

**А.І. ФАТЕЄВ,  
Н.І. ЛЕВЧЕНКО**

(Україна, Київ, Інститут вугільних енерготехнологій НАН України)

## **ВІДМИВАННЯ ВОДОЮ СОЛОНОГО ВУГІЛЛЯ ЗАХІДНОГО ДОНБАСУ УКРАЇНИ ВІД Na ТА Cl**

У зв'язку з відсутністю значних покладів нафти та газу, та погіршенням якості твердого палива, яке використовується в енергетиці, особливе значення набуває пошук нових альтернативних джерел енергоресурсів. Одним з яких може стати введення в паливно-енергетичний комплекс України так званого солоного вугілля, значні поклади якого розвідані у Західному Донбасі і складають приблизно 12 млрд т [2]. Українське солоне вугілля є одним з найбільш високометаморфічних і є або перехідним від бурих до довгополум'яних, або довгополум'яними чи газовими. Ще одним важливим чинником є час і спосіб засолення вугілля. За часом засолення існують три можливі варіанти: при торфо-накопленні (сингенезі), на стадії раннього вуглеутворення (диагенеза), та в пласті вже сформованого вугілля (стадія епігенезу). Аналіз цих варіантів, по відношенню до українського солоного вугілля, проведений багатьма вченими, показав, що має місце засолення на стадії епігенезу [3]. Тобто засолення відбувалося шляхом проникнення сольового розчину у вугілляні пласти по тріщинам.

Досі не існує єдиного критерію віднесення вугілля до солоного. Основним принципом їх виділення з ряду інших є високий вміст шкідливих домішок, які визивають значні технічні та екологічні проблеми в переробці, такі як шлакування та корозія поверхонь нагріву котельного агрегату. Більшість дослідників за критерій солоності приймають вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі чи його золі. Гранично допустимі значення цих критеріїв у деяких країнах коливається від 0,3 до 1,0% вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі на суху масу, чи від 2,0 до 5,5 % вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  у золі [1-3]. Вміст хлору при цьому лімітується значенням не більше 0,5 % на суху масу вугілля. Однак методика віднесення вугілля до солоного, по вмісту у ньому оксидів натрію недосконала. При підвищеному вмісті у вугіллі сполук натрію, у вигляді тугоплавких мінералів, негативних явищ зв'язаних зі шлакуванням не відбувається. Вони мають місце лише при наявності легкоплавких сполук  $\text{Na}$ -хлориду, сульфату чи гуматів натрію. Тому Інститутом фізико-органічної хімії і вуглехімії НАНУ запропонований найбільш досконалий, на наш погляд, метод визначення критеріїв засолення. Спочатку визначають вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  в золі, на підставі чого розраховують його вміст у сухому вугіллі. Коли вміст  $\text{Na}_2\text{O}$  у вугіллі вище прийнятого гранично допустимого, чи вміст хлору перевищує допустиму норму, то визначають вид сполук натрію у вугіллі. Якщо натрій входить до складу  $\text{NaCl}$ , сульфату чи гуматів, то вугілля відносять до солоного.

На сьогоднішній день у світі існують два напрямки переробки солоного вугілля. Без знесолення: спалювання з додаванням домішок (силікати лужних

## **Загальні питання технології збагачення**

металів, каолін, кремнієві кислоти, кварц, оксид магнію, веруліт); пряме спалювання; піроліз; газифікація; зрідження; напівкоксування; комплексна переробка з виділенням гуматів. Зі знесоленням: пряме промивання у водному середовищі; сумісне промивання (гідротранспорт, масляна агломерація, комбіноване – масляна агломерація та гідротранспорт); на відкритому повітрі; іонний обмін; у різноманітних розчинах (кислотах та аміаку).

