

СОЛОНЕ ВУГІЛЛЯ УКРАЇНИ. СТАН ТА ШЛЯХИ ВИКОРИСТАННЯ

N.DUNAEVSKA, Y.KORCHEVOJ, V.TUZ, R.NEILO

UKRAINE`S SOLTY COAL. STATE AND WAYS OF USING

Анотація. Вчені різних країн вже не одне десятиліття досліджують так зване «солоне» вугілля – що є висококалорійним паливом, але має в своєму складі аномально підвищений рівень лужних металів. Проте складність вивчення будови вугільної матриці, складність аналітичного та експериментального дослідження центрів соленакопичення, екологічні наслідки від використання, складають лише верхівку «айсберга причин», через які використання солоного вугілля в світі не знаходить широкого поширення. В роботі виконано огляд існуючих технологій використання солоного вугілля, розглянуто фізико-хімічні властивості та екологічність використання солоного вугілля як палива на існуючих котельних агрегатах.

Ключові слова: «солоне» вугілля, вугільна матриця, паливо для котельних агрегатів.

Анотація. Ученые разных стран уже не одно десятилетие исследуют так называемый "солёный" уголь, который является высококалорийным топливом, но имеет в своем составе аномально повышенный уровень щелочных металлов. Тем не менее, сложность изучения строения угольной матрицы, сложность аналитического и экспериментального исследования центров соленакопления, экологические последствия от использования, составляют лишь верхушку "айсберга причин", из-за которых использование соленого угля в мире не находит широкого распространения. В работе выполнен обзор существующих технологий использования соленого угля, рассмотрены физико-химические свойства и экологичность использования соленого угля в качестве топлива в существующих котельных агрегатах.

Ключевые слова: "солёный" уголь, угольная матрица, топливо для котельных агрегатов.

Annotation. Urgency of searching for alternative power resource becomes more high year from year. This is bound not only with deficit own spare to oils and gas, but also with partial rolling up of coal industry, closing the old coal mines. In context, of the decisions of this problem, scientist different countries already not one decennial event research so-called "salty" coal – which has in its composition anomalous increased level alkaline metal. However, difficulty of the study of the construction of the coal matrix, difficulty analytical and experimental study centre salty concentrated, their features and influence upon processes of the combustion and ecological consequences of such combustion, form only top "iceberg of the reasons", because of which use of salty coal in the world does not find broad spreading. In work is executed review existing technology of the use of salty coal, are considered physico-chemical characteristic and ecological effects using of salty coal as fuel in existing boiler.

Key words: alternative power resource, solty coal, fuel in existing boiler.

Вступ. Актуальність пошуку альтернативних енергоресурсів стає дедалі більшою рік від року. Вчені різних країн вже не одне десятиліття досліджують так зване «солоне» вугілля – що є висококалорійним паливом, але має в своєму складі аномально підвищений рівень лужних металів. Проте, складність вивчення будови вугільної матриці, складність аналітичного та експериментального дослідження центрів соленакопичення, екологічні наслідки від використання, складають лише верхівку «айсберга причин», через які використання соленого вугілля в світі не знаходить широкого поширення.

Запаси соленого вугілля в світі. Його енергетичні та елементні характеристики. Проблема енергонезалежності країни – її можливість задовольнити власні потреби в енергоресурсах їх видобутком на власній території – є однією з найбільш актуальних для будь-якої держави та України зокрема. У контексті пошуку альтернативних видів палива особливого значення набуває залучення до паливно-енергетичного балансу так званого соленого вугілля, характерного підвищенням вмістом лужних металів, значні запаси якого виявлені на Західному і Північному Донбасі. Над проблемою використання соленого вугілля сьогодні працюють ряд вчених у Німеччині, США, Англії, Польщі, Австралії і інших країнах (таблиця 1) [1,2,3,4,5], де дефіцит вугільної сировини назрів раніше, ніж в Україні. Основні труднощі, пов'язані з освоєнням і використанням родовищ соленого вугілля, зумовлені його підвищеною шлакуючою і корозійною здатністю, а також негативним екологічним впливом на довкілля при спалюванні або інших термообробці.

