

УДК 662.741.3.022

СОДЕРЖАНИЕ СЕРЫ В УГЛЯХ КУЗНЕЦКОГО, ПЕЧОРСКОГО И ЮЖНО-ЯКУТСКОГО УГОЛЬНЫХ БАССЕЙНОВ (ОБЗОР)

Ковалев Р.Ю., к.ф.-м.н., н.с.

Научный руководитель: Никитин А.П., к.ф.-м.н., с.н.с.

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН
г.Кемерово

Введение. В данной работе приведен обзор работ прошлых лет по исследованию углей Кузнецкого, Печорского и Южно-Якутского угольного бассейнов. Приведены данные по зольности A^d и выходу летучих V^{daf} для углей различных месторождений. Приведен обзор по содержанию общей серы S_t^d для углей трех угольных бассейнов.

Уголь – сложная многокомпонентная система, состоящая из минеральной (при сгорании образующая золу) и органической части. Исследование химического состава углей (как органической, так и минеральной части) имеет важное научное и прикладное значение. Особый интерес представляет исследование содержания и состава серы в углях. Сера в углях разделяется на органическую S_o , пиритную (пирит) S_p (FeS и FeS_2) и S_s сульфатную ($CaSO_4$, $FeSO_4$, $MgSO_4$) [1-3]. Сера S_p и S_s – сосредоточена в минеральной части угля [1]. Основная масса S_p разлагается при $T=400-600^\circ C$, с образованием FeS и H_2S [1-3]. Сера S_o содержится в органической массе углей в составе соединений: меркаптаны; тиоэфиры; тиофенолы и тиофены [1]. Из выше изложенного можно общую серу S_t^d в углях представить в виде суммы: $S_t^d = S_p + S_s + S_o$

Присутствие серы в углях нежелательно так как, при сжигании происходит выделение SO_2 которое приводит к разрушению внутренней части котлов и загрязнения окружающей среды. Данный факт и определяет актуальность исследования содержания серы и состава сернистых соединений в углях.

Определение S_t^d проводят по методу Эшка ГОСТ 8606-2015 [1,4]. Определение S_s -осуществляется по свойствам сульфатов растворяться в растворах соляной кислоты при кипячении, образующиеся сульфат-ионы осаждаются хлористым барием и определяют гравиметрически по массе $BaSO_4$ [1]. Для определения S_p -используют свойство пирита растворяться в азотной, но не растворяться в соляной кислоте [1].

В данной работе проведен анализ литературных источников по содержанию общему содержанию S_t^d в углях Кузнецкого, Печорского и Южно-Якутского угольных бассейнов. Также на основании литературных данных проведены сведения о сернистых соединениях, обнаруженных в углях Кузнецкого и Печорского угольных бассейнов. Также показаны результаты исследований по содержанию SO_3 в золах различных углей с разным содержанием S_t^d .

Цель работы: На основании анализа литературных данных определить содержание общей и органической серы в углях Кузнецкого, Печерского и Южно-Якутского угольных бассейнов.

1. Характеристики углей согласно техническому анализу.

Угли Кузнецкого угольного бассейна. Для углей юга Кузбасса, зольность менялось A^d от 7 до 20%, например, для угля ш. Томусинская (Ольжерасского месторождения Томусинского района) $A^d=19,6\%$, содержание летучих веществ $V^{daf}=24,6\%$ [5]. В работах [6-11], исследован химический состав и приведены данные технического анализа для различных углей Кузбасса. Для угля марки ОС (разрез Томусинский) $V^{daf}=20,4\%$, для угля марки ОС (ш.Беловская) $V^{daf}=29,3\%$ [6]. В таблице 1, представлены данные технического анализа различных углей.

Таблица 1. Обзор данных по техническому анализу углей [6-11]

