

В.С. БІЛЕЦЬКИЙ, П.В. СЕРГЄЄВ, д-ри техн. наук,
Ю.О. КЛИМОВА

(Україна, Донецьк, Донецький національний технічний університет)

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ЗБАГАЧЕННЯ ПО СОЛІ ВУГІЛЛЯ ЗАХІДНОГО ДОНБАСУ КИСЛОТНИМИ ДОБАВКАМИ

Постановка проблеми. Вугілля з підвищеним вмістом солей натрію та калію (NaCl та KCl), частка якого в загальному балансі запасів вугілля в Україні складає до 10%, потребує спеціальної підготовки до використання, а саме – збагачення по солі. Спалювання незбагаченого "солоного вугілля" на ТЕС, де його використовують найчастіше, пов'язане з проблемами, по-перше, суттєвого збільшення зносу котлоагрегатів ТЕС, по-друге, екологічною небезпекою обумовленою можливістю виникнення при спалюванні діоксинів і потрапляння їх у довкілля. Тому пошук ефективних і екологічно прийнятних методів переробки солоного вугілля, зокрема його попереднє знесолення – актуальна проблема сучасного вуглезбагачення.

Аналіз досліджень і публікацій. В кінці ХХ і на початку ХХІ ст. рядом дослідників вивчені окремі теоретичні та практичні аспекти переробки вітчизняного солоного вугілля [1-9]. Так, під керівництвом С.О. Пожидаєва (Інститут мінеральних ресурсів, Дніпропетровське відділення) виконані дослідження щодо локалізації солоного вугілля в Донецькому басейні та складу золотих компонент, а також запропоновано їх стаціонарну водну промивку. Під керівництвом Ю.Г. Світлого (Донецьке відділення інституту ВНИИПИГидротрубопровод) розроблена технологія знесолення вугілля в процесі дальнього магістрального гідравлічного транспортування (МГТС), яка вдосконалена рядом спеціалістів Донецького політехнічного інституту (В.С. Білецький, П.В. Сергєєв, А. Кхелуфі) шляхом застосування технології масляної агломерації, що уможливило ефективне зневоднення вугілля на приймальному терміналі МГТС. Інститутом фізико-органічної хімії та вуглехімії НАН України (В.І. Саранчук, Т.Г. Шендрік та ін.) зафіксована інтенсифікуюча дія на процес знесолення вугілля кислотних добавок. При цьому, однак, механізм дії кислотних добавок так і не було з'ясовано.

Мета цієї роботи – дослідження механізму дії кислотних добавок при знесоленні вугілля Західного Донбасу.

Виклад основного матеріалу

Солоність вугілля Західного Донбасу в основному обумовлена наявністю в ньому натрію і хлору у співвідношеннях близьких до стехіометричного для галіту. Середній хімічний склад золоутворюючих компонентів для вугілля нижнього середнього карбону (за Е.П. Діком) представлений у таблиці 1, а хімічний склад золи деяких пластів Новомосковського родовища – у таблиці 2.

Середній хімічний склад золоутворюючих компонентів для вугілля
Новомосковського родовища, % [6]

Золоутворюючий компонент	Вугілля нижнього карбону	Вугілля середнього карбону
Si O ₂	35,4	5,0-48,3
Ti O ₂	1,0	0,14-1,7
Al ₂ O ₃	19,0	3,0-35,4
Fe ₂ O ₃	19,6	2,4-63,6
Ca O	11,5	3,3-26,0
Mg O	3,1	1,1-8,8
K ₂ O	2,0	0,6-2,8
Na ₂ O	8,4	4,0-14,8

Таблиця 2

Хімічний склад золи окремих пластів Новомосковського родовища [6]