Проблема переробки солоного вугілля привертає увагу багатьох вчених. На сьогоднішній день у багатьох країнах було знайдено ряд альтернативних рішень та способів використання вугілля без його попереднього збагачення. Так, у Німеччині та Англії намагалися спалювати попередньо розубожене глиною солоне вугілля [4, 5]. Основним недоліком цього способу було зменшення теплоти згорання, що значно зменшувало техніко-економічні показники процесу спалювання. У цих же країнах проводилися і дослідження по спалюванню солоного вугілля з присадками сполук Mg та Ca, які показали ефективність такого прийому для зв'язування несиликатного натрію [6]. Однак використання присадок також погіршували технологічні показники процесу спалювання. Були також проведені дослідницькі роботи з напівкоксування солоного вугілля. При цьому близько 50% оксиду натрію і 60...80% хлору переходило у напівкокс. Вихід рідких продуктів в залежності від режиму коксування коливається в межах від 5...50%. Були спроби прямого спалювання, так у США солоне вугілля спалювали в топках, які були обладнані додатковими пристосуваннями очищення екранів [4]. Проте, ці заходи виявилися неприйнятними для очищення поверхонь пароперегрівачів із-за виникнення термічної напруги в трубах. Також виконані дослідження по зрідженню солоного вугілля, однак на пілотній установці спостерігалось активне кородування робочих поверхонь нагріву.

Також, зважаючи на значні запаси солоного вугілля, досить глибоко цією проблемою займалися і в Україні. Так Дніпропетровським хіміко-технологічним інститутом (ДХТІ) виконані дослідження по збагаченню солоного вугілля Новомосковського родовища шляхом газифікації у киплячому шарі під тиском [7]. Дослідження проведені по даній технології, показали придатність вугілля Новомосковського родовища для газифікації. Однак було зафіксовано значну корозію сталей, що обумовлювалась дією водяної пари насиченої сірчаними та лужними компонентами, а також сполуками хлору. Також понад 20 років Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії НАН України та Інститут вугільних енерготехнологій НАН України займалися технологіями ступенового спалювання вугілля, які дозволяють істотно знизити чи навіть звільнитися від негативного впливу натрію та хлору. Численні експерименти по дослідженню усунення негативного впливу лужних металів та хлору в різних процесах термообробки дозволили встановити оптимальні умови для екологічно чистого і високоефективного спалювання солоного вугілля України [8,9]. Було запропоновано декілька способів спалювання вугілля.

Перший спосіб направлений на зниження вмісту сполук хлору в продуктах згорання солоного вугілля, шляхом термічної переробки, отримання газоподібних продуктів та коксу, з подальшим спалюванням коксового залишку в цирку-

## **Загальні питання технології збагачення**

люючому киплячому шарі. У результаті даного способу з вугілля вимивається більш ніж 90% Cl. Другий спосіб направлений на зменшення впливу корозії на поверхні нагріву та системи очищення продуктів термічної переробки вугілля від сполук хлору, шляхом двухступеневого очищення гранульованим оксидом магнію газоподібних продуктів газифікації. Третім і, мабуть, найбільш вигідним способом термічної переробки солоного вугілля є попередня газифікація в циркулюючому киплячому чи аерофонтанному передтопку, з подальшим спалювання очищених продуктів газифікації.

