

ИЗУЧЕНИЕ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГАЗА КОКСОВАНИЯ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ

В роботі наведено склад газу коксування вугільних шламів в умовах підвищення температури нагріву, проаналізовано характерні зміни у складі газу та його теплоти спалювання

STUDY OF THE MAIN COMPONENTS OF GAS COKING COAL SLIMES

This paper presents a gas composition of coking coal slurries in terms of increased heating temperature and analyzed the characteristic changes in the composition of gas and its heat of combustion

Проблемы переработки отходов в ценное для промышленности сырье актуальны для всех стран мира, в том числе и Украины. Угольная отрасль, являясь одной из ведущих в стране, создала и продолжает накапливать вокруг угледобывающих и перерабатывающих предприятий объемы твердых и жидких отходов, загрязняющих окружающую среду. К первым можно отнести низкокачественные угли в составе терриконов, а ко вторым – угольные шламы, которые до-обогащаются и брикетируются, оставляя после этих процессов неиспользуемые массы отходов. В связи с этим работы ИГТМ НАНУ заключались в изучении возможности безотходной утилизации угольных шламов и некондиционных углей. Наиболее целесообразен энерготехнологический вариант переработки, позволяющий при нагреве углепородных смесей получать энергетические газы, а твердый остаток – реализовывать в строительной отрасли.

Подобное решение данной проблемы основано на известных промышленных способах термпереработки чистых, обеззоленных углей, которые позволяют при нагреве разложить органическую массу углей (ОМУ) на жидкие, твердые и газообразные продукты [1, 2].

Поскольку подобные работы по термпереработке угольных шламов проводились впервые, то в лабораторных условиях при моделировании промышленных процессов полу- и коксования исследованы объемы и составы газа, выделяющегося при нагреве исходных проб угольного шлама, отобранных с поверхности и глубины шламонакопителя № 1 Червоноградской ЦОФ [3, 4].

Предварительно проведенный элементный и технический анализ проб шлама показал наличие в них углерода в пределах 25,6-27,0%, зольности и летучих – 18,0-22,0% [4]. В лабораторных условиях без доступа воздуха, по стандартной методике в условиях нагрева до конечной температуры 900° С проведено коксование шламов. Отборы продуктов реакции осуществлены на температурах 400, 600, 800 и 900° С с анализом состава газа и определением его объема.

Составы продуктов реакций терморазложения различного состава углей достаточно подробно описаны в литературе [1, 2]. Как известно повышение температуры свыше 600° С сопровождается протеканием реакций ароматизации и полимеризации с отщеплением газообразных продуктов, преимущественно водорода, и в меньшем количестве – метана, окиси углерода и азота. При этом терморазложение углей низкой стадии метаморфизма идет при более низких

температурах с образованием большого количества низкомолекулярных летучих продуктов.

Выход и состав парогазовых продуктов при проведении реальных процессов терморазложения может сильно отличаться от теоретически возможного выхода и состава первичных продуктов. Это связано с тем, что в промышленных условиях происходит вторичный пиролиз летучих веществ в достаточно большом объеме печи при их прохождении через уже нагретые слои топлива или части печного пространства с более высокой температурой. Наиболее общей тенденцией в углях является увеличение в газовых продуктах количества водорода при повышении температуры от 600 до 1000° С. В таблице 1 для сопоставления приведены составы газов термодеструкции газового угля [1] и проб шлама Червоноградской ЦОФ

Таблица 1 – Состав первичных газов термодеструкции газового угля [1] и проб шлама

