

УДК 622:53

*Е.В. Горюнова***ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЛЯ РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩЕЙ УТИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ УГЛЕОТХОДОВ ПОДМОСКОВНОГО БАССЕЙНА**

Добыча и переработка углей связаны с образованием значительного количества твердых минеральных отходов. В процессе интенсивной эксплуатации Подмосквовного угольного бассейна, расположенного на территориях нескольких областей центральной части России, в отвалах и хвостохранилищах, накопились значительные объемы (более 100 млн т) твердых минеральных отходов добычи и обогащения бурого угля (углеотходов), отторгающих земельные угодья и загрязняющих воздушный бассейн и грунтовые воды окружающих районов.

Высокое содержание серы (< 2%) и некоторых других потенциально токсичных элементов является источником целого ряда экологических проблем, связанных с хранением и утилизацией этого специфического техногенного минерального вещества.

Известно [1], что в углеотходах Подмосквовного буроугольного бассейна, складированных в отвалах, концентрация серы выше 2 % при содержании углерода выше 15 %, поэтому они имеют склонность к самовозгоранию. Основные соединения серы в породах – сульфиды (главным образом пирит) и сульфаты. В процессе возгорания из отвала ежедневно выделяются в атмосферу тысячи тонн оксида углерода, сотни тонн оксидов серы и сероводорода, десятки тонн оксидов азота, образуется много золы. Горение может продолжаться в течение многих лет.

Протекающие в высокосернистом углесодержащем минеральном веществе отвалов гипергенетические преобразования вызывают образование легкорастворимых серосодержащих соединений и значительно повышают кислотность фильтрующихся через техногенное образование вод. Кислые водные потоки начинают интенсивно «вымывать» содержащиеся в

углеотходах тяжелые металлы и токсичные элементы, вызывая их попадание в гидросферу. Эти обстоятельства свидетельствуют о необходимости разработки технологий, позволяющих утилизировать высокосернистые углеотходы, и тем самым, способствующих улучшению региональной экологической ситуации.

Серосодержащие углеотходы Подмосквовного бассейна можно рассматривать как многофазную систему, в которой в качестве твердой фазы присутствует минеральное вещество угля и горных пород, слагающих месторождения. Органическая составляющая углеотходов представлена квазиупорядоченным углеродным веществом низкой степени метаморфизма с содержанием углерода C^+ ~ 55 %.

Известно, что термическая обработка [2] является одним из наиболее распространенных и универсальных видов физического воздействия, позволяющим получить из минерального вещества различные товарные продукты.

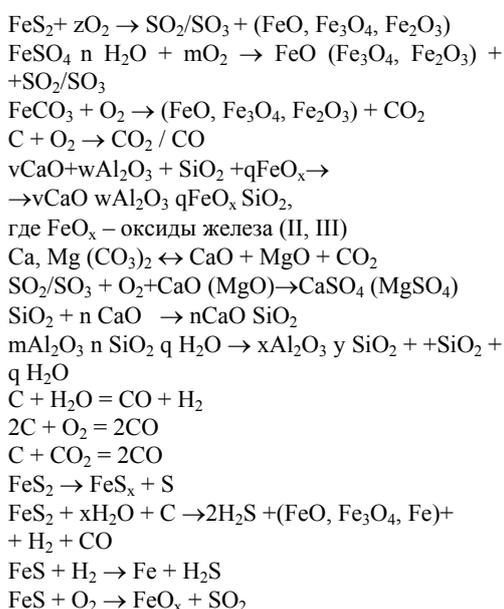
В качестве объекта исследований по обособлению применения термообработки для утилизации высокосернистых углеотходов использовалась порода террикона шахты «Васильевская» Подмосквовного угольного бассейна.

Исследования показали, что химический состав пород отвала шахты «Васильевская» изменяется в следующих пределах: содержание оксидов кремния и алюминия изменяются в широких пределах от 52,60 до 77,50 % для SiO_2 и от 10,17 до 25,41 % для Al_2O_3 . Эти показатели свидетельствуют о том, что в дальнейшем возможно использование изучаемых пород в производстве пористых заполнителей для легких бетонов, глинозема, минеральной ваты и др. Концентрация соединений железа, обнаруженная в этих углеотходах колеблется от 3,15 до 27,70 в пересчете на Fe_2O_3 .

Углеотходы Подмосковного бассейна также содержат кварц, углистую составляющую, карбонаты Ca, Mg и Fe, а также сульфаты этих металлов, каолинит, пирит или марказит.