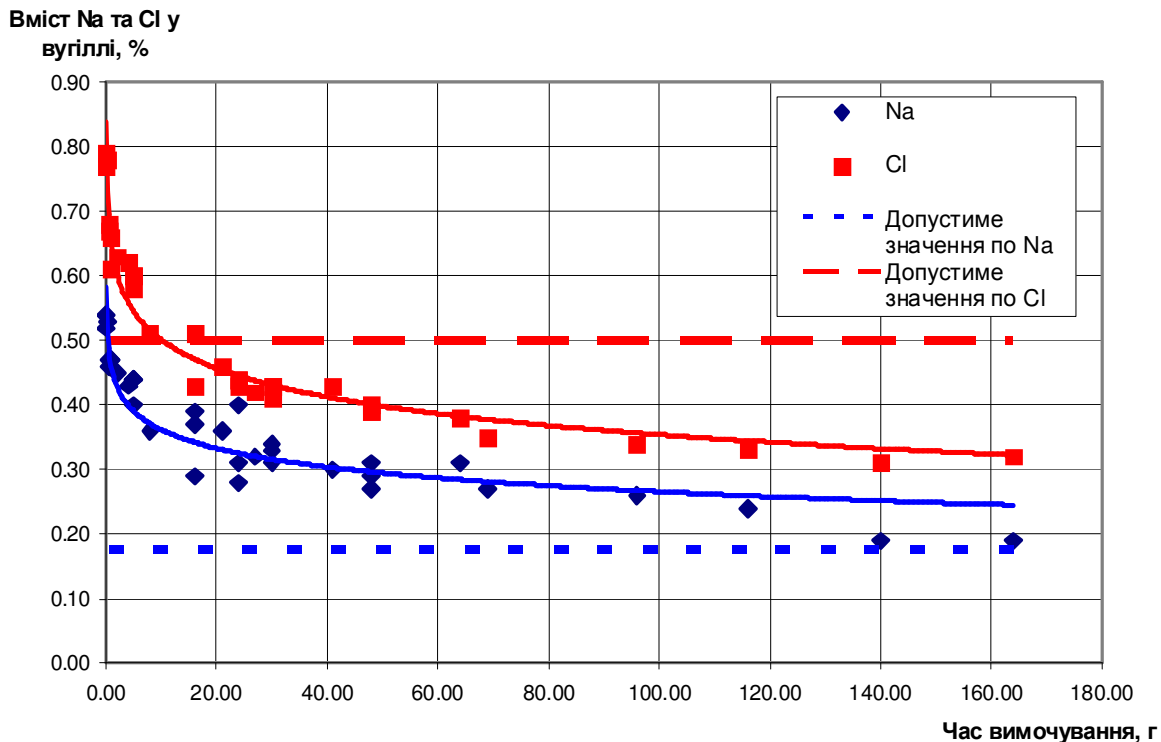
Також Державним інститутом мінеральних ресурсів, Донецьким державним технічним університетом та НПО "Хаймек" були проведені глибокі комплексні дослідження облагородження солоного вугілля, шляхом водної промивки [10]. Дані дослідження показали дуже хороші результати і перспективність використання.

Саме даний спосіб водної промивки привертає найбільше уваги, виходячи з того факту, що засолення відбувалося на стадії епігенезу. В результаті чого, шкідливі домішки знаходяться не в структурі вугілля, а на його периферії, при цьому практично у всіх випадках домінуючими домішками у вугіллі є водорозчинні сполуки натрію, тому нами зроблена спроба створення такої технології, що дозволить без значних затрат на очищення отримувати вугілля необхідної якості.

Нами у Інституті вугільних енерготехнологій виконані дослідження, метою яких було отримання даних, що до процесу вимивання шкідливих домішок, таких як Na та Cl, з українського солоного вугілля. Експерименти проводилися шляхом змішування солоного вугілля Богданівського родовища з дистильованою водою. З подальшим витримуванням, без усяких збуджень, при сталій кімнатній температурі, від 3 хв до 164 год. Для усереднення та зменшення похибки експерименту, вугілля ретельно перемішувалося, після чого методом квартування відбиралась необхідна для дослідів кількість. Далі дане вугілля молотось до фракції  $\leq 0,2$  мм і знову ретельно перемішувалося. Після чого відбувався процес водної промивки, попередньо зважені проби вугілля поміщали у лабораторні склянки в яких знаходилася дистильована вода, при чому відношення Т:Р складало 1:10.

Після необхідного часу вимочування відбувався процес фільтрування, в результаті ми отримували прозорий розчин, який віддавали на аналіз. Вміст Na у якому визначався атомно-адсорбційним методом, який базується на залежності між концентрацією елементу в розчині і інтенсивністю його випромінювання, що вимірюється на атомно-адсорбційному спектрофотометрі. Вміст Cl визначався методом титрування, який базується на утворенні осаду хлориду срібла. В якості індикатора беруть хромат калію, який після досягнення точки еквівалентності, утворює з надлишком срібла цегляно-червоний осад  $Ag_2CrO_4$ . Для визначення максимальної кількості водорозчинного Na та Cl, що знаходиться у вугіллі, був проведений дослід з кип'ятінням. В результаті отримавши вміст Na та Cl у вихідному вугіллі, визначали яка кількість шкідливих домішок залишилася після відмивання. На основі цих даних був побудований графік залежності, вмісту Na та Cl у відмитому вугіллі від часу вимочування (рисунок).