Температура нагрева $t, ^\circ\text{C}$	CO_2		C_nH_m		CO		H_2		CH_4		N_2		Теплота сгорания газа из проб шлама $Q_n^p, \text{МДж/м}^3$
	Уголь	Шлам	Уголь	Шлам	Уголь	Шлам	Уголь	Шлам	Уголь	Шлам	Уголь	Шлам	
400	22,0	-	-	-	4,7	-	-	0,9	81,0	0,54			
		7,9	2,3	7,5	5,4	7,0	13,2	9,3	50,7	6,8			
		4,2	2,4		14,1		25,2	13,6	34,1	10,8			
		4,1	1,8		13,7		37,4	14,3	25,5	11,9			
600	4,3	4,9	4,1		4,7		1,9	25,1	12,3				
		7,9	3,4	3,7	4,4	25,9	12,3	41,6	25,9	18,8			
		6,3	5,3		8,6		31,6	27,4	18,2	17,5			
		11,9	4,3		5,8		29,3	28,9	17,5	16,8			
800	2,2	6,3	2,7		14,0		6,9	53,1	23,1				
		4,9	2,3	10,4	20,6	66,2	39,6	14,8	15,1	13,5			
		6,0	2,8		12,5		37,0	20,3	18,8	14,5			
		6,3	3,0		11,0		47,2	18,9	12,0	15,0			
900	0,7	7,3	2,6		17,9		48,5	14,0	14,1				
		4,4	5,8	7,1	31,3	74,7	35,8	12,2	9,5	15,6			
		5,7	2,3		15,2		48,4	17,6	10,3	14,82			
		6,1	2,9		14,0		54,7	14,6	7,4	15,04			

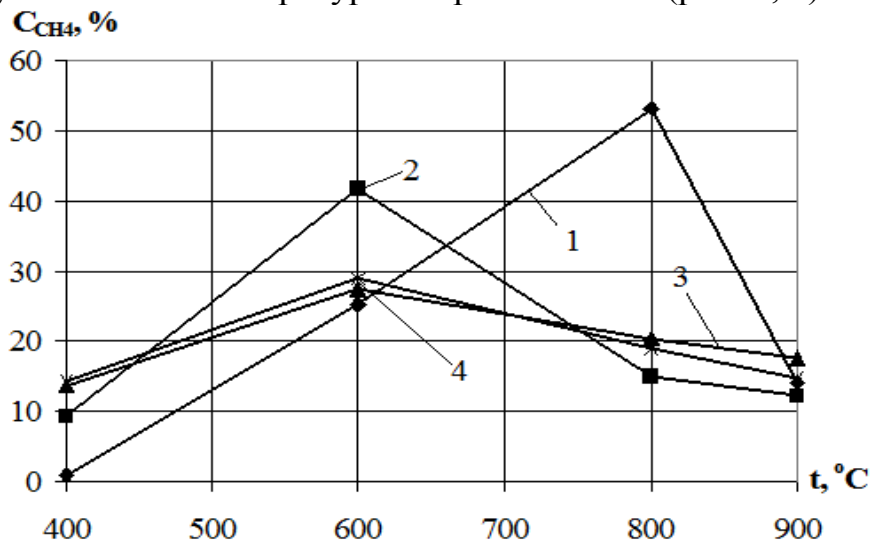
Кроме основных компонентов состава газа, в табл. 1 приведены расчетные величины теплоты сгорания по горючим составляющим, которую определяют эмпирической зависимостью вида

