УДК 622.7

Пилов П.И. − д.т.н., профессор, Национальный горный университет Украины (НГУУ) Днепропетровск, Украина
Мостыка Ю.С. − д.т.н., профессор, Национальный горный университет Украины (НГУУ) Днепропетровск, Украина
Шутов В.Ю. − с.н.с. Национальный горный университет Украины (НГУУ) Днепропетровск, Украина

ОЦЕНКА МАГНИТНОЙ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Приведены данные исследований по распределению серы по фракциям плотности каменных углей. Установлена возможность десульфурации углей методом высокоградиентной магнитной сепарации. Дана оценка эффективности и определена область применения магнитной сепарации в технологии углеобогащения.

Ключевые слова: каменный уголь, распределение серы, высокоградиентная магнитная сепарация, десульфурация.

Каменные угли месторождений Украины отличаются повышенным содержанием серы. Содержание серы в углях Донецкого бассейна достигает 5%, при среднем содержании 2,6 %. Другие вредные и токсичные элементы в углях находятся в малых концентрациях, однако при больших объемах использования, выбросы соединений этих элементов представляют серьезную угрозу окружающей среде. Балластные и вредные примеси в каменных углях снижают эффективность их технологического и энергетического использования [1,2].

Решение энергосберегающих и экологических задач возможно при помощи глубокой очистки углей перед использованием.

Очистка угля от золы и серы экономически эффективна и технически перспективна для любых технологий, в том числе для металлургических технологий вдувания пылеугольного топлива (ПУТ) в фурмы домен.

Промышленный опыт показал, что одной из причин, сдерживающих дальнейшее форсирование применения ПУТ, является относительно высокое содержание золы (до 15%) и серы (1,5-2,5%) в продуктах углеобогащения полученных по традиционным технологиям. Поэтому создание технологий и оборудования для глубокой очистки пылеугольного топлива является одним из эффективных средств повышения расхода ПУТ с возможным одновременным снижением расхода кокса до 50% при условии сохранения на ба-

© Пилов П.И., Мостыка Ю.С., Шутов В.Ю. 2013

зовом уровне производительности печи и качества выплавляемого чугуна.

Высокое содержание серы в углях приводит к ускорению коррозии оборудования котлов тепловых электростанций, ограничивает возможности использования в коксохимии некондиционных по сере углей.

Обзор современных методов и технологий обогащения углей позволяет сделать вывод о низкой эффективности флотации и гравитационной сепарации для десульфурации углей перед их сжиганием. Степень десульфурации не превышает 30% ввиду тонкодисперсного вкрапления пирита, основного серосодержащего минерала, в угольное вещество.

Нашими исследованиями [1,2] установлено, что основным минеральным компонентом магнитных фракций углей является глинистое вещество, которому свойственны примеси свободных окислов железа и часто сопутствуют гидроокислы алюминия и железа, сидерит, серный колчедан и др. В глинистое вещество входят также определенные группы железистых силикатов, обладающих слабыми магнитными свойствами. Носителем магнитных свойств глинистого вещества являются оксиды и гидроксиды железа, которые присутствуют в глинистом веществе в тонкодисперсном состоянии.

Сера в углях содержится в сульфидах, органических соединениях, сульфатах и иногда в элементном виде. Сульфидная сера представлена, в основном, пиритом в количестве 60-70%. Сера органическая входит в состав структуры угля и механическим способом не может быть отделена. Сульфатная сера составляет не более 0,1-0,5%, присутствует в окисленных разностях углей и представлена, в основном, гипсом и сульфатами железа. Сера элементная содержится в углях крайне редко от 0,03 до 0,15% и приурочена к окисленным разностям.

Изложенное подтверждает возможность применения магнитной сепарации для извлечения из углей соединений, содержащих серу, и повысить степень их десульфурации [3,5].

Научные публикации последних лет свидетельствуют об интересе к магнитным методам обогащения каменных углей, в частности, о возможности применения высокоградиентной магнитной сепарацией (ВГМС) для расширения возможностей обогатительных технологий путем извлечения слабомагнитных серосодержащих минеральных комплексов.

Сила, притягивающая магнитные частицы, увеличивается, если при той же напряженности магнитного поля возрастает его неоднородность, характеризуемая градиентом:

$$f_m = \mu_0 \chi H grad H ,$$

где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума ($4\pi\ 10^{-7}$ Гн/м); χ – удельная магнитная восприимчивость вещества, м^3/кг; H – напряженность магнитного поля, А/м; $gradH$ – градиент напряженности магнитного поля, А/м^2.

