

ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМУ ПРОИЗВОДСТВУ

УДК 621.7

Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Шувалова М.М., Репина А.А., Лизогуб В.А., Шибаета А.С., Рахматуллина А.А.

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМУ ПРОИЗВОДСТВУ

Аннотация. Статья посвящена проблеме подготовки качественного угольного сырья и снижения экологической нагрузки в районах угледобычи за счет уменьшения количества серосодержащих выбросов при металлургическом производстве. Показано негативное воздействие, оказываемое предприятиями угольной и металлургической промышленности на биосферу. Рассмотрен механизм и характер влияния диоксида серы на здоровье человека. Дана характеристика серосодержащих примесей углей. Установлено, что удаление серосодержащих примесей в углях на стадиях, предшествующих термической переработке, экономически эффективно и существенно снижает экологическую нагрузку в районах угледобычи. Рассмотрены способы удаления серы на этапах разработки месторождений. Установлена целесообразность использования физических, химических и микробиологических методов для эффективного обессеривания угольного сырья. Показана эффективность применения как высокоэффективных флотационных реагентов, так и реагентов-модификаторов при флотационном обогащении углей для снижения сернистости угольных концентратов. Установлена целесообразность использования метода электрохимической десульфурации угля в водной среде при воздействии тлеющего разряда с образованием активной перекиси водорода, способной эффективно окислять пиритную составляющую серы. Показана возможность получения качественных угольных продуктов как мокрыми, так и сухими методами высокоградиентной магнитной сепарации, позволяющими эффективно извлекать высокозольную породу и содержащиеся в ней сернистые соединения.

Ключевые слова: высокосернистые угли, десульфурация, сернистость, вредные выбросы, флотация, реагенты-модификаторы, высокоградиентная магнитная сепарация

В настоящее время сталь является важным биржевым commodity и успешно торгуется на глобальном рынке, при этом предметом торга является не сама сырая сталь (чушки), а сырье металлургической отрасли – железная руда, коксующийся уголь, стальной лом. Данное обстоятельство не в последнюю очередь обусловлено тем, что на сырье и топливо приходится 85-90% всех затрат по выплавке чугуна, из них примерно 50% – на кокс и 35-40% – на железную руду. Так, на производство 1 т чугуна расходуется 1,2-1,5 т угля с учетом потерь в процессе обогащения и коксования.

Информационно-аналитический обзор итогов работы угольной промышленности России за 2023 год [1] показал, что общий объем переработки угля в 2023 году составил 207,5 млн т. На обогатительных фабриках переработано 206,2 млн т, в том числе для коксования – 97,2 млн т, что на 8,6% больше, чем в предыдущем году.

Увеличение объемов достигается путем вовлечения в переработку низкометаморфизированных углей, что приводит к снижению качества угольных концентратов по таким важным показателям, как зольность, влажность, теплотворная способность и содержание серы.

На сегодняшний день особое внимание уделяется показателю сернистости углей. Данное обстоятельство обусловлено тем, что кокс, полученный из высокосернистых углей, снижает качество металлопродукции, помимо этого наличие серы уменьшает теплоту сгорания топлива и, как следствие, повышает его

расход в доменной печи и количество шлака. Также к немаловажным отрицательным факторам использования высокосернистых углей относятся коррозия технологического оборудования и ухудшение экологической обстановки в районах металлургического производства.

В настоящее время черная металлургия занимает второе место после теплоэнергетики по общему количеству выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, основными источниками которых являются агломерационное производство (агломерационные машины, машины для обжига окатышей), производство чугуна и стали (доменные, мартеновские и дуговые печи, установки непрерывной разливки стали, травильные отделения, ваграночные печи).

По данным аэрокосмических съемок снежного покрова, зона действия предприятий черной металлургии простирается на расстояние до 60 км от источников загрязнения. Вокруг металлургических заводов формируются техногенные зоны, где воздух, вода, снег, почва, растительность содержат в себе широкий набор вредных веществ. По данным Росгидромета и оценке Минприроды, комплексный индекс загрязнения атмосферы в городах, где находятся основные площадки крупных металлургических холдингов, в Липецке, в 2019 году составил 3 единицы. Череповец (3,9 единицы), Нижний Тагил (7 единиц), Магнитогорск (13 единиц) и Новокузнецк (17 единиц).