Для прогнозирования экологической безопасности процессов термической переработки высокосернистых углеотходов, целесообразно использовать компьютерное термодинамическое моделирование фазовых преобразований в полиминеральной системе, инициируемых тепловым воздействием [3].

Основные реакции, которые могут происходить при обжиге высокосернистых углеотходов следующие:



При изучении углеотходов использовали программный комплекс TETRAN, предназначенный для автоматизированного расчета химического состава, термодинамических свойств и свойств переноса многофазных систем применительно к продуктам сгорания или конверсии органических топлив в диапазоне температур $T = 300 - 6000 \text{ K}$ и диапазоне давлений до 1000 Мпа [4]. С помощью программного комплекса выполнено большое количество расчетно-теоретических исследований термодинамических и теплофизических свойств продуктов сгорания твердых ископаемых топлив с учетом химических превращений минеральной части в процессе горения.

По результатам расчета для каждого режима, изменялись величины коэффициента рас-

хода воздуха (α), подаваемого для термообработки, определялись T_a (адиабатическая температура сжигания, т.е. термообработки), равновесные составы газовой и конденсированной фаз. Концентрации основных газовых компонент продуктов термообработки углистой породы в воздухе при коэффициенте подачи воздуха 1,2 и температуре 25-1000 °C следующие: азот (72-74 %); CO_2 (14,3-14,75 %); H_2O (8,6-8,9 %) (в % объемных). Основными компонентами газовой фазы при коэффициенте подачи воздуха равном 0,6, являются: N_2 (61,9-61,3 %), H_2O от 8,8 до 9,2 %, CO_2 от 19,6 до 16,3 %, концентрации которых изменяются при нагревании от 25 до 1000 °C. При термообработке в интервале температур 25-1000 °C и коэффициенте подачи воздуха (α) - 1,2 из серосодержащих продуктов в конденсированной фазе присутствуют $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Основными продуктами содержащими соединения серы при коэффициенте подачи воздуха 0,6 и температуре 25-1000 °C являются: FeS_2 , FeS , CaS .

Результаты термодинамического расчета для высокосернистых углеотходов в интервале температур 600 и 1200 °C и $\alpha=1.2$, к которым добавили CaCO_3 следующие:

- основными компонентами в газовой фазе являются (об.%): N_2 - 22, CO_2 - 7, H_2O - 2.7, O_2 - 0.75 и NO - 0.9×10^{-3} ;

- основными компонентами конденсированной фазы (кг/кг): CaSO_4 - 0.22, CaSiO_3 - 0.32, Al_2O_3 - 0.6×10^{-1} , TiO_2 - 0.34×10^{-2} , CaO - 0.3×10^{-2} и CaCO_3 - 0.3×10^{-2} . Расчет показал, что при температуре ниже 1150 °C почти вся сера, содержащаяся в отходах переходит в конденсированную фазу: CaSO_4 . Избыток CaCO_3 распределяется между CaO и $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

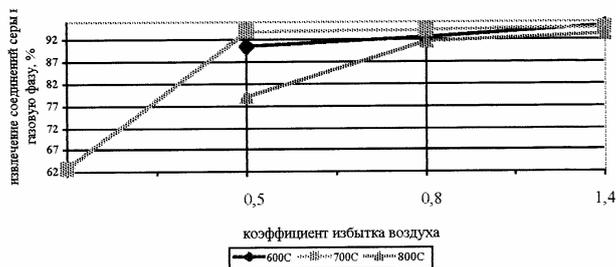
Компьютерное термодинамическое моделирование показало, что состав системы, представляющей высокосернистые углеотходы после термообработки изменяется, в частности образование соединений серы, кремния, кальция, железа зависит от температуры обработки (T), коэффициента подачи воздуха, подаваемого для термообработки (α). Термодинамический анализ позволил сделать следующие выводы: с помощью термообработки можно перевести соединения серы в газообразную фазу; при добавлении CaCO_3 к высокосернистым углеотходам возможно «связывать» серу с получением кальциевых силикатов и получением безопасного соединения в виде CaSO_4 . Кроме того, очевидно, состав конечных продуктов

будет зависеть от длительности термообработки. Поэтому в качестве независимых параметров, влияющих на состав продуктов термообработки в дальнейших экспериментальных исследованиях были приняты: состав исходной шихты, температура термообработки (600–800 °С); коэффициент избытка воздуха (α) от 0,1 до 1,4; время термообработки (τ) 0,5–2 час.