| № | Марка угля | Название шахты | $A^d, \%$ | $V^{daf}, \%$ | $W^a, \%$ | Источник |
|----|------------|-------------------------------|-----------|---------------|-----------|----------|
| 1 | КСН | р. Бачатский | ---- | 25 | ----- | [6] |
| 2 | КС | р. Кедровский | | 26,7 | | [6] |
| 3 | ГЖ | ш.Распадская | 19 | 37,2 | | [7] |
| 4 | ГЖ | ш. Большевик | 12,7 | 37,9 | | [7] |
| 5 | ГЖ | ш. Абашевская | 5,88 | 38 | 1,36 | [8] |
| 6 | Г | ш. им. 7 ноября | 6,8 | 44,1 | 2,36 | [8] |
| 7 | Г | ш. им. Кирова | 7,4 | 43,4 | 2,87 | [8] |
| 8 | Г | ш. Полысаевская | 3,9 | 40,88 | 3,44 | [8] |
| 9 | Ж | Чертинская Коксовая пласт 4 | 1,4 | 37,7 | 7,4 | [9] |
| 10 | СС | Разрез Киселевский | 9,6 | 18,6 | 4,2 | [9] |
| 11 | Г | ООО «ИНВЕСТ-УГЛЕСБЫТ» | 2,2 | 34 | 6,2 | [9] |
| 12 | Г | ш.Заречная | 3,7 | 44,4 | 1,8 | [10] |
| 13 | КС | ш. Южная | 3,4 | 21 | ----- | [11] |
| 14 | КС | ООО СП Барзаское товарищество | 4,9 | 21,4 | | [11] |
| 15 | КС | Участок Коксовый | 4,9 | 18,7 | | [11] |
| 16 | КС | Разрез Черниговский | 4,4 | 19,4 | | [11] |

Для углей северной части Кузнецкого угольного бассейна: для угля марки КС (разрез Кедровский) выход летучих веществ $V^{daf}=26,7\%$ [6] и угля марки КС (разрез Черниговский) выход летучих веществ $V^{daf}=19,4\%$ [11]. Для углей центральной части Кузнецкого угольного бассейна: уголь марки КСН разреза Бачатский содержание летучих веществ $V^{daf}=25\%$ [6], для углей марки Г: ш. им. Кирова $V^{daf}=43,4\%$, и ш. Полысаевская $V^{daf}=40,88\%$ соответственно [8]. Для углей южной части Кузбасс: уголь марки ГЖ (ш. Распадская)- выход летучих веществ $V^{daf}=37,2\%$, зольность $A^d=19\%$, для угля марки ГЖ (ш. Большевик) $V^{daf}=37,9\%$, $A^d=12,7\%$ [7]. Для угля ГЖ (ш. Абашевская) - $V^{daf}=38\%$, $A^d=5,88\%$ и угля марки Г (ш. Абашевская) - $V^{daf}=44,1\%$, $A^d=6,8\%$ [8].

Угли Печорского угольного бассейна. Выход летучих веществ V^{daf} : для углей Воркутского месторождения 27-34%, углей Варгашорского месторождения 32-37%, углей Усинского месторождения 28-39%, углей Юньягинского месторождения 23-26%, углей Сейдинского месторождения 35-37%, углей Нижнесырьягинского месторождения 28-36%, углей Верхнесырьягинского месторождения 9-20%, углей Интинского месторождения 37-40% [12]. В более новых работах [13], установлено, что для углей Усинского месторождения, зольность A^d менялась в интервале 5-11,8%, а выход летучих веществ V^{daf} 32-35% [13]. Установлено в [14], что для углей Усинского месторождения, максимальное значение зольности $A^d=35,4\%$, а выхода летучих веществ $V^{daf}=35,8\%$ [14]. Для углей Верхнесырьягинского месторождения минимальное значение зольности $A^d=5,4\%$ и минимальный выход летучих веществ $V^{daf}=9,3\%$ [15].

Угли Южно-Якутского угольного бассейна. Согласно [8], для углей марки К, значение A^d менялось от 6,5 до 9,8%, а значение V^{daf} от 20 до 20,8%, для углей марки ОС A^d от 9,4 до 10,4 %, V^{daf} от 20 до 20,5%. Для угля разреза Нерюнгринский, пласт Мощный, зольность угля была 15,3% [16].

2. Содержание общей и органической серы в углях.

Угли Кузнецкого угольного бассейна. Для углей центральной части Кузнецкого угольного бассейна, содержание общей серы S_t^d менялось от 0,3 до 1,1% [10]. Например, для углей ш. им. Кирова -0,3%, ш. Заречная -0,3%, ш. Комсомолец -1,1%, ш. Полысаевская -0,8% [10]. Определено в [17] содержание общей и органической серы, для угля ш. Октябрьская $S_t^d=0,3\%$, $S_o=0,17\%$, и угля ш. Чертинская $S_t^d=0,7\%$, $S_o=0,29\%$.