Преимущественно промышленные выбросы состоят из оксидов углерода (67,5% суммарного выбро-

са в атмосферу), твердых веществ (15,5%), диоксида серы (10,8%) и оксидов азота (5,4%).

Предприятия черной металлургии выбрасывают в атмосферу более 10,3 млн т вредных веществ в год. В среднем на 1 млн т годовой производительности заводов черной металлургии выделение пыли составляет 350 т/сут, оксида углерода 400 т/сут, оксида азота – 42 т/сут [2]. Ежегодное поступление в атмосферу сернистого газа оценивается экологами в объеме 100–150 млн т.

Источником сернистых соединений, выбрасываемых в атмосферу, являются, главным образом, кокс (40–60%) и руда (5–30%). Со шлаками из металлургических агрегатов удаляется 45–55% серы, а в стальные изделия переходит до 6% серы, остальное количество серы выбрасывается в атмосферу.

Главным источником выброса SO_2 является агломерирование (45–55% от общих выбросов SO_2). Значительное количество SO_2 или H_2S выбрасывается в атмосферу во время остывания и переработки шлака (10–35%). Остальное количество SO_2 поступает в окружающую среду из труб котельных установок, сталелитейных и прокатных цехов.

Серосодержащие выбросы (диоксид серы, сероуглерод, сероводород и т.д.), попадая в верхние слои атмосферы, образуют химически активную серную кислоту. Экологические исследования показывают, что в настоящее время количество выбросов диоксида серы уже превышает возможность их природной нейтрализации и, как следствие, значительно увеличивается потребность в серьезных мерах для существенного уменьшения этих выбросов.

Помимо этого, было установлено, что тропосферный аэрозоль, образующийся при гидратации оксидов серы атмосферным водяным паром, способен значительно влиять на тепловой баланс планеты и, следовательно, на глобальный климат. При этом самая существенная часть эмиссии серы в атмосферу связана с сжиганием органического серосодержащего топлива. Проведенные расчеты показывают, что соответствующая доля эмиссии в течение последних 80 лет устойчиво находится на уровне $(91 \pm 2\%)$ общей [3].

Защита атмосферного воздуха является одной из наиболее актуальных проблем для всех промышленных регионов, поскольку экологические ограничения препятствуют развитию и расширению мощностей металлургических и энергетических предприятий. Главной проблемой, которая возникает в связи с наличием в атмосфере вредных выбросов, является прямое или косвенное их воздействие не только на биосферу, но и на здоровье человека.

Установлено, что загрязнение воздуха занимает третье место среди всех факторов риска, влияющих на смертность в мире. В России в 2019 году почти 80 тыс. смертей могли быть связаны с плохим качеством воздуха. По данным Роспотребнадзора, больше миллиона случаев заболеваний в 2022 году вызвано загрязнением воздуха вредными химическими компонентами.

Изменение окружающей среды в результате ее загрязнения приводит к росту заболеваемости сердечно-сосудистой системы и органов дыхания. В зоне работы металлургических производств загрязняются и источники питьевой воды, как поверхностные, так и подземные, что приводит к нарушению деятельности желез внутренней секреции, пищеварительной системы, распространению различных кишечных инфекций.

Вредные вещества техногенного происхождения, находящиеся в воздухе, проникают в организм человека самым коротким путем – непосредственно через органы дыхания и кожные покровы. Скорость распространения летучих примесей в газовой среде очень велика, они могут беспрепятственно проникать всюду, в том числе внутрь производственных и жилых помещений. Поэтому опасность от их воздействия на людей велика и требует постоянного контроля.

Всасывание диоксида серы начинается сразу после контакта этого вещества со слизистыми полости носа и глотки. Вероятностная оценка вредных эффектов от воздействия диоксида серы может осуществляться по таким показателям, как увеличение общей смертности, смертности от сердечно-сосудистых и респираторных заболеваний, увеличение числа приступов астмы у астматиков, увеличение госпитализации или обращаемости за скорой медицинской помощью по поводу респираторных заболеваний лиц в возрасте 65 лет и старше. Вторичный продукт присутствия этого вещества в воздухе – серная кислота, оказывающая влияние в основном на органы дыхания. Воздействие диоксида серы (до 3-х дней) приводит к возрастанию показателя общей смертности на 0,6% при увеличении его среднесуточной концентрации на 10 мкг/м^3 . В тех городах, где содержание диоксида серы в атмосферном воздухе превышает нормативные уровни, с учетом вышеприведенных критериев оценки эффектов острого воздействия этого вещества, можно ожидать, например, увеличение дополнительных случаев смертности над фоном до 2–3%.