Было выполнено лабораторное моделирование для уточнения процессов преобразования углеотходов при термообработке. В проводимых экспериментах, выполняемых в трубча-

той печи, изменялись скорость подачи воздуха (0–0,2 л/мин), температура опыта (600–800 °С), изменение состава оценивались по данным анализа твердого остатка после нагревания.

Термообработке подвергалась высокосернистая фракция крупностью + 0,5–3 мм террикона шахты «Васильевская», следующего состава: зольность (анал.) = 52,65 %; содержание серы (анал.) = 8,90 %; C^d = 23,56 %; Y^d = 2,11 %; SiO_2 = 51,8 %; CaO = 2,08 %; MgO = 1,5 %; Fe_2O_3 = 23,15 %; Al_2O_3 = 19,25%.



Результаты опытов по термообработке приведены в табл. 1 и на рис. 1.

В некоторых опытах после нагревания проводилось магнитное разделение твердых остатков в поле постоянного магнита с напряженностью ~ 7000 эрстед.

Исследования подтвердили возможность проведения термообработки в режимах, обеспечивающих после магнитной сепарации твердых остатков, получение в виде магнитной фракции продукта с содержанием соединений

железа от 53 до 71%, например, после термообработки при 700 °C и $\alpha = 0,6-0,7$.

Лабораторные исследования по связыванию серы с добавлением CaCO_3 (рис. 2) проводились при следующих условиях и режимах: добавление известняка 30, 40 и 50 % от массы отходов (молярное отношение $\text{Ca}:\text{S} = 1$ твердый остаток 12 и 24 % Ca_2SiO_4), $T: 800 - 1000$ °C, $\alpha = 1,2$, продолжительность 0,5-2 часа.

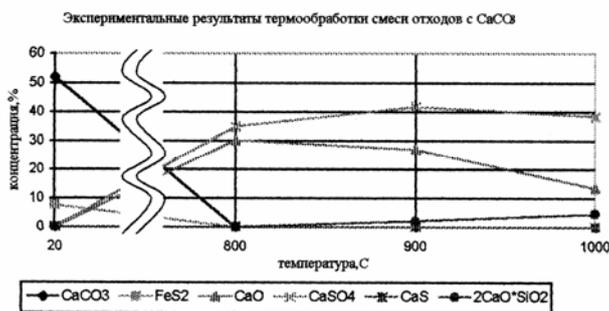
Термическая обработка серосодержащих отходов в смеси с 30-50 % известняка при температуре выше 800 °C, и особенно между 900-1000 °C, позволяет перевести серу в химически устойчивое соединение, такое как CaSO_4 . Степень образования CaSO_4 немного возрастает при увеличении температуры; количество CaS уменьшается со временем и приближается к нулю через 1 час.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов можно сделать вывод,

Влияние условий термообработки на образование газообразных соединений серы

№ опыта	T °C	Выход твердого остатка, %	K-т расхода воздуха α	Степень образования газообразных соединений серы, %	Условия опыта
1.	600	57,76	0,84	92,6	Проба помещается в горячую печь и подается воздух в течение 1 часа.
2.	600	59,93	1,39	95,1	Тоже
3.	700	75,64	0	30,9	Среда собственных газов
4.	700	73,79	0	51,1	Откачивание образующихся газов
5.	700	59,41	0,5	93,8	Проба помещается в горячую печь и подается воздух в течение 0,5 часа.
6.	700	58,92	0,53	95,5	Проба помещается в печь при $T_{\text{комн}}$ и после достижения 700 °C подается воздух в течение 1 ч.
7.	700	58,14	0,58	92,5	Проба помещается в горячую печь и подается воздух в течение 1 часа.
8.	700	61,73	1,18	95,5	Проба помещается в печь при $T_{\text{комн}}$ и подается воздух в течение нагрева до 700 °C и еще 1 час.
9.	700	57,60	1,46	94,7	Проба помещается в горячую печь и подается воздух в течении 1 часа.
10.	800	57,05	1,2	93,3	Тоже

что до 98 % соединений серы переходит в газовую фазу (с дальнейшим получением серной кислоты), оставшийся продукт содержит соединения железа (пригодные для использования в черной металлургии), алюминия (применяемые как коагулянт для очистки воды), кальция и магния (используемые при производстве строительных материалов). При добавлении CaCO_3 к высокосернистым углеотходам возможно «связывание» соединений серы в экологически безопасный продукт CaSO_4 . Образовавшаяся полиминеральная смесь содержит



кальциевые силикаты пригодные для получения строительных материалов.