Досі в світі не існує єдиного критерія віднесення вугілля до розряду солоних. Часто за такий критерій приймають вміст Na_2O у вугіллі чи його золі (таблиця 2) [2].

Розвідані запаси соленого вугілля у світі досить високі. У кількісній оцінці вони складають близько 3...10% від загального балансу вугільних енергоресурсів. В Україні, за різними оцінками, поклади соленого вугілля складають 12,0 млрд. т, а за довідкою Держкомгеології, – 9,7 млрд. т.

Більшість соленого вугілля має низьку стадію метаморфізму. Проте відомі дослідження українських покладів високометаморфізованого вугілля, що дещо спростовують тезу про належність соленого вугілля лише до «молодого». Відповідно до результатів досліджень вугілля різних стадій метаморфізму з Донецького вугільного басейну [2] можна зробити висновок, що «солоність» вугілля, хоча і в меншій мірі, характерна навіть для антрацитів – рис.1, де різними маркерами розділено різні дослідження. Проте у своїй переважній більшості українське солоне вугілля є одним з найбільш високометаморфізованих серед світових аналогів і є або перехідним від бурих до довгополум'яневих, або довгополум'яневим і газовим. Тут практично у всіх випадках домінуючими домішками у вугіллі є водорозчинні сполуки натрію [1, 2].

Українські поклади соленого вугілля представлені Богданівським, Петриківським та Новомосковським вугленосним районами, характеристики яких наведені у таблиці 3 [1], що зосереджені в Луганській та Дніпропетровській області. Богданівське родовище знаходиться у північно-східній частині Донецького вугільного басейну, на території північно-східних районів Луганської області. Воно є найбільш розвіданим, з граничним і нижче, вмістом лужних металів. Розмір всієї оцінюваної площі – 550 км². Глибина залягання пластів – від 400 до 750 м.

Новомосковське родовище кам'яного вугілля марки Д з загальними прогнозними ресурсами 7,6 млрд. т розвідане частково, це ж стосується Петриківського родовища високометаморфізованого бурого вугілля з загальними запасами (за держбалансом) 0,3 млрд. т. Вугілля

зазначених родовищ має підвищений вміст водорозчинних солей натрію, внаслідок чого їх розвідка припинена.

Таблиця 1

Характеристика деяких родовищ соляного вугілля у світі

Родовище, країна	[Na ₂ O] в золі, %	Фактор забруднення, % Зольність, %	Сполуки натрію у вугіллі	Q ^{dat} , Мдж/кг, W _t ^r , %	Ступінь вуглефікації	Джерело засолення, період
шт. Вікторія, пласт Моруелл, Австралія	3...12	32,1...53,7 A ^d =1,7...2,2	NaCl, – COONa	25,8...28,4 W _t ^r =45...60%	Буре вугілля, лігніти C ^r =67...69%	Морська вода
шт. Півн. Дакота, США	1,4...6,5	2,0...10,7	Гумати натрію	–	лігніти	Морська вода, седиментаційний період
Мідленд, Англія	0,5...6,0	1,6...4,9	NaCl	32,4...37,0	Кам'яне вугілля	Магматичні породи
Нижньорейнський буровугільний басейн, Німеччина	0,4...9,7	1,1...14,0	–	6,3...8,8	Землисте буре вугілля	Рослини торфоутворювачі, морська вода, діагенез
Район Аммедорф, Егельська мульда, Німеччина	6...17	3–6 A ^d =16...23%	NaCl, гумати натрію	9,6...11,5	Буре вугілля	Солевмісні відкладення, сингенез
Туров, Польща	5,8	5,5	NaCl, Na ₂ SO ₄ , гумати натрію	10,0	Буре вугілля	Вилуження магматичних порід
Старобільсько-Міллеровське, Україна	3,2...10,9	–	NaCl, гумати натрію	30,5–31,8	Довгополум'яне та газове вугілля	
Новомосковське, Україна	2,5...16,8	8,5 A ^d =10%	NaCl, Na ₂ SO ₄ –ONa	30,1...31,4 W _t ^r =21,4%	Вугілля перехідне від бурого до кам'яного	Морська вода, сингенез, ранній діагенез
Тургайське, Казахстан	>1		NaCl	<24	Буре вугілля	–
Артемівське, Росія	1,07...13,34	A ^d =4...41%	NaCl, Na ₂ SO ₄ , гумати натрію	W _t ^r =9...20%	Газове та буре вугілля	–

