

УДК 662.74:622.33.004.8

Потапов Б. Б., Пинчук В. А., Порядин М. Б.
Национальная металлургическая академия Украины

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ВЫСОКО- ТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕЙ

Приведены результаты исследования распределения микроэлементов при высокотемпературной газификации угля в газообразной фазе, шлаке и зольном уносе. Установлена степень перехода в газовую фазу этих элементов.

В настоящее время доля твердого топлива в топливно-энергетическом балансе растет, кроме того, увеличение потребления угля сопровождается одновременным увеличением доли низкосортных углей (существенно увеличилась средняя зольность, содержание влаги и серы в углях). При термической переработке угля образуется большое количество золошлаковых отходов. Несовершенство систем золоулавливания приводит к выбросу твердых отходов в атмосферу и загрязнению окружающей среды. Однако твердые отходы термической переработки угля могут использоваться как сырье для получения весьма ценных продуктов из их минеральных компонентов.

Золы углей Украины содержат в значительных количествах кремний, алюминий, железо кальций и (в виде микроэлементов) около 70 ценных элементов (цинк, германий, ванадий, свинец и т. д.). Разработка схемы извлечения ценных компонентов и получения конечных продуктов позволит повысить эффективность комплексной переработки угля, расширить природную сырьевую базу и ликвидировать неблагоприятные экологические последствия использования и переработки углей.

Продукты термического разложения минеральной массы углей представляют собой многофазные и многокомпонентные системы. Химический состав (по макрокомпонентам) золошлаковых отходов определяется главным образом химическим составом исходного топлива. В таблице 1 приведен состав золы угля Павлоградского месторождения, %, а в таблице 2 содержание некоторых микроэлементов, г/т, [1].

Таблица 1

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MnO
31,4- 44,6	32,6- 36,3	13,9- 25,5	5,2- 10,7	0,61- 2,82	0,54- 0,9	0,24- 1,53	1,01- 1,95	0,92- 1,24	3,2- 5,20	0,05- 0,13

Таблица 2

Токсичные элементы				Потенциально-токсичные элементы					Малые элементы			
Hg	As	Be	F	Pb	Ni	V	Co	Cr	Ge	Li	Sr	Mo
0,29	15	4	167	15,7	22	54	21	9	25	12	60	1,3
Малые элементы												
Ba	Sc	Ti	Zr	Y	La	Yb	Ce	Nb	Cu	Zn	Sn	Bi
210	8	1300	98	13	11	0,11	32	13	15	20	2	1

Приведенные микрокомпоненты по закономерности распределения в веществе твердых топлив разделяются на следующие группы:

-приуроченные главным образом к микрокомпонентам минеральной части (Zn, La, Sn, Cu, Hg, Zr, As, Pb);

-приуроченные в основном к органическому веществу (Ge, Be, Nb);

-равномерно распределенные между минеральной частью и органическим веществом (V, Mo, Sb, P, Ti, Co, Ni, Cr, Se, Cu, Sc).

Некоторые микрокомпоненты не относятся к той или иной группе (Sr, Ba, Li, Cs, F и др.), [2].