При термообработке рассматриваемых отходов в окислительной среде основным соединением серы в газовой фазе является SO_2 , а при термообработке в восстановительной среде — сероводород, главным образом, с небольшой примесью SO_2 .

Содержание SO_2 в газообразных продуктах после обжига изучаемой породы из террикона шахты «Васильевская» составит около 1 %. Возможен процесс термической нейтрализации серосодержащих пород, основанный на обжиге породы с переводом серы в газовую фазу, с последующим производством серной кислоты. Из графиков и таблиц, видно, что оптимальные условия необходимые для выделения серы в газовую фазу следующие: $\alpha = 0,8-1,4$; $T = 600-700$ °C и $t = 1$ час. При термической обработке с добавлением CaCO_3 необходимы следующие условия: количество $\text{CaCO}_3 - 40$ %; $t = 60$ мин; $T = 900$ °C; $\alpha = 1,2$.

Отходы добычи углей Мосбасса, хранящиеся в терриконах представляют собой по существу техногенные минеральные ресурсы, которые могут найти промышленное применение самостоятельно или в сочетании с другими видами сырья (известняки, фосфориты, пески и

Рис. 1. Термообработка высокосернистой породы террикона ш. «Васильевская»

Рис. 2. Термическая обработка серосодержащих углеотходов с добавлением известняка

т.д.), разрабатываемого или разведанного в пределах Тульской области. Очевидно, промышленное использование этих углеотходов позволит снизить неблагоприятные экологические последствия, возникающие при их хранении. Поэтому комплексная утилизация углеотходов позволит сократить загрязнение атмосферы и земельных территорий, находящихся вблизи углеразрезов.

Термическая обработка является эффективным приемом экономически выгодной переработки высокосернистых углеотходов, как для удаления серы так и для производства товарных продуктов или после смеси их с извест-

няком в химически устойчивое соединение. В результате экологическое влияние терриконов на загрязнение почвы и подземных вод сводится к минимуму. Соединения серы переходящие в газовую фазу могут использоваться для производства серной кислоты (с использованием технологии Хальдер Топсе [5]). Углеотходы после термообработки могут использоваться для производства: а) кирпича или пористого заполнителя для легких бетонов, так как их состав и основные технологические свойства полностью соответствуют Российским стандартам; б) как добавка при производстве цемента; в) в черной металлургии (магнитная фракция); г) для производства сульфата алюминия, используемого как коагулянт для очистки воды.

Когда углеотходы смешивают в определенных количествах с известняком и подвергают термообработке при температуре 800-1000 °C в окислительной среде, сера связывается в химически устойчивые формы, предотвращая таким образом ее выделение в газообразные продукты. Обработку можно производить на месте, избегая таким образом транспортных затрат. Из-за того, что реакции экзотермические не требуется дополнительных затрат энергии. Углеотходы после

термообработки не влияют на экологию и могут храниться в терриконах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпирт М.Я., Горюнова Н.П., Зильберимидт М.Г., Самуйлов Е.В., Горюнова Е.В. Основные физико-химические принципы термообработки серосодержащих отходов добычи и обогащения углей, Москва ХТТ, 2004 С. 64-80.
2. Antoni Siwiec. Удаление золы и серы прогрессивными физическими, химическими и биологическими методами // Technology and Equipment 1996 - №1 – С.205-215.
3. Гончаров С.А. Термодинамика. – М.: МГГУ, 1997.
4. Герасимов Г.Я. и др. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания и конверсии органических топлив // Математическое моделирование 1997. – том 10. - №8. – С. 3-16.
5. Доклад представлен на конференции СЕРА, Марокко, Октябрь 2001. 09.09.01. «Процесс СНОКС для электростанций, сжигающих высокосернистые топлива» Р. Schoubye, S. Enevoldsen, H. Topsøe.
6. Новик Г.Я., Зильберимидт М.Г. Управление свойствами пород в процессах горного производства. – М.: Недра, 1994, 224 с.

Коротко об авторах

Горюнова Екатерина Владимировна – аспирантка, кафедра «Физика горных пород и процессов», Московский государственный горный университет.

ДИССЕРТАЦИИ

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	Название работы	Специальность	Ученая степень
ЧИТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ			
КОСТРОМИНА Ирина Владимировна	Обоснование рациональной технологии переработки труднообогатимых молибденовых руд (на примере руд Жирекенского месторождения)	25.00.13	к.т.н.
ПЮТРИНА Светлана Владленовна	Влияние ультразвука на процесс флокуляции тонкодисперсных минеральных систем при очистке сточных и оборотных вод	25.00.13	к.т.н.

