



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **91659** (13) **U**
(51) МПК
C10L 9/06 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2014 01735	(72) Винахідник(и): Пиш'єв Сергій Вікторович (UA), Гунька Володимир Мирославович (UA), Присяжний Юрій Володимирович (UA), Братичак Михайло Миколайович (UA)
(22) Дата подання заявки: 24.02.2014	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.07.2014	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.07.2014, Бюл.№ 13	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, 79013 (UA)

(54) СПОСІБ ОКСИДАЦІЙНОГО ЗНЕСІРЧЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ

(57) Реферат:

Спосіб оксидацийного знесірчення енергетичного кам'яного вугілля включає окиснення сірки вугілля. Окиснення здійснюють паро-повітряною сумішшю в реакторі з киплячим шаром при вмісті водяної пари в паро-повітряній суміші - 25-70 % об., лінійній швидкості руху паро-повітряної суміші - 0,025-0,052 м/с, крупності зерен вугілля - не більше 0,5 мм, температурі - 420-445 °С, витраті паро-повітряної суміші - 1,72-7,07 м³/год. на один кг вугілля, тривалості - 10,5-21,5 хв.

UA 91659 U

Корисна модель належить до енергетичної галузі та призначена для одержання низькосірчистого кам'яного вугілля, доцільно використовувати як першу стадію двоступеневого спалювання вугілля на теплоелектростанціях.

Відомий спосіб окисаційного знесірчення енергетичного кам'яного вугілля, який включає окиснення піритної сірки вугілля до сірчаної кислоти [Патент US 20080250706A1, Coal Desulphurization /Zola N. Kwela //Опубл. 16.10.2008].

Але при здійсненні цього способу необхідно використовувати дорогі реагенти-окисники: розчини іонів тривалентного заліза (Fe^{3+}) і розчин азотної кислоти. Окрім цього, процес - багатостадійний та складний в технологічному оформленні.

В основу корисної моделі поставлена задача створити спосіб окисаційного знесірчення енергетичного кам'яного вугілля, проведення якого дасть змогу одержати тверде паливо з вмістом сірки 0,6-2,0 % мас. без застосування дорогих реагентів.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі окисаційного знесірчення енергетичного кам'яного вугілля, що включає окиснення сірки вугілля, згідно з корисною моделлю, здійснюють паро-повітряною сумішшю (ППС) у реакторі з киплячим шаром при вмісті водяної пари в ППС - 25-70 % об., лінійній швидкості руху ППС - 0,025-0,052 м/с, крупності зерен вугілля - не більше 0,5 мм, температурі - 420-445 °С, витраті ППС - 1,72-7,07 м³/год. на один кг вугілля, тривалості - 10,5-21,5 хв.

За вказаних вище умов проходить окиснення сірки вугілля до оксиду сірки (IV) і часткова газифікація та окиснення органічної частини вугілля. При цьому одержуються гази знесірчення з високою концентрацією у них SO_2 , у порівнянні з димовими газами теплоелектростанцій, що дозволяє переробляти їх з одержанням зрідженого SO_2 . Вилучення сірки окисаційним способом з кам'яного вугілля внаслідок дії на нього паро-повітряної суміші безпосередньо перед спалюванням зменшуватиме забруднення довкілля оксидом сірки (IV) на 64,4-75,0 %. Ступінь метаморфізму кам'яного вугілля практично не впливає на процес окиснення піриту, який міститься у ньому. При 425 °С і вище спостерігається інтенсифікація процесу внаслідок розкладу піриту на піротит і сірку з подальшим окисненням останніх до Fe_2O_3 і SO_2 . При додаванні до повітря водяної пари відбувається інтенсифікація процесу за рахунок того, що вона утворює з піритом комплекси, тим самим різко підвищує його реакційну здатність. і

Спосіб окисаційного знесірчення енергетичного кам'яного вугілля, що включає окиснення сірки вугілля, першочергово піритної, яке здійснюють пароповітряною сумішшю в реакторі з киплячим шаром при вмісті водяної пари в ППС -25-70 % об., лінійній швидкості руху ППС - 0,025-0,052 м/с, крупності зерен вугілля - не більше 0,5 мм, температурі - 420-445 °С, витраті ППС - 1,72-7,07 м³/год. на один кг вугілля, тривалості - 10,5-21,5 хв.

