Moskovskij institut stali i splavov, 2005, 240 p. (Rus.)

Received July 30, 2014