Пласт, сважина	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
C ₁ , 2-2	13,3	13,0	20,0	4,4	22,4	13,3	1,5	12,0
C ₄ , 3-3	21,1	30,1	7,9	2,8	13,5	13,7	1,3	9,3
C ₆ , 3-3	33,9	15,9	7,8	4,0	10,2	14,8	1,8	10,6
C _{1вп} , 4а	22,9	19,7	11,3	3,6	8,4	20,7	1,3	10,6
C _{1нп} , 4а	25,4	12,5	10	2,4	14,7	20,0	1,3	12,5
C ₄ , 4а	22,2	29,1	11,3	1,9	15,3	11,8	0,7	6,6
C ₅ , 4а	44,8	7,5	16,7	2,4	11,3	11,1	1,9	4,0
C ₆ , 4а	15,7	34,5	9,6	2,6	10,9	13,2	0,5	8,3
C ₇ , 4а	29,7	23,1	9,4	3,4	7,2	18,8	0,6	7,1
C ₄ , 2-4	21,1	30,8	7,9	2,8	13,5	12,7	1,3	9,3
C ₆ , 2-4	7,6	46,9	9,1	2,6	18,6	6	0,6	8,0
C ₇ , 2-4	29,8	31,8	4,5	1,5	3,1	21,1	1,3	6,5

Як видно з даних табл. 2 хімічний склад золи солоного вугілля навіть у межах одного пласта нестабільний, що ускладнює технологію їх переробки.

Аналізуючи зв'язок вмісту Na₂O в солоному вугіллі різних родовищ від хімічного складу золи (рисунок) слід відзначити його неоднозначність, хоча по ряду хімічних сполук, зокрема Fe₂O₃, SiO₂, MgO простежується їх чітка взаємозалежність від вмісту Na₂O. Це, очевидно, свідчить про спільність факторів, що викликали озолення цими компонентами вугільної маси.

Дослідженнями В.І. Саранчука, Т.Г. Шендрик та ін. (ІНФОВ НАН України) встановлено вплив на процес солевидалення при промивці солоного вугілля кислотних добавок. При цьому ставилася мета визначення впливу фактора рН середовища на вимивання йонів натрію і хлору з вугілля пласта C₁ Новомосковського родовища (табл. 3).

Як видно з одержаних даних, чіткого впливу фактора рН середовища на процес знесолення не зафіксовано.

Цікавим питанням є механізм дії кислотних добавок при знесоленні вугілля. Виходячи з наявної характеристики золоутворювальних компонент і генезису озолення та засолення вугілля можна припустити шаруватість золової речо-

Спеціальні та комбіновані методи

вини локалізованої у міжпакетному просторі вугілля. Тобто сольові компоненти можуть бути "вбудовані" або перешаровуватися з іншими складовими золи – Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3 та ін. Для протікання процесу вимивання йонів натрію і хлору з вугілля спершу треба "відкрити" поверхню NaCl , KCl , що на нашу думку, і здійснюють кислотні добавки. Останні, діючи на оксиди Fe_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3 утворюють відповідні водорозчинні солі, при розчинення яких і відкривається поверхня сольових компонент NaCl , KCl . Це уможливило і пришвидшує процес знесолення вугілля водною промивкою.

Перевіримо таке припущення шляхом порівняння одержаних ІНФОВ НАН України результатів дії кислотних добавок в процесі знесолення вугілля пласта C_1 і розчинності солей, що утворюються при дії мінеральних кислот на зазначені оксиди (відповідно табл. 3 і табл. 4).

Таблиця 3

Залежність степені вимивання йонів натрію з вугілля пл. C_1 Новомосковського родовища від виду і концентрації мінеральних кислот (за даними ІНФОВ НАН України)