Таблиця 2

Критерії засоленості вугілля у світі

Критерій	США	Німеччина	Англія, Австралія	Росія	Україна
Вміст Na ₂ O у вугіллі на суху масу, %	>0,5 [2]		>1 [2]	>0,4 [2]	>0,3 [6]
Вміст Na ₂ O в золі, %	>4 [2], 2...3 [6]	>2[4]	>4,5 [2]	>2	>5,5 [5], 2 [6]
Вміст хлору на суху масу вугілля, %			>0,5 [2]		

Таблиця 3

Характеристики соляного вугілля українських покладів

Родовище	Марка Вугілля	Теплота згоряння Q ^{dat} , ккал/кг	Зольність A ^r , %	Вологість W _t ^r , %	Вихід легких V ^{dat} , %	Na ₂ O в золі, %	Na ₂ O у вугіллі, %	Хлор, %	Сірка, %
Богданівське	Д	7020...7580	12,6...14,6	13...25	41,2...42,6	1,2...5,0*	0,5	0,3...0,4	1,6...2,1
Новомосковське	Д	7200...7500	10...15	24	44	5...10**	0,6...0,8	0,6...0,9	2,1
Петриківське	Б	5000	16,2	45	43	5...10	0,44...1,0	0,34...0,65	0,2

Примітка. Вміст в окремих пробах: * – до 8,4; ** – 12...17%.

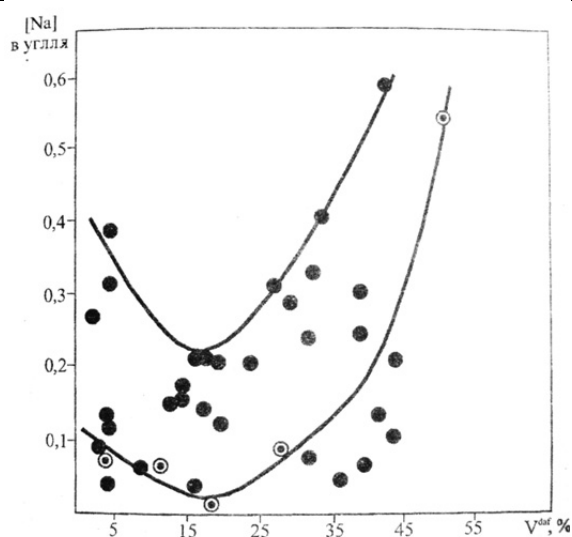


Рис. 1. Дані вмісту натрію у вугіллі Донецького вугільного басейну відповідно до його стадії метаморфізму (за традиційним показником вмісту летких V_{daf}); кривими визначають усереднену залежність за джерелами: ● – [7]; ⊙ – дані ВО «Укргеологія».

Фізико-хімічні особливості впливу складових солоного вугілля на процеси при його спалюванні

Розглянемо фізико-хімічні властивості солоного вугілля, що пояснюють його здатність спричиняти підвищене шлакування поверхонь нагріву та високотемпературну корозію, форму перебування натрію і хлору у вугільній речовині, а також вплив цих властивостей на екологію.

Забруднення труб поверхонь нагрівання топки котлоагрегату починається з утворення первісного шару золувих відкладень, що є сполучним між металом і наступними шарами. Золіві відкладення на робочих поверхнях котлоагрегатів можуть давати всі неорганічні компоненти вугілля, але поведінка їх різна. Найбільш легкоплавким в золі вугілля є галіт (NaCl) (температура плавлення біля 600°C). Осідаючи на робочих поверхнях, на частинках леткої золи він істотно підвищує їх клейкість, створюючи тим самим умови для формування первинного шлакового шару. Подальше налипання золувих компонент призводить до утворення товстішого основного шару шлакових відкладень. Якщо зола і продукти згоряння палива хімічно взаємодіють з металом, то на його поверхні виникає міцно зв'язаний з поверхнею шар відкладень. Причинами виникнення такого шару є конденсація і десублімація сполук лужних металів з потоку газів на поверхню труб. У результаті різко погіршується теплообмін і збільшується температура газів на виході з топки, що знижує ККД агрегату і, в кінцевому результаті, внаслідок інтенсивного шлакування повністю виводить його з ладу [1].