Согласно результатам исследования, в работе [8], в углях южной части Кузнецкого угольного бассейна общее содержание серы менялось от 0,24 до 0,67%. Для углей марки ГЖ юга Кузнецкого угольного бассейна, содержание общей серы S_t^d менялось от 0,4 до 0,77 %, например, определено для угля ГЖ ш. Распадская -0,77%, для угля ГЖ ш. Большевик -0,4% [7]. Для угля ш. Карагайлинская значение содержания S_t^d в угле было довольно высоким $S_t^d=2,7\%$, содержание серы органической $S_o=0,62\%$ [17]. Полученные результаты в [17] для угля ш. Карагайлинская, могут говорить о большом содержании S_p и S_s в исследуемом угле.

Также экспериментально было установлено что S_t^d монотонно уменьшается с увеличением мощности пласта на примере углей Кольчугинской серии [18]. Содержание $S_t^d=0,6\%$, для угля марки Г6 (ш. Комсомолец); для угля марки Г6 (ш. имени Кирова) содержание 0,7%; угля марки Г6 (ш. Байдаевская) содержание 0,3%; угля марки К2 (ш. Киселевская) содержание 0,85% [19]. Содержание S_t^d в углях марки Г шахты Большевик менялось от 0,43 до 0,5% [20].

Содержание органической серы S_o , для угля марки Г6 (ш. Комсомолец) 0,66%, для угля марки Г6 (ш. имени Кирова) -0,74%, уголь марки Г6 (ш. Байдаевская) -0,32%, уголь марки К2 (ш. Киселевская) -0,38% [19].

Угли Печорского угольного бассейна. В работе [21], определено содержание S_t^d в углях, и ее значение менялось от 0,5 до 0,67%, а содержание серы S_o в органической массе менялось от 0,54 до 0,73%. Максимальное содержание S_t^d

наблюдалось в углях Интинского района -8% [22]. Для Воркутского угольного месторождения содержание S_t^d менялось от 0,6 до 2,5%, для Варгашорского месторождения S_t^d было на уровне 1,2 %, а для Юньянгинского месторождения 0,7%, для Интинского 1,7-3%, для Толотинского месторождения 0,39% [12]. В работе [14], было установлено, что для углей Усинского месторождения Печорского угольного бассейна S_t^d менялась от 0,3 до 2,8%. Для углей Верхнесырьягинского месторождения, S_t^d менялось от 0,45 до 0,83% [12,15].

Угли Южно-Якутского угольного бассейна. Для угля марки ГЖ Эльгинского месторождения содержание S_t^d от 0,19 до 1,05%, а содержание S_o от 0,21 до 0,67 % [23]. Для Нерюнгринского месторождения содержание S_t^d менялось от 0,15-0,23% (Пласт Мощный), для Муастахского месторождения S_t^d менялось от 0,4-0,48%, Кабактинское месторождение S_t^d менялось от 0,38-0,54%, Чульмаканское месторождение S_t^d менялось от 0,34-0,47%, Денисовское месторождение S_t^d менялось от 0,36-0,48% [24]. Для угля марки К, определено содержание S_t^d -0,19% [8].

3.Сернистые соединения в углях Кузнецкого угольного бассейна.

Согласно [25], в углях и угольных пластах Кузнецкого угольного бассейна содержится много пирита. Содержание пиритной серы в буром угле - 0,4% [1]. В работе [4], для выбранного угля Кузнецкого угольного бассейна авторы определяли значение $S_s=2,95\%$ и содержание $S_t^d=3,75\%$. При исследовании минеральной части угольного пласта, взятого с разреза Кедровский, были обнаружены следующие сернистые соединения: $MgSO_4 \cdot H_2O$ и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ [26].

Особое внимание следует уделить анализу содержания SO_3 золы углей Кузнецкого угольного бассейна. Для золы углей Кузнецкого бассейна при среднем пределе зольности в углях 13,86% содержание в золе SO_3 может достигать до 67%, а при среднем пределе зольности в углях 35,34% содержание SO_3 4,1-10,5 [27]. В таблице 2 представлены данные по содержанию общей серы S_t^d в углях и содержанию SO_3 в перерасчете на уголь по составу золы для выбранных углей и приросту ΔSO_3 в процессе озоления углей, рассчитанных в данной работе по следующей формуле: $\Delta SO_3=1,28 \cdot S_t^d \cdot CaO^d$ [28].