Для одержання низькосірчистого енергетичного кам'яного вугілля використовували наступні чотири зразки вугілля: марки Д, відібране на шахті на шахті "Бужанська" Львівсько-Волинського кам'яно-вугільного басейну; марки Ж (шахта "Лісова" Львівсько-Волинського кам'яно-вугільного басейну); марки П (шахта "Східна" Донецького кам'яно-вугільного басейну); рядове (Р), відібране на Добротвірській ТЕС. Характеристика вихідних і знесірчених зразків вугілля наведена в табл. 1 і 4 відповідно; оптимальні умови знесірчення - у табл. 2. На основі знесірчувань в оптимальних умовах складено матеріальні баланси (табл. 3). В табл. 5 подано склад газів знесірчування.

Якісні характеристики вихідних і знесірчених зразків вугілля визначали згідно наступних методик: загальну сірку - згідно з ДСТУ 3528-97 (ГОСТ 8606-93); форми сірки - згідно з ГОСТ 30404-2000; вміст води - згідно з ГОСТ 11014-2002; зольність - згідно з ГОСТ 11022-95; вміст летких речовин - згідно з ГОСТ 6382-2001; теплоту згоряння - на калориметрі LECO AC-350 згідно з ГОСТ 147-95; склад газів знесірчування визначали використовуючи прояву газо-адсорбційну хроматографію.

Приклад 1

Проводили знесірчення енергетичного кам'яного вугілля марки Д (табл. 1) в умовах, поданих в табл. 2. Вихід знесірченого вугілля - 84,63; смоли розкладу - 7,26; газів знесірчування - 79,66 % мас. на сировину (табл. 3). Результати аналізу знесірченого вугілля: вміст загальної сірки (S_t^d) - 1,42 % мас. (ступінь вилучення загальної сірки - 64,4 %); вміст води (W^a) - 3,9 % мас; зольність (A^d) - 12,5 % мас; вміст летких речовин (V^{daf}) - 31,6 % мас; теплота згоряння (Q^{daf}) - 30359 кДж/кг (табл. 4). Вміст SO_2 в газах знесірчення - 6,96 % об. (табл. 5).

Приклад 2

Проводили знесірчення енергетичного кам'яного вугілля марки Ж (табл. 1) в умовах, поданих в табл. 2. Вихід знесірченого вугілля - 80,42; смоли розкладу - 11,02; газів знесірчування - 168,77 % мас. на сировину (табл. 3). Результати аналізу знесірченого вугілля:

вміст загальної сірки (S_t^d) - 2,00 % мас. (ступінь вилучення загальної сірки - 71,2 %); вміст води (W^a) - 1,4 % мас; зольність (A^d) - 28,7 % мас; вміст летких речовин (V^{daf}) - 25,5 % мас. (табл. 4). Вміст SO_2 в газах знесірчення - 2,58 % об. (табл. 5).

Приклад 3

- 5 Проводили знесірчення енергетичного кам'яного вугілля марки П (табл. 1) в умовах поданих, в табл. 2. Вихід знесіреного вугілля - 90,91; смоли розкладу - 1,66; газів знесірчування - 79,66 % мас на сировину (табл. 3). Результати аналізу знесіреного вугілля: вміст загальної сірки S_t^d - 1,12 % мас. (ступінь вилучення загальної сірки - 75,0 %); вміст води (W^a) - 1,0 % мас; зольність (A^d) - 45,4 % мас; вміст летких речовин (V^{daf}) - 15,8 % мас. (табл. 4). Вміст SO_2 в газах знесірчення - 3,80 % об. (табл. 5).

Приклад 4

- 15 Проводили знесірчення енергетичного рядового (Р) вугілля відібраного, на Добротвірській ТЕС (табл. 1) в умовах, поданих в табл. 2. Вихід знесіреного вугілля - 83,02; смоли розкладу - 11,80; газів знесірчування - 17,93 % мас на сировину (табл. 3). Результати аналізу знесіреного вугілля: вміст загальної сірки S_t^d - 0,60 % мас. (ступінь вилучення загальної сірки - 68,8 %); вміст води (W^d) - 1,2 % мас; зольність (A^d) - 12,5 % мас; вміст летких речовин (V^{daf}) - 29,1 % мас. (табл. 4). Вміст SO_2 в газах знесірчення - 5,60 % об. (табл. 5).

Таблиця 1

Характеристика вихідних зразків енергетичного кам'яного вугілля

Вміст вологи, W^a , % мас.	Зольність, A^d , % мас.	Вихід летких, V^{daf} % мас.	Теплота згорання, Q^{daf} кДж/кг	Вміст сірки, % мас,			
				загальної, S_t^d	піритної, S_p^d	органічної, S_o^d	сульфатної, $S_{SO_4}^d$
Марки Д							
4,9	11,4	37,7	29330	3,98	2,34	0,54	1,10
Марки Ж							
1,9	22,0	36,7	-	4,50	1,17	1,30	1,87
Марки П							
1,0	43,1	16,5	-	4,48	3,81	0,55	0,12
Р							
2,8	24,4	35,8	-	1,92	1,52	0,30	0,10