Взагалі проблеми забруднення поверхонь нагрівання і високотемпературної корозії тісно пов'язані між собою. Причиною прискореного окислювання (корозії) сталей є утворення комплексних сульфатів, що плавляться при низьких температурах, і піросульфатів лужних металів. Дуже активними прискорювачами високотемпературної корозії є також сполуки хлору. Вміст хлору у золі більш ніж $0,3 \dots 0,5\%$ вже істотно прискорює процес окислювання сталі. Відомо, що леговані сталі, які містять хром, чутливі до хлоридів лужних металів, і чим вище вміст хрому у сталі, тим ближче режим окислювання до кінетичного. Отже, вибір металу для високотемпературних поверхонь нагрівання має прямо залежати від вмісту лужних металів і хлору у вугіллі.

Екологічність використання солоного вугілля

Екологічні наслідки термічної переробки солоного вугілля мало вивчені. Відомо, що при його спалюванні в атмосферу з водяною парою виділяється HCl , а у середовищі вуглекислого газу молекулярний хлор.

При термообробці солоного вугілля існує велика ймовірність утворення діоксинів, токсичний вплив яких перевершує дію відомих найсильніших отрут [2]. Речовини діоксинового ряду мають мутагенні властивості, пригнічують імунні сили організму. Досліджувалися ядерні проби вугілля українських покладів, підготовлені за стандартною методикою. В масі вихідного солоного вугілля

знайдено близько 30 елементів-домішок, в тому числі: Ba, Ge, Be, Zn, Cu, Co, V, Ga, Hg, Pb, Cr, Zr, Ni, Mo, Sn, Sc, Mg, Mn, Nb, Li, Y та інші. Не знайдені – Ta, Tl, Sb, Cd, Hf, U, Th, Jn, Au. Рідко зустрічаються – P, W, Ce, Sr, As. Варто підкреслити, що такий елементарний склад домішок солоного вугілля за невеликим відповідає елементарному складу морської води, що в свою чергу підтверджує теорію про «засоленість» вугленосних басейнів солоною водою майбутніх Азовського та Чорного морів. У придатному для промислового освоєння вугіллі сусіднього Павлоградського вугленосного району тих же пластів, які, проте, не перебували свого часу під впливом моря, знайдено всього 17 мікроелементів, в тому числі: Ge, Be, Cu, Co, V, Zr (останній в концентраціях, більших ніж у солоному вугіллі), Pb, Ni, Sn, Sc, Mn, Nb, Y та інші. При цьому середній вміст Zn, Mo, Ga, Cr, Li в солоному вугіллі на порядок та більше перевищує вміст цих елементів в звичайному вугіллі сусіднього району, а таких елементів як Ge, Be, Pb, Sc, Cu, Ni, Sn, Mn, Y приблизно в 3...5 разів. У відповідності до правил Всесвітньої організації охорони здоров'я такі елементи як As, Be, Cr, Co, Ni є потенційно канцерогенними, а Sb, Cd, Cu, Pb, Mg, Hg, Zn – небезпечними. Оскільки на забруднення навколишнього середовища впливають не лише наявність мікроелементів, але і багато інших факторів, то для орієнтовної оцінки вмісту токсичних елементів у вугіллі умовно запропоновані значення, названі «припустимо небезпечна концентрація». Вони складають: берилій, свинець – 50 г в тонні вугілля, миш'як – 300 г/т, кобальт, нікель, хром – 100 г/т, марганець, селен – 1000 г/т, ртуть 1 г/т, сірка – 2%. Відповідно до порівняння можна стверджувати, що робота промислових теплоагрегатів на «солоному» вугіллі укладатиметься в екологічні стандарти, але важливість та необхідність ідентифікації, виділення та утилізації канцерогенних та небезпечних домішок з продуктів згоряння стає ще більш актуальною порівняно із сьогодишньою увагою до цього питання на пилувугільних станціях [2].