Таблица.2 Содержание общей серы S_t^d в углях и содержания SO_3 в золе [28].

| Название месторождения/пласта | $S_t^d, \%$ | $SO_3, \%$ | $\Delta SO_3, \%$ |
|-------------------------------|-------------|------------|-------------------|
| Кемеровский пласт 21 | 0,45 | 0,62 | 0,58 |
| Томусинский пласт | 0,23 | 0 | 0,5 |
| Беловский пласт 3 | 0,68 | 0,7 | 1 |
| Ерунаковкий пласт 44 | 0,81 | 0,07 | 0,17 |
| Подволковский | 0,24 | 0,04 | 0,05 |
| Бунгуро-Чумышский | 0,62 | 0 | 0,06 |

Из таблицы 2 видно, что содержание SO_3 в золе мало зависит от процентного содержания S_t^d для всех углей. Также рассчитанное значение прироста ΔSO_3 отличается от установленного содержания SO_3 в золе.

4. Сернистые соединения в углях Печорского угольного бассейна.

Согласно [29], при содержании $S_t^d < 1\%$ преобладает сера S_o , при $S_t^d > 1\%$ преобладает сера пиритная, содержание сульфатной серы незначительное. В минеральных примесях углей содержание пирита от 0,2 до 3% [29].

В работе [30], обнаружено для углей ш. Заполярная, что пирит содержит излишки Fe от 0,99 до 1,32% и излишки S от 0,25 до 0,73% [30]. Согласно исследованию, проведенному в [22], для углей Интинского региона, петрографическими методами установлено значение балла пирита и его зависимость от содержания S_t^d , данные представлены в таблице 3.

Таблица.3 Балл пирита в зависимости от содержания общей серы S_t^d в углях Интинского региона [22].

| № | Балл пирита | Содержание $S_t^d, \%$ |
|---|-------------|------------------------|
| 1 | 1 | 0,5 |
| 2 | 2-3 | 0,5-0,85 |
| 3 | 4-5 | 0,8-1,45 |
| 4 | 6 | 1,45-2,5 |
| 5 | 7-8 | 2,5-4,75 |
| 6 | 9 | 4,75-7,8 |

Также определено, что максимальное содержание SO_3 (5,2%) наблюдалось в золе после сжигания угля (содержание $S_t^d=0,4\%$), а при сжигании угля с максимальным содержанием $S_t^d=2,8\%$, в золе содержалось SO_3 -1,5% [14].

Закключение.

На базе литературных данных, установлено, что содержание общей серы в углях Кузнецкого угольного бассейна изменялось от 0,23 до 2,7%, для углей Печорского угольного бассейна от 0,4 до 8%, для углей Южно-Якутского угольного бассейна от 0,19 до 0,67%. Содержание органической серы в углях Кузнецкого угольного бассейна изменялось от 0,32 до 0,7%, для углей Печорского угольного бассейна от 0,54 до 0,73%, для углей Южно-Якутского угольного бассейна от 0,21 до 0,67 %.

Работа была выполнена в рамках государственного задания по проекту № 1022041700072-4.

Список литературы

1. Автушевич И.В., Броновец Т.М., Еремин И.В. и др. Аналитическая химия и технический анализ угля. М.: Недра, 1987. 336 с.

2. Саранчук В.И., Яценко О.А., Чуищев В.В. Виды серы в угле и коксе: сборник материалов II научно-практической конференции «Донбасс-2020». Донецк: ДонНТУ, 2004. С.437-442.
3. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: изд-во Харьк. Ун-та, 1960. 372 с.
4. Сарвари С.Р., Лами А. Определение общей влаги и серы в каменном угле месторождения Кузбасс// Academic research in educational sciences. 2023. V. 4, I. 11. 97-103.
5. Гайниева Г.Р., Вызова В.И., и др. Расширение сырьевой базы ОАО ЗСМК// Кокс и Химия.2004. №6. С.2-6.
6. Станкевич А.С., Подчищаева Н.И., Чегодаева Н.А., и др. Оценка и подбор состава угольных шихт для коксования на основе химико-петрографического// Кокс и химия. 1998.№9. С. 5-10.
7. Золотухин Ю.А. Петрографические и технологические свойства углей шахты Распадская//Кокс и Химия. 1999. №4. С.5-11.
8. Еремин И.В., Броневец Т.М., Шуляковская Л.В., и др. Зависимость индекса свободного вспучивания от петрографических характеристик//Химия твердого топлива. 1999. №1. С.13-18.
9. Заостровский А. Н., Исмагилов З.Р. Петрографический метод оценки технологических свойств углей // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2020. № 6, т.142. С. 58-65.
10. Заостровский А. Н., Грабовая Н.А., Федорова Н.И., и др. Оценка коксуемости углей по показателям петрографического состава// Химия в интересах устойчивого развития. 2018. № 6, Т. 26. С. 589-595.
11. Заостровский А. Н., Грабовая Н. А., Исмагилов З.Р. Сравнительный анализ петрографического состава углей Кузбасса Северной и Южной частей бассейна //Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2019. № 4,т.134. С. 77-83.
12. Гранович И.Б., Дедеев В.А., Куклев В.П., и др. Ресурсы и народно-хозяйственное использование углей печорского бассейна. Сыктывкар: Коми науч. центр УрО АН СССР, 1988.114 с.
13. Заостровский А.Н., Журавлева Н.В., Потокина Р.Р., и др. Петрографический анализ углей Печорского бассейна // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23, № 2. С. 131-134
14. Федорова Н.И., Хицова Л.М., Малышева В.Ю., и др. Физико-химические свойства углей Усинского месторождения Печорского угольного бассейна // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. т. 23. с. 433-438.
15. Демин А. П. Ольшанецкий Л.Г. Угли Верхнесырьягинского месторождения печорского бассейна как сырье для коксования //Кокс и химия. 1987. №11. С.29-33.
16. Головин Г. С., Бычев М.И., Москаленко Т.В., и др. Угольная база республики Саха (Якутия) и основные направления ее использования//Химия твердого топлива. №2. С. 3-9.