Высокоградиентная магнитная сепарация отличается от обычной высоким уровнем градиента напряженности магнитного поля (порядка 10^9 -10^{12} А/м^2) .

Суть этого процесса состоит в извлечении слабомагнитных минералов при прохождении пульпы сквозь слой ферромагнитных тел, находящихся в магнитном поле. В зонах их контакта создается магнитное поле с трехмерной неоднородностью и, соответственно, с высоким градиентом. К этим зонам притягиваются частицы слабомагнитных минералов, а немагнитные удаляются водой или воздухом. Основные преимущества данного процесса обусловлены его многозонностью, высокой магнитостатической энергией рабочего пространства и большой осадительной поверхностью ферромагнитного заполнителя рабочего пространства.

Позитивной особенностью является и то, что в рабочей зоне сепаратора имеет место объемное распределение большого количества локальных искажений (трехмерных градиентов), повышающих магнитостатическую составляющую магнитной энергии межполюсного зазора. Это позволяет развивать большие магнитные силы, превышающие уровень гидродинамических и инерционных сил, и тем самым добиваться высокого извлечения слабомагнитных, тонкодисперсных фракций.

Исследования высокоградиентной сепарации проводятся на кафедре обогащения полезных ископаемых Национального горного университета, основанной в 1903 году с середины 60-х годов прошлого столетия. Профессором В.И.Кармазиным создана научная школа магнитной сепарации, развитие которой привело к созданию новых магнитных технологий и ВГМС-сепараторов.

На основании накопленного опыта в настоящее время в качестве ферромагнитных заполнителей рабочего пространства, создающего высокоградиентное магнитное поле, используются рифленые пластины, стержни, сетки, шары, стальная вата, железно-пластмассовые композиции и др.

Такая среда независимо от ее типа и формы должна быть из материалов с высокой магнитной проницаемостью, низкой остаточной индукцией, высокой коррозионно- и износостойкостью. Форма элементов этой среды, для индукции ниже уровня магнитного насыщения ее материала, должна выбираться или рассчитываться так же, как и форма полюсов валковых, роторных, дисковых и других сильномагнитных сепараторов.

В последние годы предложено новое конструктивное решение для контактирующей полиградиентной среды с регенерацией. Это

так называемая «стальная вата», которая в магнитном поле сжимается под действием пондеромоторных магнитных сил, а при выводе из поля возвращается в исходное состояние за счет сил упругой деформации.

В процессе магнитной сепарации в магнитный продукт удаляется, в основном, сера пиритная, частично органическая за счет захвата пиритизированного угольного вещества, насыщенного серой органической. Изучены магнитные свойства энергетических углей различных марок и продуктов их обогащения. Установлено, что, несмотря на низкую удельную магнитную восприимчивость, контрастность магнитных свойств породной и углеродсодержащей частей высока и достигает порядка 30-150.

Изучение гранулометрического состава угольных проб и распределения золы и серы по фракциям крупности показало вполне определенную тенденцию увеличения зольности в мелких классах. Закономерности распределения серы выражены менее ясно.

Выполнены исследования по обогащению и десульфурации методом ВГМС проб энергетических углей различных марок и шихты наиболее крупных тепловых электростанций Украины.

Объективным условием применения метода высокоградиентной магнитной сепарации углей является различие в магнитных свойствах горючей массы и неорганических примесей, в том числе и пирита.

Исследования проводились на экспериментальных стендах с горизонтальным и вертикальным магнитным полем. В качестве матриц применялись рифленые пластины, просечные сетки, стальная вата и шары диаметром 2-9 мм. Наиболее перспективными наполнителями рабочей зоны сепараторов для очистки и десульфурации углей, как установлено, являются просечные сетки и стальные шары.

Выявлена возможность извлечения магнитными методами до 70% золы и 65% серы общей из углей тепловых электростанций Украины. Разработаны варианты технологических схем обогащения энергетических углей. Для углей, поступающих на Запорожскую и Криворожскую ТЭС, разработаны схемы с доводкой магнитного и немагнитного продуктов. При этом зольность концентрата снижается на 14 и 16%, соответственно, содержание серы общей на 0,9 и 1%. Для углей Приднепровской ГРЭС схема предусматривает двойную перечистку магнитного продукта, при этом содержание золы и серы снижается на 12,5 и 0,9%, соответственно. Высокозольные шламы Кураховской ГРЭС обогащались по схеме с трехкратной перечисткой немагнитного продукта, что позволило снизить зольность на 15% и содержание серы общей на 1%.