$$Q_n^p = 59,1C_nH_m + 12,65CO + 10,8H_2 + 35,85CH_4, \quad (1)$$

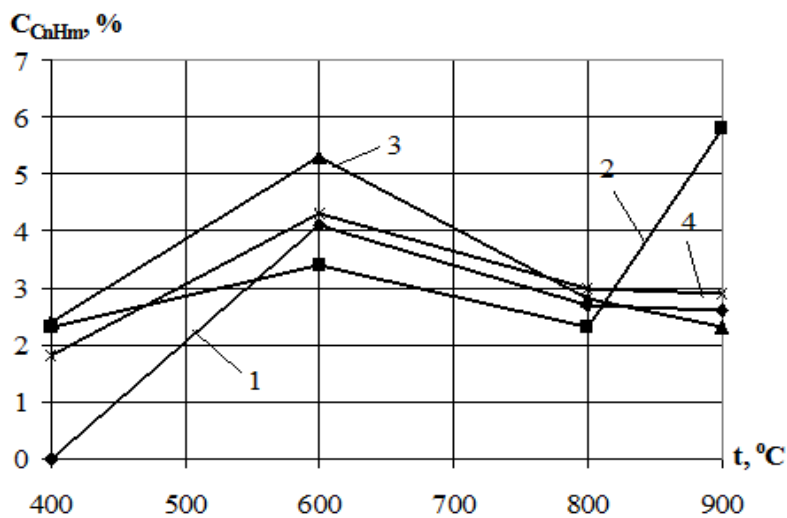
где C_nH_m, CO, H_2, CH_4 – концентрации компонентов в газе.

Как видно из приведенных литературных данных по газовому углю, который входит также и в состав шламов, в его газе наблюдается снижение содержания CO_2 по мере роста температуры нагрева угля; колебания содержания окиси углерода CO ; повышение содержания водорода и снижение выхода метана. Те же показатели компонентов газа коксования из шламов имеют значительные колебания на одних и тех же температурах.

Подобные расхождения состава газа связаны (при прочих равных условиях проведения эксперимента) с различиями в составе каждой пробы, отобранной из конкретной точки по периметру шламонакопителя, что в данном случае имеет первостепенное значение. По результатам эксперимента и данным табл. 1 построены графики изменения основных горючих компонентов в газе коксования по мере увеличения температуры нагрева шламов (рис. 1, 2)