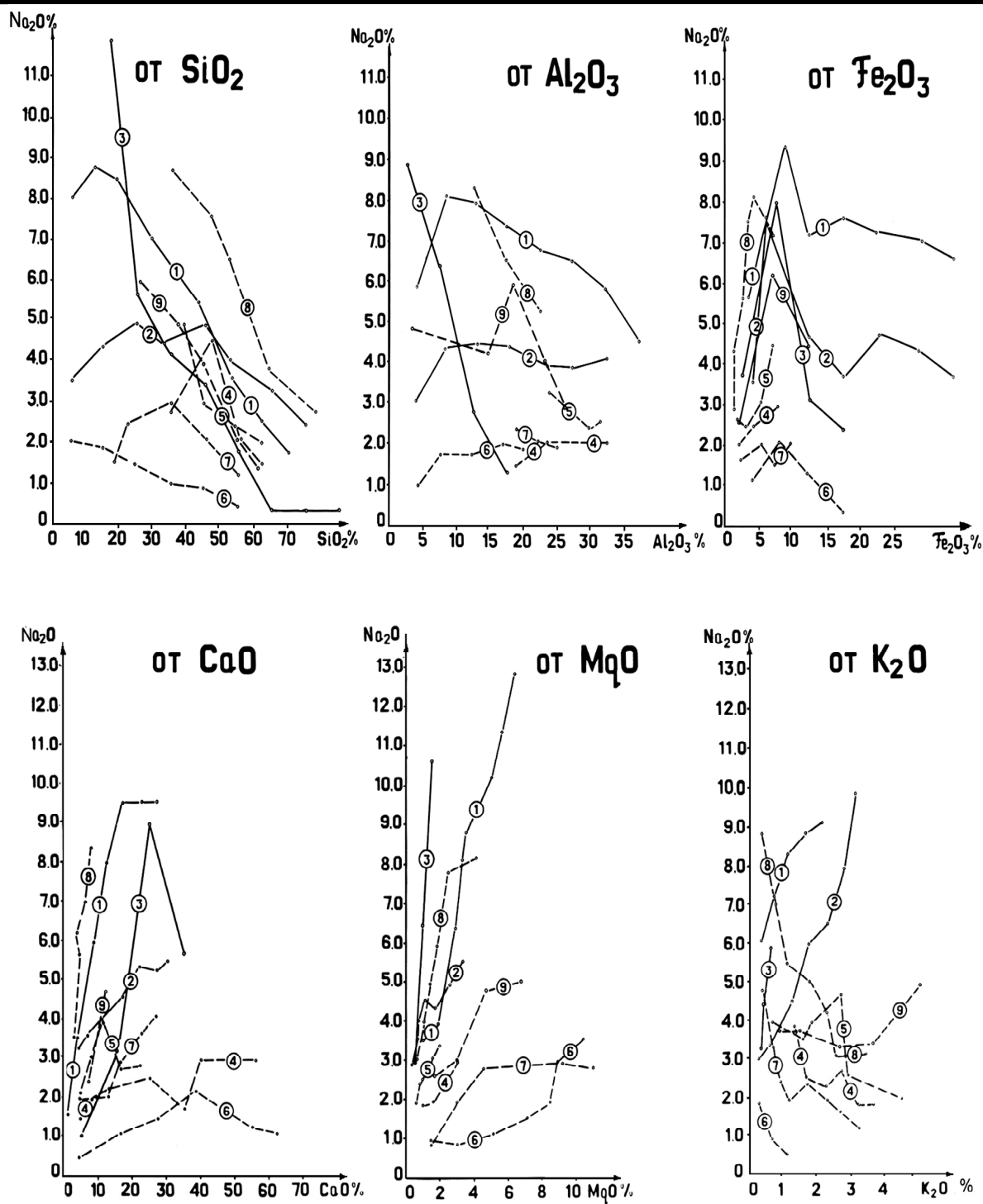
Реагент	Концентрація розчину, Мг-екв./г	pH середовища	Ступінь вимивання натрію, %
NH_4OH	Конц.	13,3	44
NH_4OH	1	11,7	30
NH_4OH	0,1	11,1	29
NH_4OH	0,01	10,4	42
NH_4OH	0,001	9,7	–
H_2O	–	6,7	45
HCl	1	0,5	65
HCl	0,1	1,3	54
HCl	0,01	2,0	49
HNO_3	1	0,8	72
HNO_3	0,1	1,5	70
HNO_3	0,01	2,4	62
H_2SO_4	1	0,8	41
H_2SO_4	0,1	1,3	43
H_2SO_4	0,01	2,1	48
H_2SO_4	0,001	3,3	49