Обобщенные результаты этих исследований приведены в табл.1.

Анализ полученных результатов показал, что методом высокоградиентной магнитной сепарации достаточно эффективно извлекается высокозольная порода и содержащиеся в ней серосодержащие

Таблица 1.
Результаты магнитной десульфурации каменных углей, используемых в энергетике

Плотность фракций, кг/м^3	Выход, %	Зольность,%	Сера, %	Суммарно, %			Доля золы, %	Доля серы, %	Отношение «зола/сера»
				Выход, %	Зольность, %	Сера, %			
Исходный продукт									
<1400	0,09	2,50	1,02	0,09	2,50	1,02	0,01	0,05	0,18
1400-1600	3,83	3,30	1,16	3,92	3,28	1,16	0,47	2,30	0,20
1600-1800	47,70	6,40	1,30	51,62	6,16	1,29	11,31	32,15	0,35
1800-2000	24,30	25,10	1,90	75,92	12,22	1,48	22,60	23,94	0,94
2000-2100	1,12	45,10	2,50	77,04	12,70	1,50	1,87	1,45	1,29
> 2100	22,96	74,90	3,37	100,00	26,98	1,93	63,73	40,11	1,59
Итого:	100,00	26,98	1,93						
Немагнитный продукт									
<1400	0,13	3,50	0,70	0,13	3,50	0,70	0,04	0,12	0,36
1400-1600	10,83	3,80	0,82	10,96	3,80	0,82	3,75	11,26	0,33
1600-1800	77,17	8,90	0,75	88,13	8,27	0,76	62,57	73,37	0,85
1800-2000	10,21	25,00	0,95	98,34	10,00	0,78	23,25	12,30	1,89
2000-2100	0,42	44,30	1,15	98,76	10,15	0,78	1,69	0,61	2,77
> 2100	1,24	77,00	1,49	100,00	10,98	0,79	8,70	2,34	3,71
Итого:	100,00	10,98	0,79						
Магнитный продукт									
<1400	0,14	5,06	1,43	0,14	5,06	1,43	0,02	0,07	0,25
1400-1600	5,09	6,27	1,62	5,23	6,24	1,61	0,76	2,75	0,27
1600-1800	35,53	10,01	1,81	40,76	9,53	1,78	8,43	21,46	0,39
1800-2000	19,41	29,70	2,57	60,17	16,03	2,03	13,66	16,66	0,82
2000-2100	1,16	51,70	3,33	61,33	16,71	2,06	1,42	1,29	1,10
> 2100	38,67	82,61	4,47	100,00	42,19	2,99	75,71	57,77	1,31
Итого:	100,00	42,19	2,99						

соединения. При этом, угольные фракции извлекаются в немагнитный продукт слабо, хотя они и содержат определенное количество серы. Это приводит к выводу о том, что магнитная восприимчивость, достаточная для извлечения породы, определяется оксидами железа, содержащимися в глинистом веществе угольной породы.

На рис.1 представлены полученные зависимости содержания серы во фракциях плотности угля от их зольности.

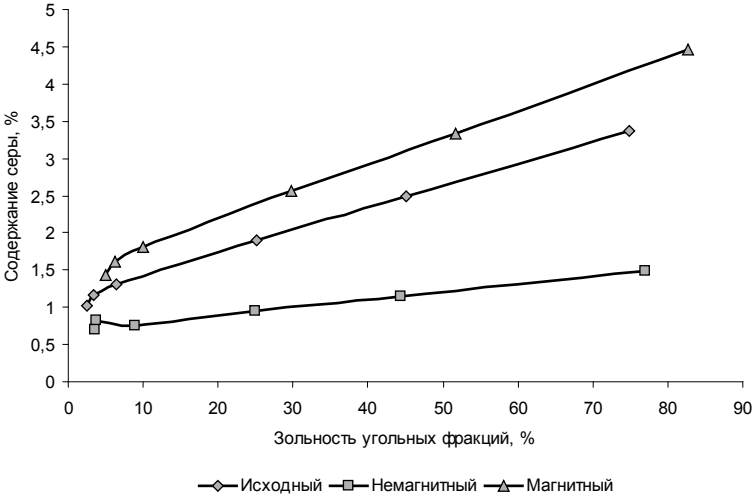

Рис.1. Содержание серы в зависимости от зольности угольных фракций

Практически линейные зависимости подтверждают изложенный выше вывод, а, следовательно, учитывая тесную корреляцию зольности и содержания серы с плотностью угольных фракций возможно достижение результатов, подобных приведенным в табл.1, при гравитационном обогащении. Сдерживающим фактором применения гравитационных методов сепарации является крупность обогащаемого материала. Для тонкодисперсного материала гравитационная сепарация неэффективна, а высокоградиентная магнитная сепарация позволяет получать достаточно высокие результаты.