17. Фролов М.А., Резник Л.А., и др. Сравнительные исследования структурных особенностей углей Донецкого, Кузнецкого и Карагандинского бассейнов методами ИК-спектроскопии и диэлектрических потерь//Химия твердого топлива.1990. №1. С. 3-9.
18. Арцер А.С., Добронравов В.Ф. Некоторые закономерности изменения сернистости и петрографического состава углей Кольчугинской серии Кузбасса//Химия твердого топлива.1984. №5. С. 16-22.
19. Золотухин Ю.А., Киселев Б.П., Станкевич А.С. Исследование рядовых углей и концентрата ОФ Байдаевская//Кокс и химия.1986. 2. С. 15-16 .
20. Золотухин Ю.А., Киселев Б.П., Олышпнецкий Л.Г., Станкевич А.С. Исследование газовых углей шахты «Большевик» Кузбасса//Кокс и химия. 1986. №1. С. 4-6.
21. Фришберг В.Д., Колышев Н.Я., Киселев Б.П., и др. Угли Печорского бассейна на службу черной металлургии//Кокс и Химия.1976. №10. С.1-5.
22. Тимофеев П. П., Боголюбов Л.И., Копорулин В.И., и др. Седиментогенез и литогенез отложений интинской свиты юга Печорского угольного бассейна. М.: Наука, 2002. 217 с.
23. Фаткулин И.Я., Каримова С.С., Павлик М.И., Пантелеев Е.В., и др. Предварительная оценка и прогноз качества углей Эльгинского месторождения//Новые угленосные районы Южно-Якутского бассейна сб. научных трудов. Якутск Якутский филиал СО АН СССР 1985. 79-87.
24. Борисов К.П., Марашева Н.И., Петренко Н.П. Качество и обогатимость углей Южно-Якутского бассейна//Новые угленосные районы Южно-Якутского бассейна сб. научных трудов. Якутск: Якутский филиал СО АН СССР 1985. 87-95.
25. Юзвицкий А.З., Пах Э.М., Арцер А.С., и др. Угольная база России. Том II. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири. М.: Геоинформмарк, 2003. с. 604.
26. Исхаков Х.А., Черныш А. В. Минералообразование на обнажениях угольного пласта//Химия твердого топлива. №2. 1980. С.88-90.
27. Нифантов Б. Ф., Потапов В. П., Анфёров Б. А., и др. Угли Кузбасса: химические элементы-примеси и технологии их извлечения при комплексном освоении месторождений/Институт угля Сибирского отделения Российской академии наук. Кемерово: ИУ СО РАН, 2011. 310 с.
28. Добронравов В.Ф., Шикушкина Л.А. Влияние общей серы и карбоната кальция на содержание трехоксида серы в золе углей//Химия твердого топлива. 1982. №5. С. 22-25.
29. Угольная база России. Том I. Угольные бассейны и месторождения европейской части России (Северный Кавказ, Восточный Донбасс, Подмосковский, Камский и Печорский бассейны, Урал); Гл.ред.В.Ф.Череповский. М.: Геоинформмарк, 2003. 483 с.
30. Ульянова Е. В., Малинникова О. Н., Пашичев Б. Н., и др. Связь включений железа и серы в ископаемых углях с их склонностью к газодинамическим явлениям // Химия твердого топлива. 2020. № 2. С. 50-54.