В роботах американських дослідників велика увага приділяється викидам ртуті загалом та формі перебування ртуті у цих викидах зокрема. Так, проведені дослідження вказують на неоднозначність залежності форми ртуті (Hg^0 , Hg^+ , Hg^{2+}) від наявності домішок хлору у вугіллі загалом та від концентрації цієї домішки. Так, наприклад, виділяють можливість окиснення ртуті не тільки до форми HgO , а й за високої концентрації хлору в продуктах згоряння до $HgCl_2$. Також виділяють неоднозначний вплив концентрації хлору на леткість та агрегатний стан ртуті. Було виявлено, що за підвищеної концентрації хлору ртуть більш інтенсивно переходить в газоподібний стан, а її форма певною мірою залежить від недопалу вуглецю, і особливо така кореляція помітна при підвищених температурах вихідних газів.

Крім цього, проведені зарубіжними вченими роботи вказують на можливість нівелювання впливу хлору на характер перебування ртуті шляхом введення в зону активного горіння або потік продуктів згоряння специфічних домішок. Ці сполуки дозволять перевести наявну ртуть в стан, за якого на сьогодні можлива максимальна очистка вихідних продуктів згоряння від наявної ртуті. Зокрема вказують на можливість уловити до 80...95% окислу ртуті з вихідних продуктів згоряння у вологому скрубєрі стандартної модифікації [7].

Агенція з охорони навколишнього середовища Великобританії (UK The Environment Agency) постійно оновлює та публікує буклет [8], в якому акцентується увага на загалом негативному впливі будь-яких викидів хлору та хлоридів в атмосферу. Вказується на те, що через небезпечність цих викидів у Великобританії за останні 40 років об'єми промислових викидів хлоридів було знижено на 70%, що включало навіть відмову від використання традиційного для цієї країни вугільного палива на підприємствах, які через різні причини не могли довести викиди хлоридів до нових і нових вимог.

Жорсткі вимоги до викидів різноманітних хлоридів в навколишнє середовище, беззаперечно, знаходять своє законодавче оформлення. Так, на сьогодні, в Європі основними нормативними документами є Council Directive 96/61/EC від 24.09.1996 та Directive 84/360/EEC від 28.06.1984, перший з яких є нормативним документом, а другий контрольним, що дає основу роботі наглядових комісій.

Напрямки використання та переробки солоного вугілля

Способи використання солоного вугілля поділяються на два напрямки. Без знесолення: пряме спалювання; пряме спалювання з добавками (силікати лужних металів, каолін, кремнієві кислоти, кварц, оксид магнію, веруліт); піроліз; газифікація; зрідження; напівкоксування; комплексна переробка з виділенням гуматів, озолення. Зі знесоленням: пряме промивання у водяному середовищі; суміщене промивання (з гідротранспортом, з масляною агломерацією, комбіноване з гідротранспортом і масляною агломерацією); на відкритому повітрі; іонним обміном; у різних

розчинах (кислоти, аміак). Світовий досвід переробки солоного вугілля також розвивався у цих двох напрямках (рис. 2).

Аналіз запасів і технічних характеристик солоного вугілля дозволяє зробити висновок про значні перспективи його енерготехнологічного використання взагалі. У зв'язку з тим, що українське солоне вугілля має низьку зольність і помірну вологість, високий вихід летких і теплоту згорання, невелику глибину залягання, не потребує збагачення, його можна назвати найбільш дешевим паливом для вугільних ТЕС. Воно цілком придатне й економічно вигідне для використання в енергетиці за умови доробки однієї з уже розроблених технологій його спалювання, а також знешкодження негативного впливу продуктів його спалювання на довкілля [1].