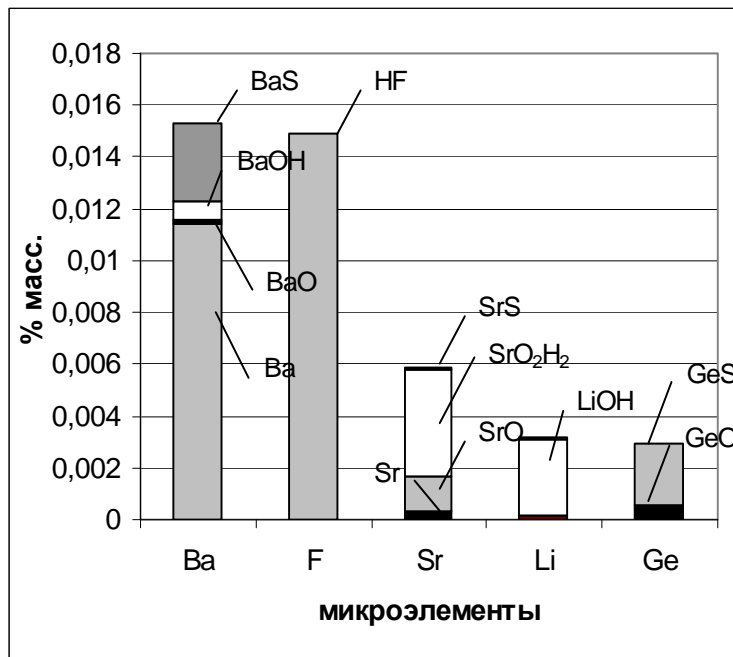
Некоторые из микрокомпонентов, содержащихся в угле, представляют промышленный интерес (германий, молибден, свинец, цинк и др.), а другие (или те же самые) при переработке углей оказывают вредное влияние на окружающую среду и являются биологически активными (Mn, Mo, Se, Co, Ni, V, Hg, As и др.).

Кроме того, эти микроэлементы могут значительно влиять на поведение органической части угля и продуктов ее превращения при термической переработки. Поэтому содержание микроэлементов необходимо учитывать при разработке и выборе режимов переработки низкосортных углей.

При высокотемпературной газификации угля образуются шлаки в виде расплава и зольные уносы, выносимые из высокотемпературных зон в виде высокодисперсных частиц (примерно 50 мкм) вместе с газообразными продуктами и улавливаемые после охлаждения последних. Зольные уносы и шлаки заметно отличаются друг от друга по дисперсности и вещественному составу и некоторым физико-химическим свойствам.

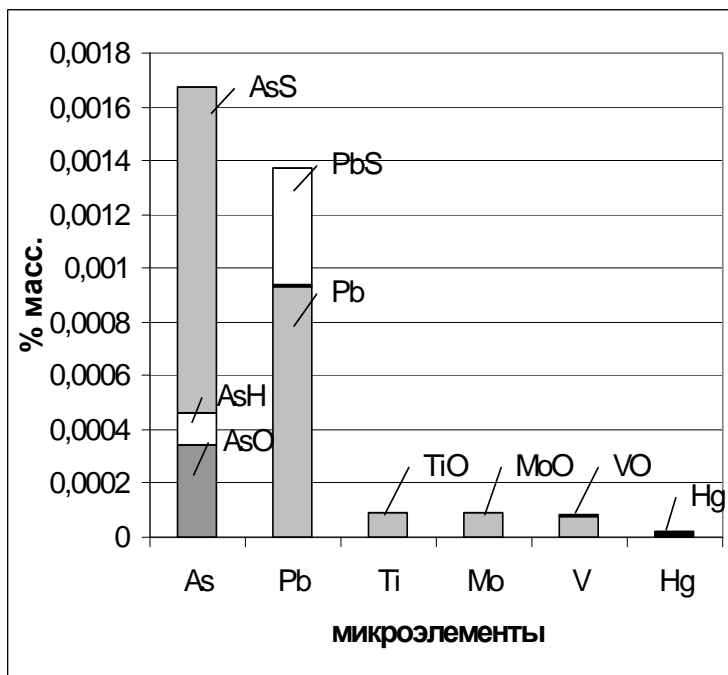
Микрокомпоненты распределяются между шлаком и зольным уносом. Литературные данные показывают, что происходит обеднение шлаков микроэлементами в результате образования их газообразных соединений в зоне высоких температур и выносом из зоны высоких температур в виде высокодисперсных частиц неорганических со-

единений. Очевидно, что зольные уносы при этом обогащаются подобными микроэлементами, если после охлаждения газообразных продуктов газификации происходит конденсация соединений микроэлементов и их частицы улавливаются вместе с зольным уносом. При переработке углей можно получать соединения возгоняющихся элементов в несколько раз выше, чем в золе исходного топлива. Зольные уносы в большой или меньшей степени обогащены подобными элементами по сравнению со шлаком, причем степень обогащения возрастает с уменьшением крупности частиц, [3].