Решение экологических задач, связанных со снижением серосодержащих выбросов в атмосферу, возможно при помощи глубокой очистки углей перед использованием. Очистка угля от золы и серы экономически эффективна и технически перспективна для любых технологий.

В России значительная часть запасов углей относится к категории высокосернистых (Кизеловский, Подмосковский и другие угольные бассейны), причем они расположены в центральных индустриально развитых районах России. В связи с этим на их территории, где проживает примерно 15 млн человек, наблюдается регулярное негативное воздействие на окружающую среду и здоровье человека [4].

Сера в углях содержится в сульфидах, органических соединениях, сульфатах и иногда в элементарном виде. Сульфидная сера представлена в основном пиритом в количестве 60–70%. Сера органическая входит в состав структуры угля и механическим спосо-

бом 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 элементарная содержится в углях крайне редко – от 0,03 до 0,15% и приурочена к окисленным разностям.

В последние годы весьма актуальное значение приобретают методы и технологии обессеривания угольного сырья на стадиях, предшествующих термической переработке, среди которых наиболее эффективными являются физические методы (гравитационное обогащение, электрическое разделение, флотация, масляная агломерация), химические (химическими реагентами и растворителями) и микробиологическими (специальными бактериями и грибами).

В настоящее время существует возможность удаления серосодержащих примесей из угля до начала выемки методами, аналогичными тем, которые используются при разработке месторождений способом скважинной геотехнологии и рассматриваются в рамках концепции техногенного ресурсопроизводства минерального сырья. С этой целью пласт угля вскрывается скважинами, в которые нагнетаются специальные растворы (например, раствор соляной или других кислот или культуры бактерий и питательная среда). После этого скважина герметизируется на время, необходимое для растворения минералов, затем ее распечатывают и в пласт нагнетается раствор для удаления продуктов реакции и нейтрализации выщелачивающих растворов. Следовательно, обрабатывая угольный пласт различными реагентами через скважины, можно добиться снижения сернистости добываемого угля [5].

В связи с этим в настоящее время перед углеперерабатывающими предприятиями стоит задача максимального удаления соединений серы при наименьших затратах. В настоящее время в технологиях обогащения, применяемых на некоторых углеобогачительных фабриках, десульфурация угля является процессом, осуществляемым попутно с обогащением по золе, при этом его эффективность резко снижается при наличии соединений серы в виде органической составляющей или тонковкрапленных в угольное вещество зерен пирита. В работе [6] представлены результаты исследований метода электрохимической десульфурации угля в водной среде при воздействии тлеющего разряда с образованием активной перекиси водорода, способной эффективно окислять пиритную составляющую серы. При проведении экспериментальных исследований использовали питание ГЦ-1000 ЦОФ «Комсомольская», предварительно подвергнутое одностадийному разделению на стендовой установке винтового сепаратора. В результате электрохимической десульфурации содержание серы в продукте снижалось на 10-20%.

Научные публикации последних лет свидетельствуют об интересе к магнитным методам обогащения каменных углей, в частности о возможности приме-

нения высокоградиентной магнитной сепарацией для расширения возможностей обогащательных технологий путем извлечения слабомагнитных серосодержащих минеральных комплексов. Объективным условием применения метода высокоградиентной магнитной сепарации углей является различие в магнитных свойствах горючей массы и неорганических примесей, в том числе и пирита.

Исследования по обогащению и десульфурации методом высокоградиентной магнитной сепарации проб энергетических углей различных марок и шихты тепловых электростанций выявили возможность извлечения магнитными методами до 70% золы и 65% общей серы. Анализ полученных результатов показал, что этим методом достаточно эффективно извлекается высокозольная порода и содержащиеся в ней сернистые соединения.