Таблиця 4

Розчинність у воді солей мінеральних кислот (в грамах на 100 г води) при температурі 20-25 °C [11]

Солі мінеральних кислот	Оксиди металів, які взаємодіють з мінеральними кислотами					
	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O
сульфати	35,5	0,21	26,6	21,1	21,9	11,1
хлориди	54,5	74,5	44,0	38,4	35,9	31,6
нітрати	73,3	128,8	73,9	87,0	87,6	34,3

Як видно з табл. 4, розчинність солей, що утворюються при взаємодії зазначених вище оксидів з мінеральними кислотами збільшується в ряду: сульфати-хлориди-нітрати. У тому ж порядку, зростає ступінь знесолення досліджуваного вугілля (табл. 3), що підтверджує висунуту гіпотезу.



Залежності вмісту Na_2O в золі вугілля від хімічного складу золи для різних родовищ соляного вугілля:

1 – Новомосковське; 2 – Богданівське; 3 – Нижньоолійське; 4 – Артемівське;
5 – Тавричанське; 6 – Березівське; 7 – Майхінське; 8 –Верхньоаркагалінське; 9 – Бикинське

Висновок

Таким чином, кислотні добавки інтенсифікують процес знесолення вугілля шляхом їх взаємодії з оксидами мінеральної компоненти вугілля і утворенням

Спеціальні та комбіновані методи

розчинних солей. Останні перешаровані з первинними солями натрію і калію і після розчинення відкривають доступ до поверхні NaCl, KCl. Це пояснює ефект інтенсифікації знесолення вугілля добавкою у водний розчин мінеральних кислот.

Найбільше інтенсифікують процес знесолення вугілля Ново московського родовища водною промивкою розчини азотної кислоти. Що пояснюється утворенням цієї кислотою з зольними компонентами вугілля найбільш розчинних солей.

Список літератури

1. **Клер В.П., Дик Э.П.** Изучение минеральных компонентов энергетических углей // Разработка и охрана недр. – 1981. – №4. – С. 32-35.
2. **Афанасенко Л.Я.** Исследование характеристик и свойств засоленных углей Донбасса и их изменений при термической обработке. Автореф. дисс. ... канд. техни. наук. – К., 1990. – 20 с.
4. 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.
5. **Devis B.H., Sagues A.A., Thomas G.** Coal Liquids Distillatin Tower Corrosion Chlorids Pathways in the Wilsoville Alabama SRG-1 // Fuel Process Technol. – 1985. – №2. – P. 183-203.
6. Перспективы освоения соленых углей Украины / **В.С. Белецкий, С.Д. Пожидаев, А. Кхелуфи, П.В. Сергеев.** – Донецк: ДонГТУ, УКЦентр, Східний видавничий дім, 1998. – 96 с.
7. The Ways of Diffirent Types of Sorbents Obtaininr from Chlorine-Containing Coals: Ecological Aspects / **Shendrik T., Siminova V., Pototska L., Paschenko L., Khazipov V.** // Int. 1996 European Carbon Conference. Newcastle-upon-Fyne, 7-2 July, 1996, in press
8. Дослідження кінетики знесолювання обмасленого вугілля / **В.С. Білецький, П.В. Сергеев, А. Кхелуфі, Т.Г. Шендрик** // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1998. – № 2(103). – С. 85-89.
9. Исследование явления вторичного соленакопления в процессе обессоливания углей / **В.С. Белецкий, Ю.Г. Свитлый, П.В. Сергеев, А. Кхелуфи** // Известия Донецкого горного института. – № 1. – 1998. – С. 66-69.
10. **Зайковский А.В.** Изменение структуры и свойств продуктов щелочного гидролиза соленых углей Западного Донбасса. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Донецк, 1993. – 19 с.
11. **Й. Опейда, О. Швайка** Глосарій термінів з хімії. – Донецьк: Вебер, 2008. – 758 с.

© Білецький В.С., Сергеев П.В., Климова Ю.О., 2011

Надійшла до редколегії 26.04.2011 р.

Рекомендовано до публікації д.т.н. О.І. Назимко