Исследовано также содержание редких и рассеянных элементов в исходных углях и продуктах магнитного обогащения крупнейших тепловых станций Украины. Установлено, что в процессе магнитной сепарации такие элементы, как ртуть, мышьяк, свинец, фтор, цинк, молибден и целый ряд других извлекаются до 50-80% в магнитный продукт. Из углей марки АШ такие элементы как Ni, Mn, Pb, As, Mo извлекаются в магнитный продукт до 50-80%. Из углей марок Г и Д извлекаются Ga,

Таблица 2.

Распределение сопутствующих элементов по продуктам магнитного обогащения углей марки АШ

№п/п	Элементы	Содержание в исходном угле, г/т	Немагнитный		Магнитный	
			Выход 80 %		Выход 20 %	
			Содержание, г/т	Извлечение,%	Содержание, г/т	Извлечение, %
1	Мышьяк	17,2	11,4	55,02	36,0	46,98
2	Фтор	109,1	117,2	85,42	80,0	14,52
3	Ртуть	0,01	0,00	0,00	0,04	100,00
4	Бериллий	0,88	0,71	90,2	0,31	9,8
5	Марганец	87,3	33,0	26,9	359,0	73,1
6	Никель	25,0	20,0	18,36	35,8	81,65
7	Ванадий	56,7	45,0	67,93	84,06	32,07
8	Хром	78,4	46,0	59,71	124,18	40,29
9	Кобальт	7,6	7,7	62,67	18,35	37,33
10	Свинец	39,1	18,0	39,39	110,9	60,61
11	Цинк	37,2	200,0	87,77	111,44	12,23
12	Висмут	1,0	1,08	81,2	1,0	18,8
13	Германий	1,2	0,7	63,93	1,58	36,07
14	Галлий	10,0	8,5	59,97	22,70	40,03
15	Ниобий	12,3	12,0	73,34	17,45	26,66
16	Молибден	2,3	1,5	49,7	5,4	50,3
17	Олово	2,5	2,2	68,6	4,03	31,41
18	Медь	27,7	20,0	51,3	75,94	48,7
19	Литий	43,0	31,0	67,64	59,32	32,36
20	Рубидий	100,00	75,00	45,33	140,00	54,62
21	Цезий	7,00	6,00	44,21	10,00	55,79
22	Стронций	560,0	550,0	78,6	598,0	21,4
23	Барий	1116,0	920,0	71,0	1504,4	29,0
24	Серебро	0,0070	0,03	81,5	0,0017	18,5
25	Титан	1620,0	1540,0	80,0	1955,2	20,0
26	Цирконий	80,5	85,0	85,0	68,72	15,0
27	Лантан	10,8	11,0	81,5	10,0	18,5
28	Иттрий	10,0	11,0	81,5	10,0	18,5
29	Иттербий	0,4	0,43	77,83	0,49	22,17
30	Скандий	4,2	6,1	85,7	4,08	14,3

Ni, As, F, Cr, Mn до 53- 80%. Из шламов различных марок такие элементы как Mo, Ga, Ni, As, Mn, V, Cr, Pb и Zn извлекаются до 60-80%.

В табл.2 приведены данные о распределении сопутствующих элементов по продуктам магнитного обогащения угля марки АШ .

Исследования обогатимости угольных продуктов производились также на криогенной магнитной установке со сверхпроводящей обмоткой при индукции магнитного поля от 1 до 7 Тл. В табл. 3 приведены результаты исследований по десульфурации топлива, поступающие на тепловые электростанции.

Таблица 3.