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 [7].

Использование флотационного обогащения углей позволяет вовлекать в переработку мелкодисперсные фракции, а применение модифицирующих добавок как органического, так и неорганического происхождения позволяет существенно улучшить качественно-количественные показатели угольных концентратов [8, 9].

Применение неорганических реагентов-модификаторов при флотации газовых углей Кузнецкого бассейна позволяет не только повысить выход концентрата, но и снизить его зольность по сравнению с индивидуальным применением флотореагента ВКП (кубового остатка ректификации продуктов синтеза 2-этилгексанола по методу оксосинтеза) (рис. 1).

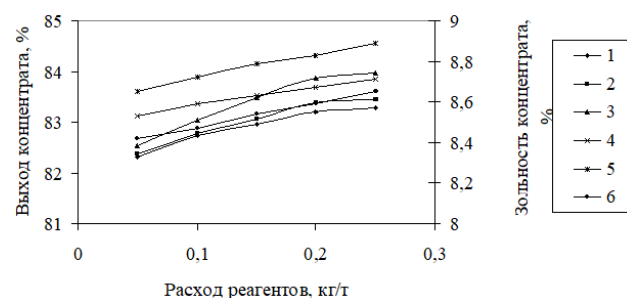


Рис. 1. Зависимость выхода концентрата (1-3) и зольности концентрата (4-6) при флотации кузнецких газовых углей от концентрации сульфата магния (1, 4), сульфата алюминия (2, 5), сульфата железа (3, 6)

Изучение депрессирующих свойств исследуемых сульфатов по отношению к серосодержащим примесям углей показало, что их использование совместно с реагентом ВКП способствует снижению содержания общей и пиритной серы в угольном концентрате (табл. 1).

Таблица 1

Результаты флотации газовых углей с применением в качестве реагентов-модификаторов неорганических серосодержащих солей

Реагенты	Извлечение в отходы, %		
	минерального вещества	общей серы	пиритной серы
ВКП	57,75	19,57	29,72
MgSO ₄ +ВКП	58,89	27,09	39,98
Al ₂ (SO ₄) ₃ +ВКП	58,09	20,96	30,74
Fe ₂ (SO ₄) ₃ +ВКП	59,01	23,93	36,04

Депрессия серосодержащих примесей углей происходит за счет гидрофилизации модифицированной поверхности пирита посредством образования водородных связей между атомами кислорода сульфогрупп и молекулами воды флотационной пульпы, в результате чего закрепление пузырьков воздуха на пирите существенно затрудняется, а вероятность сохранения закрепившихся пузырьков снижается, что, в свою очередь, приводит к подавлению пирита в процессе флотации [10, 11].

Таким образом, анализ процессов подготовки угольного сырья к металлургическому производству свидетельствует о необходимости и экономической целесообразности проведения десульфурации углей на стадиях, предшествующих их термической переработке, поскольку это позволит значительного улучшить экологическую обстановку в районах углепользования и металлургического производства.