## Загальні питання технології збагачення



Залежність вмісту Na та Cl у відмитому вугіллі від часу вимочування

Аналізуючи даний графік ми можемо зробити висновок, що зі збільшенням часу вимочування вміст Na та Cl у вугіллі зменшується. Пунктирними лініями вказані гранично-допустимі концентрації даних домішок, нижче яких можливе використання даного вугілля, без шкідливої дії, на поверхні котельного агрегату та на навколишнє середовище. Як бачимо, по вмісту Na, за 164 год нам не вдалося досягнути необхідного значення, але ми майже наблизилися до нього. По вмісту Cl більш сприятливі значення – десь за 8-10 год отримуємо прийнятні значення для використання. Також слід зауважити, що за 20 год знаходження у воді, з вугілля вимивається 50 % присутнього у ньому натрію та хлору. Це свідчить про те, що дійсно домінуючими домішками у вугіллі є водоросчинні сполуки, беручи це до уваги слідуючим етапом нашої роботи буде інтенсифікація процесу відмивання. Даний процес буде відбуватися шляхом впливу різноманітними чинниками, зміною відношення Т:Р, перемішуванням, зміною температури та інш. У результаті чого нами будуть отримані залежності, на підставі яких стане можливим створення технології, яка буде відповідати вимогам сьогодення.

Проведені експериментальні дослідження дозволяють встановити основні закономірності процесу очищення соленого вугілля шляхом водної промивки та перспективність його енерготехнологічного застосування.

### Список літератури

1. Перспективы освоения соленых углей Украины / В.С. Белецкий, С.Д. Пожидаев, **Збагачення корисних копалин, 2011. – Вип. 45(86)**

## **Загальні питання технології збагачення**

**А.Кхелуфи и др.** – Донецк: ДонГТУ, УКЦентр, 1998. – 96с.

2. Исследование электрофизических и физикохимических свойств "соленых" углей: Отчет о НИР (промежуточный) / Институт физикоорганической химии и углехимии АН Украины: руководитель В.И.Саранчук.-№ ГР 0185.0013540.-Донецк: 1985-82 с.: ил.

3. Методические разработки по изучению соленых углей Западного Донбасса / **С.А. Пожидаев, Р.А. Грицай, А.В. Иванова и др.** – К.: Наук. думка, 1981. – 56 с.

4. **Lehman H.** Zur Kenntnis des eoanen Salzkohlen. // Bergbantechnik. – 1967. – №7. – P. 350-355.

5. **Hodges N.J., Ladner W.R., Martin T.G.** Clorene in Coal: a Review of its Origin and Mode of Occurence. // J.Inst.Energy. – 1983. – №128. – P. 58-169.

6. **Гоу М.** Коррозионные действия примесей, содержащихся в топливе // Энергетика за рубежом. – М.: 1965. –33 с.

7. **Ефремов Ю.М., Хоменкова Л.П., Фоменко О.С., Черненко И.И.** Газификация соленых углей Донбасса. Переработка углей для получения синтетических топлив // Сборник научных трудов. – М.: ИОТТ, 1986. – С. 142-146.

8. Дослідження методів газифікації та спалювання енергетичного та забалансованого вугілля в потоці та киплячому шарі під тиском з метою розробки технічного завдання на створення дослідно-промислових парогазових установок на твердому паливі (заклуч.) : Звіт про НДР / Наук.-техн. центр вугіл. енерготехнологій НАН та Мінпаливенерго України. – № ДР 01964008675. – К., 1997.

9. Технология наземной газификации украинского высокозольного и засоленного угля в потоке и циркулирующем кипящем слое для парогазовых установок на твердом топливе : Отчёт о НИР / Наук.-техн. центр угол. енерготехнологий НАН и Минтопэнерго Украины. – К., 1996.

10. **Пожидаев С.Д., Бойко П.Г., Ткаченко Н.П.** Схема получения облагороженного топлива из соленых углей Донбасса промывкой технической водой // Структура и свойства ископаемых углей. – К.: Наук. думка, 1986. – С. 132-135.

© Фатеев А.И., Левченко Н.И., 2011

*Надійшла до редколегії 06.05.2011 р.  
Рекомендовано до публікації к.т.н. В.В. Гаєвим*