Результаты десульфурации топлива электростанций

Объект	Продукт	Индукция, Тл	Выход, %	Зольность, %	Сера общая, %	Сера пиритная, %
Славянская ГРЭС	Антрацит марки АШ		100	31,2	2,24	1,86
	Немагнитный	1	84,6	25,7	1,81	1,22
	Магнитный		15,4	75,1	2,86	1,97
	Немагнитный	5,5	29,2	16,6	1,17	0,69
	Магнитный		70,8	64,1	2,98	2,17
ЦОФ «Горловская»	Питание флотации		100	77,9	1,88	1,22
	Немагнитный	1	89,40	22,1	1,48	1,04
	Магнитный		10,6	77,9	1,97	1,86
	Немагнитный	5,5	77,9	10,20	1,74	1,11
	Магнитный		22,1	65,90	2,24	1,93
Шахта «Комсомолец Донбасса»	Отсев (0,04-0,16мм)		100	28,62	1,71	
	Немагнитный	7	64,30	5,7	1,3	
	Магнитный		35,70	69,9	5,15	
Шахта «Комсомолец Донбасса»	Отсев (0,16-0,315мм).		100	35,31	1,57	
	Немагнитный	7	65,00	13,5	1,28	
	Магнитный		35,00	75,8	2,12	
Шахта «Комсомолец Донбасса»	Шлам (0,04-0,12мм)		100	27,77	2,6	
	Немагнитный	7	65,00	5,45	1,26	
	Магнитный		35,00	67,2	5,1	
ЦОФ «Моспинская»	Шлам из отс-тойника		100	55,91	3,95	3,46
	Немагнитный	2,5	40,1	36,8	3,48	2,96
	Магнитный		59,9	68,7	4,26	3,8
	Немагнитный	7	34	29,2	2,42	2,39
	Магнитный		66	69,6	4,94	4,07

Как следует из приведенных в табл.3 результатов, в сильных магнитных полях возможно получение угольных концентратов зольностью 5,45% при содержании серы общей на уровне 1,26% (шахта «Комсомолец Донбасса»). Увеличение магнитной индукции приводит как к снижению зольности, так и к уменьшению содержания серы общей и серы пиритной в обогащенных продуктах. Из пробы шламов со дна отстойников ЦОФ «Моспинская» возможно получение обогащенных продуктов зольностью 29,2% при содержании серы общей на уровне 2,42%.

Новым этапом в развитии магнитных сепараторов с сильными магнитными полями является применение в магнитных системах сепараторов постоянных магнитов на основе неодим-железо-бор (NdFeB) магнитов. Сепараторы с постоянными магнитами отличаются простотой конструкции и низким электропотреблением.

В соответствии с этим разработан опытно-промышленный образец валкого сепаратора с магнитной системой на базе NdFeB постоянных магнитов для сухого обогащения, общая схема которого приведена на рис. 2.

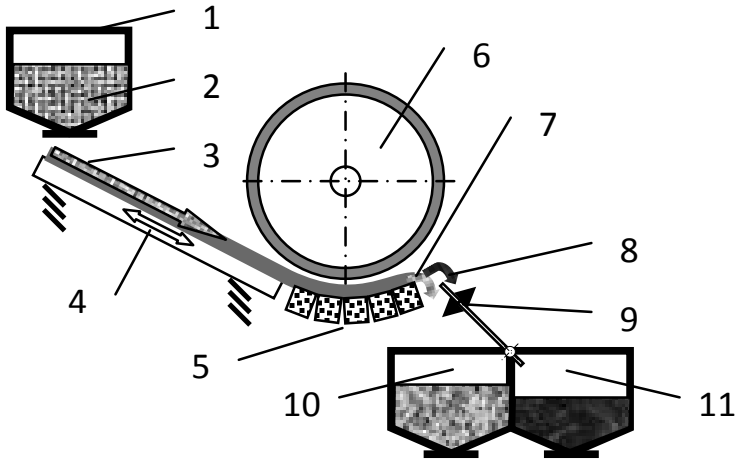

Рис. 2. Схема валкового сепаратора с NdFeB магнитной системой:1 - бункер исходного продукта; 2 - исходный продукт; 3 - поток исходного продукта; 4 - вибропитатель; 5 - магнитная система из NdFeB магнитов; 6- валок; 7 - поток немагнитного продукта; 8 - поток магнитного продукта; 9 - делитель; 10, 11 - бункера продуктов разделения

Проведены предварительные исследования по сухому магнитному обогащению угольных продуктов Приднепровской ГРЭС: проб исходного питания шаровой мельницы и возврата классификатора. Исходный продукт дробился в две стадии на щековой и валковой дробилках. Далее продукт направлялся на валковый магнитный сепаратор с *NdFeB* магнитной системой (рис.2). Мелкозернистый продукт возврата классификатора без предварительного дробления также обогащался на валковом магнитном сепараторе. Полученные результаты разделения угольных продуктов представлены в табл.4.