Список источников

- Мешков Г.Б., Петренко И.Е., Губанов Д.А. Итоги работы угольной промышленности России за 2023 год // Уголь. 2024. №3. С. 18-29. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/itogi-raboty-ugolnoy-promyshlennosti-rossii-za-2023-god> (дата обращения: 11.05.2024).
- Крапчин И.П., Омарова Б.А. Влияние производственных процессов добычи, переработки и сжигания углей на экологическую обстановку в районах их существования // Вестник УГТУ. 2007. № 6. С. 48–53.
- Перспективы снижения выбросов оксидов серы в атмосферу при сжигании органических топлив / Кудрявцев Н.Ю., Клименко В.В., Прохоров В.Б., Снытин С.Ю. // Теплоэнергетика. 1995. № 2. С. 6-11.
- Дмитриев А.П., Зильбершмидт М.Г., Шпирт М.Я. Высокосернистые отходы добычи и обогащения углей как источник минеральных ресурсов и причина экологического загрязнения окружающей среды // ГИАБ. 2007. № 11. С. 373–378.
- Мозолькова А.В. Повышение качества углей методом подземного выщелачивания минеральных примесей // Вестник Российского университета дружбы народов. 2006. №1. С. 47-52.
- Электрохимическая десульфурация угля / Кирнарский А.С., Гаевой В.В., Нестеренко А.Ф., Рудницкий А.Г. // ГИАБ. 2002. № 8. С. 237–240.
- Пилов П.И., Мостыка Ю.С., Шутов В.Ю. Оценка магнитной десульфурации каменных углей // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. 2013. С. 125-136.
- Исследование влияния сложных эфиров линейного строения на флотацию газовых углей / Муллина Э.Р., Мишурина О.А. Чупрова Л.В., Ершова О.В. // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2-1. С. 183.
- Изучение механизма действия сложных эфиров с оценкой их эффективности по интегральному критерию молекулярной электроотрицательности при флотации газовых углей / Медяник Н.Л., Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Кладова А.Г., Вафин В.Р. // Кокс и химия. 2018. № 11. С. 2-8.
- Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Ершова О.В. Изучение влияния химического строения реагентов-модификаторов на электрохимические свойства угольной поверхности // Успехи современного естествознания. 2015. № 11. С. 130-133.
- Муллина Э.Р., Медяник Н.Л., Орехова Н.Н. Влияние неорганических серосодержащих солей на флотацию газовых углей // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2003. № 3. С. 69-72.

Сведения об авторах

Муллина Эльвира Ринатовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химии, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, e-mail: e.mullina@inbox.ru.

Мишурина Ольга Алексеевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химии, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, e-mail: olegro74@mail.ru.

Шувалова Мария Михайловна – студент, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия.

Репина Анна Александровна – студент, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия.

Лизогуб Виктория Андреевна – студент, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия.

Шибаета Анастасия Сергеевна – студент, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия.

Рахматуллина Алина Александровна – студент, Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL ASPECTS OF RAW MATERIAL PREPARATION FOR METALLURGICAL PRODUCTION

Mullina Elvira R. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: e.mullina@inbox.ru.

Mishurina Olga A. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemistry, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: olegro74@mail.ru.

Shuvalova Maria M. – Student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

Repina Anna A. – Student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

Lizogub Victoria A. – Student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

Shibaeva Anastasia S. – Student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

Rakhmatullina Alina A. – Student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia

Abstracts. The article is devoted to the problem of preparing high-quality coal raw materials and reducing the environmental burden in areas of coal use by reducing the amount of sulfur-containing emissions during metallurgical production. The negative impact exerted by enterprises of the coal and metallurgical industries on the biosphere is shown. The mechanism and nature of the effect of sulfur dioxide on human health are considered. The characteristic of sulfur-containing impurities of coals is given. It has been established that the removal of sulfur-containing impurities in coals at the stages preceding thermal processing is economically efficient and significantly reduces the environmental burden in areas of coal use. The methods of sulfur removal at the stages of field development are considered. The expediency of using physical, chemical and microbiological methods for effective desulfurization of coal raw materials has been established. The effectiveness of the use of both highly efficient flotation reagents and modifier reagents in the flotation enrichment of coals to reduce the sulfur content of coal concentrates is shown. The expediency of using the method of electrochemical desulfurization of coal in an aqueous medium under the influence of a glow discharge with the formation of active hydrogen peroxide capable of effectively oxidizing the pyrite component of sulfur has been established. The possibility of obtaining high-quality coal products by both wet and dry methods of high-gradient magnetic separation, which make it possible to effectively extract high-ash rock and sulfur compounds contained in it, is shown.

Keywords: harmful emissions, high-sulfur coals, desulfurization, sulfur content, flotation, modifier reagents, high-gradient magnetic separation

Ссылка на статью:

Химико-технологические аспекты подготовки сырья к металлургическому производству / Муллина Э.Р., Мишурина О.А., Шувалова М.М., Репина А.А., Лизогуб В.А., Шибаета А.С., Рахматуллина А.А. // Теория и технология металлургического производства. 2024. №4(51). С. 56-60. Mullina E.R., Mishurina O.A., Shuvalova M.M., Repina A.A., Lizogub V.A., Shibaeva A.S., Rakhmatullina A.A. Chemical and technological aspects of raw material preparation for metallurgical production. *Teoria i tehnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2024, vol. 51, no. 4, pp. 56-60.