Таблиця 2

Оптимальні умови окисаційного знесірчення зразків енергетичного кам'яного вугілля

Температура, °C	Тривалість, хв	Лінійна Швидкість руху ППС, м/с	Відношення витрати ППС (м ³ /год.) до маси вугілля (кг), м ³ /(год. · кг)	Концентрація водяної пари в ППС, % об.	Розмір зерна мм
Марки Д					
420	19,5	0,025	1,72	65,0	<0,5
Марки Ж					
445	21,5	0,052	7,07	51,0	<0,5
Марки П					
445	15,0	0,025	3,06	25,0	<0,5
Р					
435	10,5	0,050	2,24	70,0	<0,5

Таблиця 3

Матеріальні баланси оксидативного знесірчення зразків енергетичного кам'яного вугілля

Стаття	% мас. на сировину			
	Марки Д	Марки Ж	Марки П	Р
Взято:				
1. Вугілля	100,00	100,00	100,00	100,00
в т. ч. сірка	3,79	6,86	4,44	1,87
2. Паро-повітряна суміш	54,50	264,33	89,55	37,26
в т. ч. кисень	5,86	37,17	17,17	3,52
водяна пара	29,20	103,82	15,37	22,05
Всього:	154,50	364,33	189,55	137,26
Одержано:				
1. Знесірчене вугілля	84,64	80,42	90,91	83,02
в т. ч. сірка	1,15	1,62	1,01	0,49
2. Смола розкладу	7,26	11,02	1,66	11,80
в т. ч. сірка	0,15	0,22	0,03	0,24
3. Гази знесірчування	29,95	168,77	79,66	17,93
в т. ч. SO ₂	4,20	9,10	6,31	2,05
H ₂ S	0,10	0,09	0,00	0,07
4. Конденсат і втрати	32,64	104,12	17,32	24,51
Всього:	154,50	364,33	189,55	137,26

Таблиця 4

Характеристика знесірчених зразків енергетичного кам'яного вугілля

Вміст вологи, w ^a , % мас.	Зольність, A ^d , % мас.	Вихід летких, V ^{daf} % мас.	Теплота згоряння, Q ^{daf} кДж/кг	Ступінь вилучення загальної сірки, %	Вміст сірки, % мас,			
					загальної, S _t ^d	піритної, S _p ^d	органічної, S _o ^d	сульфатної, S _{SO₄} ^d
Марки Д								
3,9	12,5	31,6	30359	64,4	1,42	0,42	0,50	0,50
Марки Ж								
1,4	28,7	25,5	-	71,2	2,00	0,80	0,75	0,46
Марки П								
1,0	45,4	15,8	-	75,0	1,12	0,38	0,59	0,15,
Р								
1,2	29,1	29,8	-	68,8	0,60	0,26	0,22	0,12

Таблиця 5

Склад газів оксидативного знесірчення зразків енергетичного кам'яного вугілля

Вміст, % об.											
H ₂ S	SO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃	CO ₂	CO	N ₂	O ₂	Ar
Марки Д											
0,32	6,96	0,21	2,70	0,36	1,05	0,60	8,13	3,25	72,49	3,09	0,85
Марки Ж											
0,05	2,58	0,11	1,34	0,21	0,43	0,18	9,84	1,81	78,64	3,89	0,92
Марки П											
0	3,80	0	0,51	0,12	0,14	0,16	5,07	1,09	77,18	11,02	0,91
Р											
0,34	5,60	0,29	3,83	0,4	1,56	0,56	9,44	3,77	71,69	1,69	0,84

5 Як видно з табл. 4 в процесі знесірчення утворюється тверде паливо з вмістом сірки 0,6-2,0 % мас., смола розкладу та невеликі кількості газів знесірчення з високою концентрацією у

них оксиду сірки (IV), що дозволяє переробляти їх з одержанням зрідженого SO₂. Ступінь вилучення загальної сірки становить - 64,4-75,0 %.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Спосіб оксидатійного знесірчення енергетичного кам'яного вугілля, що включає окиснення сірки вугілля, який **відрізняється** тим, що окиснення здійснюють паро-повітряною сумішшю в реакторі з киплячим шаром при вмісті водяної пари в паро-повітряній суміші - 25-70 % об., лінійній швидкості руху паро-повітряної суміші - 0,025-0,052 м/с, крупності зерен вугілля - не
- 10 більше 0,5 мм, температурі - 420-445 °С, витраті паро-повітряної суміші - 1,72-7,07 м³/год. на один кг вугілля, тривалості - 10,5-21,5 хв.

Комп'ютерна верстка С. Чулій

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601