Таблица 4.

Результаты разделения угольных продуктов тепловой электростанции

Продукт	Магнитная индукция, Тл	Выход, %	Зольность, %	Сера общая, %	Извлечение золы, %	Извлечение серы общ., %
Исходный уголь						
Исходный	1,8	100,0	34,5	1,2	100	100
Немагнитный		63,4	12,9	1,1	23,7	58,12
Магнитный		36,6	71,1	1,27	76,3	41,88
Возврат классификатора						
Исходный	1,8	100,0	23,23	1,25	100	100
Немагнитный		77,5	11,6	1,18	38,68	73,3
Магнитный		22,5	63,35	1,48	61,32	26,7

Как следует из представленных результатов, методами сухой магнитной сепарации из проб исходного угля и возврата классификатора возможно получение обогащенных продуктов зольностью от 11,6 до 12,9% при содержании серы общей на уровне 1,1-1,18% .

Следует отметить, что при мокрой магнитной сепарации подобных продуктов возможно получать концентраты более высоко-

го качества: с зольностью 5,4-7,6 % и содержанием серы общей до 0,9%.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили возможность получения качественных угольных продуктов как мокрыми, так и сухими методами высокоградиентной магнитной сепарации. Однако, такая же эффективность десульфурации может быть получена и при гравитационном обогащении углей. Но магнитные технологии позволяют перерабатывать тонкодисперсные продукты, как мокрым, так и сухим методом, что делает их, при соответствующих экономических предпосылках, перспективными для использования в схемах углеобогащения и на тепловых электростанциях.

При этом следует учитывать, что любые технологии очистки угля от балластных и вредных примесей приводят к снижению выбросов оксида серы на один киловатт-час выработанной на тепловых электростанциях электроэнергии [4].

Литература

1. Кармазин В.И., Мостыка Е.Н., Барна Т.В. Распределение редких и токсичных элементов по продуктам высокоградиентной магнитной сепарации углей// Уголь Украины.-1995.-№5.-С.41-44

   Karmazin V.I., Mostyka Ye.N., Barna T.V. The distribution of rare and toxic elements in products of high-gradient magnetic separation of coal // Ugol Ukrainy. – Kyiv: 1995. - №5 – P.41-44

2. Лукинов В.И., Мостыка Ю.С., Султанович Е.А. Распределение минеральных примесей и органических ингредиентов в продуктах магнитного обогащения каменных углей// Обогащение полезных ископаемых : Научн.-техн. сб.- 1992.- Вып.42 .-С. 68-74.

   Lukinov V.I., Mostyka Yu.S., Sultanovich Ye.A. The distribution of mineral impurities and organic ingredients in the products of magnetic separation of coals // Obogashcheniye poleznykh iskopaemykh: Nauchno-tekhnichesky sbornik. – 1992. – №42. – P.68-74

3. Мостыка Ю.С., Шутов В.Ю., Мостыка Е.Н. Магнитное обогащение и десульфурация угольных продуктов //Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб.-2012.- Вип.50(92).- С.153-158

   Mostyka Yu.S., Shutov V.Yu., Mostyka Ye.N. Magnetic enrichment and desulphurization of coal products // Zbagachennia korysnukh kopalyn: Naukovo-tekhnichny zbirnyk. – 2012. - №50(92). – P.153-158

4. Пивняк Г.Г., Пилов П.И., Пилова Е.П. Снижение выбросов оксида серы при использовании на тепловых электростанциях

обогащенного угля //Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сб. науч. статей. – К.: Изд-во НПВК «Триакон», – № 3(11), 2012. – С. 60–65.

Pivniak G.G., Pilov P.I., Pilova Ye.P. Sulphur oxide emissions decrease when used clean coal on thermal power plants //Modern Science: Researches, Ideas, Results, Technologies. Collection of research papers. – Kyiv: Publishing House of Scientific Production Innovation Company «Triacon», 2012. – № 3(11). – P. 60–65.

5. V.I. Karmazin, YU.S. Mostika, E.N.Savluk Investigation of the removal of ash, sulphur and other contaminants from coal by wet magnetic separation //Magnetic and Elektrical Separation.- 1995.- P.1-8.

Рукопись поступила 22.05.2013 г.