

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 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		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. Полясаевская	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. Полясаевская  $V^{daf}=40,88\%$  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  $V^{\text{daf}}$ : 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 Нижнесырягинского месторождения 28-36%, углей Верхнесырягинского 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  $V^{\text{daf}}$  32-35% [13]. Установлено в [14], что для углей Усинского месторождения, максимальное значение зольности  $A^d=35,4\%$ , а выхода летучих веществ  $V^{\text{daf}}=35,8\%$  [14]. Для углей Верхнесырягинского месторождения минимальное значение зольности  $A^d=5,4\%$  и минимальный выход летучих веществ  $V^{\text{daf}}=9,3\%$  [15].

*Угли Южно-Якутского угольного бассейна.* Согласно [8], для углей марки К, значение  $A^d$  менялось от 6,5 до 9,8%, а значение  $V^{\text{daf}}$  от 20 до 20,8%, для углей марки ОС  $A^d$  от 9,4 до 10,4 %,  $V^{\text{daf}}$  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. Полясаевская -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 доходить 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  $\Delta SO_3$  в процессе озоления углей, рассчитанных в данной работе по следующей формуле:  $\Delta SO_3=1,28 * S_t^d * CaO^d$  [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
Ерунаковский 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  $\text{SO}_3$  в золе мало зависит от процентного содержания  $S_t^d$  для всех углей. Также рассчитанное значение прироста  $\Delta\text{SO}_3$  отличается от установленного содержания  $\text{SO}_3$  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  $\text{SO}_3$  (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  $\text{SO}_3 - 1,5\%$  [14].

#### **Заключение.**

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., Броновец Т.М., Шуляковская Л.В., и др. Зависимость индекса свободного всучивания 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 коксумости 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., Ольшпнейцкий 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 трехокиси 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, Подмосковный, 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.