Выполнен термодинамический анализ процесса высокотемпературной газификации. Установлено, что в зоне высоких температур образуются газообразные соединения Ge, Mo, Pb, Hg, As, F, Li и некоторые другие микрокомпоненты. На рис. 1-2 показано содержание некоторых газообразных соединений

микроэлементов в продуктах газификации угля при температуре в реакторе 1800 °С.



Из полученных данных следует, что при газификации угля большинство микроэлементов образует газообразные соединения в виде оксидов и сульфидов. Степень перехода в газообразную фазу для фтора, свинца и мышьяка составляет 99 %. Для ртути, молибдена м

ванадия степень перехода в газовую фазу составляет соответственно 69 %, 74,6 % и 94 %. Практически не образуют газообразных соединений титан и цирконий и переходят в жидкий шлак в виде органических соединений этих элементов.

Микрокомпоненты преимущественно выносятся газообразными продуктами газификации, в состав которых они входят. По мере охлаждения газов большинство микрокомпонентов вновь переходит в конденсированные фазы. Соединения микрокомпонентов преимущественно образуют не собственные частицы, а конденсируются на частицах летучей золы. Значительно меньшее число микрокомпонентов, образующих газообразные соединения в зоне высоких температур, не переходят в конденсированные фазы (или не осаждаются на частицах зольных уносов) при температурах более и равных 150-200 °С (например, фтор, ртуть) [4, 5].

Результаты показывают, что при высокотемпературной газификации углей шлаки обедняются одними элементами – германием, свинцом, цинком, мышьяком, молибденом, ртутью, а другие распределяются почти равномерно между шлаком и зольным уносом.

Распределение некоторых микроэлементов между шлаком и зольным уносом при газификации приведено в таблице 3.

Таблица 3

	As	Pb	V	Li	Sr
Содержание в зольном уносе, г/т зольного уноса	700	708,6	242,9	554,28	2108
Содержание в шлаке, г/т шлака	0,75	0,3	0,75	0,9	39,6
	Mo	Ti	Ge	Ba	Zr
Содержание в зольном уносе, г/т зольного уноса	46,2	0,005	1088,6	39716,82	16,68
Содержание в шлаке, г/т шлака	0,82	3258,14	5,36	15	244,7

Наличие в зольных уносах повышенных концентраций позволяет рассматривать зольные уносы как попутный концентрат редких элементов и благородных металлов. Разработка схемы извлечения ценных компонентов и получения конечных продуктов позволит повысить эффективность комплексной переработки угля. Так, например, стоимость германия составляет 550 долл/кг, а титана 70 долл/кг. Кроме того, максимальный эффект извлечения микроэлементов позволит снизить экологические последствия термической переработки углей.

Приведенные данные поведения микрокомпонентов угля при высокотемпературной газификации позволяют наметить рациональные пути извлечения этих ценных микроэлементов.

Литература

1. Геологический отчет о доразведке блока №2 шахты им. Героев Космоса/ Донецк: ГРГП, 1999. – 168 с.
2. Лебедев В. В., Рубан В. А., Шпирт М. Я. Комплексное использование углей. – М.: «Недра», 1980, 239 с.
3. Шпирт М. Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых /Под ред. Б. Н. Ласкорина. . – М.: «Недра», 1989, 255 с.
4. Шпирт М. Я. Превращение ртути и ее соединений при переработки углей./Химия твердого топлива. 2002. №5. С. 73-85.
5. Володарский И. Х., Шпирт М. Я. Распределение германия, молибдена, вольфрама, ванадия и серебра в продуктах факельно-слоевого сжигания угля. / Химия твердого топлива. 2001. №5. С. 78-81.