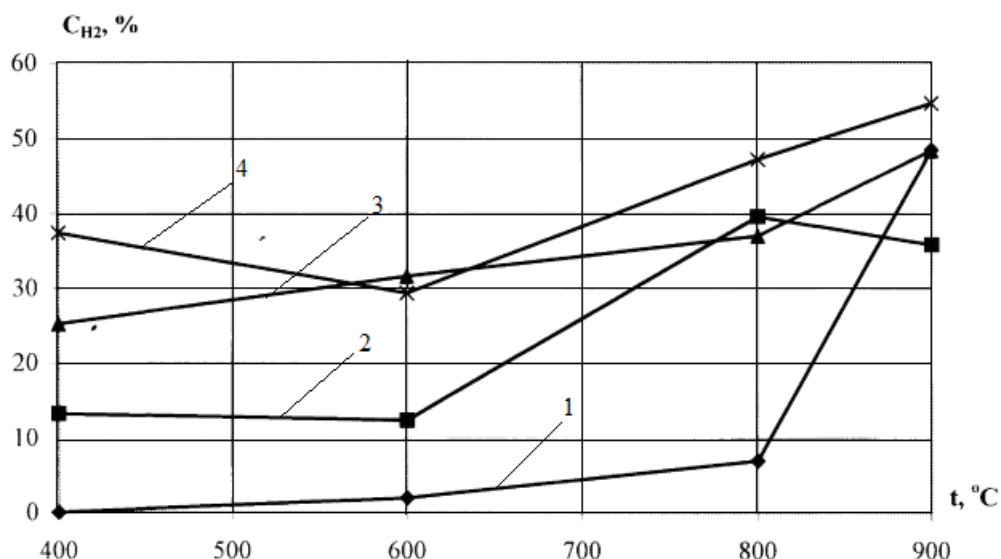
a



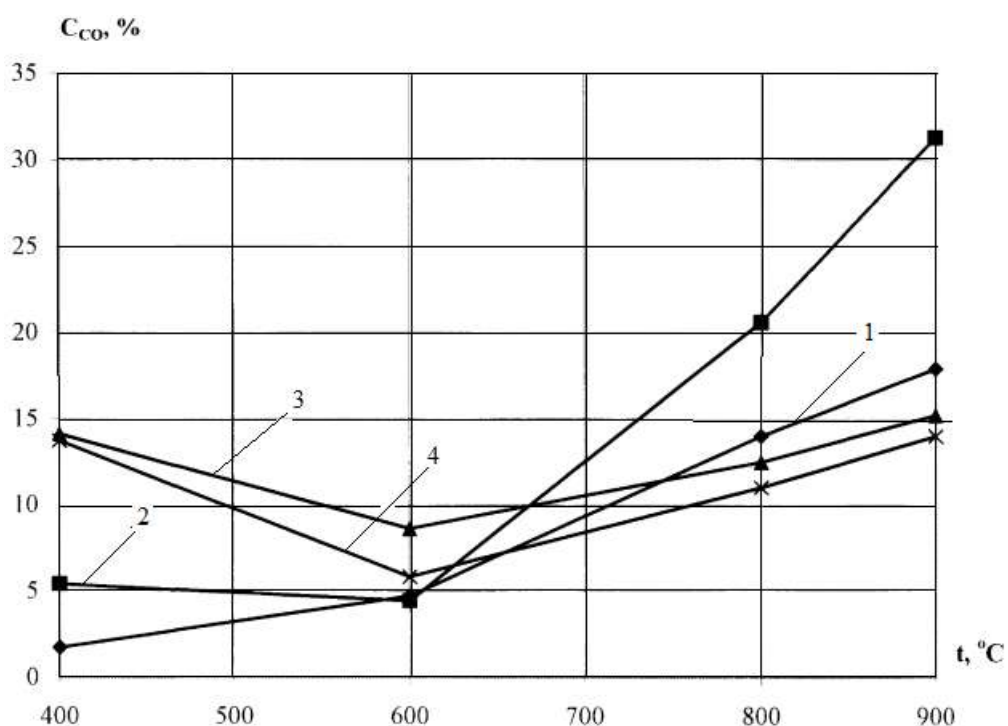
б

1 – усредненная проба; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба № 8

Рис. 1 – Изменение содержания метана (а) и непредельных углеводородов (б) из шламов от температуры коксования.



a



б

1 – усредненная проба; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба № 8

Рис. 2 – Изменение содержания водорода (а) и окиси углерода (б) из шламов от температуры коксования.

Исходя из величины теплоты сгорания каждого компонента газа, для увеличения общей теплоты сгорания газа наибольшее значение, согласно формуле (1), имеют непредельные углеводороды и метан, а во вторую очередь – окись углерода и водород.

Объемы выхода метана из шламов на порядок превышают объемы C_nH_m . При этом максимальный выход данные составляющие имеют при температуре 600°C.

Как известно, при образовании углей в условиях недостатка воздуха возникает метан – газ без цвета и запаха, который присутствует в светильном, коксовом и водяном газе [5]. Светильный газ содержит: CH_4 – 30-33%, H_2 – 50%, CO – 9%, CO_2 – 2%, N_2 – 1% и имеют теплоту сгорания порядка 92 МДж/м³. Стандартный коксовый газ из углей с теплотой сгорания 16-20 МДж/м³ содержит: H_2 – около 55%, CH_4 – 25%, C_nH_m – 2%, CO – 2% и N_2 – 10-12%. В случае терморазложения шламов на температуре коксования 900° С в эксперименте получена теплота сгорания газа 14-15,5 МДж/м³, что позволяет говорить о его энергетическом и промышленном применении, в частности, для обогрева тех же коксовых печей и т.п. Результаты экспериментов показывают близкие к синусоидальным распределения содержания метана и углеводородов в газе шламов в процессе их нагрева от 400 до 900° С, что говорит о сложных процессах разложения многокомпонентного состава шламов.