Рис. 2. Шляхи використання солоного вугілля у світі

У світі вже не одне десятиріччя ведеться пошук простих, ефективних та економічно придатних способів переробки або використання покладів «солоного» вугілля. Найбільш прогресивними та перспективними напрямками освоєння такого роду вугілля можна назвати газифікацію в фонтануючому та киплячому шарі з подальшим очищенням продуктів газифікації та спалюванням і водну промивку, поєднану або не поєднану із транспортом вугілля до кінцевого споживача, наприклад, ТЕС. Зокрема, останній спосіб вирішення проблеми може бути найбільш вдалим серед усіх інших для окремо взятого Дніпропетровського промислового району (з великими запасами прісної води), та Новомосковського вугленосного району солоного вугілля з одним з найякісніших і найкалорійніших вугіллям у світі. Проте, як і раніше, досить непевними є накопиченні знання людства в області процесу соленакопичення у вугіллі, розподілення домішок у вугільному пласті, будова паливо-вугільної матриці взагалі, екологічність використання такого палива тощо. Без відповідей на ці корінні питання складно уявити швидкі темпи освоєння запасів лужного вугілля.

Висновки

Відповідно до вище викладеного можна зробити наступні висновки:

1. Запаси солоного вугілля у світі складають значний відсоток в енергобалансі будь-якої країни, особливо це стосується України, де, за різними оцінками, залучення до використання такого вугілля може розширити паливні запаси України на 10%. Українське солоне вугілля є одним з найбільш якісних, в першу чергу, через високий вміст летких та високу теплотворну здатність.
2. Пошук шляхів використання або збагачення засоленого вугілля ведеться вже не одне десятиліття вченими різних країн, проте і на сьогодні це питання залишається невирішеним. Автори впевнені, що найбільш перспективним у вирішенні цього питання є водна промивка солоного вугілля, принаймні в умовах України.
3. Екологічні наслідки використання солоного вугілля є однією з найгостріших проблем. Проте за більш детального розгляду виявляється екологічно-прийнятним спалювання такого вугілля

в сучасних агрегатах за використання існуючих на сьогодні систем очистки продуктів згорання.

Усе це робить солоне вугілля перспективним шляхом розширення енергобалансу України в умовах складного енергетичного сьогодення.

Література

1. Дунаєвська Н.І., Корчевой Ю.П., Майстренко О.Ю. Науково-технічний центр вугільних енерготехнологій НАН і Мінпаливеенерго України (НТЦВЕ), Київ «Стан та перспективи використання солоного вугілля українських покладів(огляд)».
2. Шендрік Т.Г., Саранчук В.І. Солёные угли. – Донецк: Східний видавничий дім – 2003. – 296 с.
3. Методические разработки по изучению соленых углей Западного Донбасса / Пожидаев С.А., Грицай Р.А., Иванова А.В. и др. – Киев: Наукова думка, 1981. – 56 с.
4. Симонова В.В. Исследование состава, структуры и свойств соленых углей Западного Донбасса. Автореф. дисс.канд. хим. наук: Донецк. Ин-т. физ. хим. и углехим, 1992. – 121 с.
5. Солёные угли, их генезис и методы изучения/ Пожидаев С.Д., Грицай Р.А., Ткаченко Н.П., Савчук В.С., Бойко П.Г. – М.: ВИЭМС. – 1988. – 24 с.
6. Исследование электрофизических и физико-химических свойств «соленых» углей: Отчет о НИР (промежуточ.)/ Ин-т физ.-орган, химии и углехимии АН Укр. – № ГР 0185.0013540. – Донецк, 1985. 82 с.
7. Кизильштейн Л.Я., Гальчиков В.В., Быков В.В. «Щелочные металлы в растениях-торфообразователях, торфах и ископаемых углях»// Тез. докл. VII Всесоюз.угольн.совещ.-Ростов-на-Дону, 1981.–С.376.
8. Robert M Davidson “Chorine in coal combustion and cofiring”. – IEA Clean Coal Center. 2005.
9. The Environment Agency UK. – www.environment-agency.gov.uk. 2010.
10. Adam Kosminski “Reaction between sodium and silicon minerals during gasification of low-rank coal” – Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy. – The University of Adelaide, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering. – 2001.