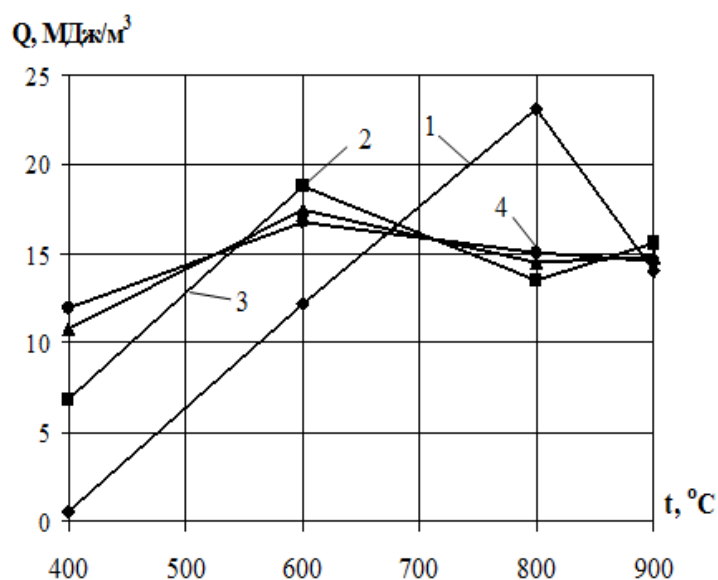
Если двуокись углерода CO_2 – бесцветный и негорючий газ, то окись углерода CO образуется при сжигании углей при недостаточном притоке воздуха и является ядовитым горючим газом, который, однако, не поддерживает горения. Распределение CO в газе коксования шламов Червоноградской ЦОФ имеет параболический характер с минимумом выделения на 600° С и постепенным увеличением с ростом температуры нагрева до 900° С. В химии углей предпринимались многочисленные попытки снизить ядовитость газа путем удаления из него окиси углерода [5]. Еще одной проблемой является то, что на воздухе при $t = 900^\circ C$ окись углерода воспламеняется, образуя двуокись: $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$, однако равновесное состояние в приведенной реакции при достаточно высоких температурах сдвинуто влево.

Водород ранее получали в промышленных масштабах, пропуская водяной пар над раскаленным коксом при температуре свыше 1000° С: $H_2O + C = CO + H_2$, после чего окись углерода и азот удаляли при помощи процесса Франка-Каро-Линде, т.е сжижением этих примесей.

В случае терморазложения шламов наблюдается постепенное увеличение содержания водорода в газе коксования с ростом температуры нагрева от 20 до 42%, что совпадает с тенденцией термодеструкции углей. В последних однако, согласно данным табл. 1 имеется десятикратное увеличение водорода по мере роста температуры до 900° С.

Заметное снижение теплоты сгорания газа из шламов по сравнению с углем происходит за счет достаточного содержания в нем азота, из-за многолетнего складирования угольных шламов на открытом воздухе и почве. Возможное отделение азота от коксового газа шлама снизит объемы, но повысит теплоту сгорания газа.

Имеющиеся горючие компоненты в газе коксования шламов обусловили распределение теплоты сгорания газа в режиме температур 400-900° С, сходное по характеру с графиками изменения метана, как наиболее значимого по газосодержанию и теплоте сгорания компонента [6] (рис. 3)



1 – усредненная проба; 2 – проба №2; 3 – проба №3; 4 – проба № 8
 Рис. 3 – Изменение теплоты сгорания газа коксования из проб шлама при увеличении температуры нагрева

Как видно из графиков (рис 3), теплота сгорания газа из отдельных проб шлама при температуре 600°С достигает 18,8 МДж/м³, при температуре 800°С – 23,1 МДж/м³, а при температуре коксования в 900°С среднее значение коксового газа из шламов составляет около 15 МДж/м³, что лишь на 10% ниже теплоты сгорания коксового газа из углей высокого качества, но выше, чем у газов газификации углей. Таким образом, впервые исследованиями по термопереработке отходов углеобогащения выявлена и подтверждена реальная перспектива получения энергетических газов с достаточной для различных отраслей промышленности теплотой сгорания из шламов.

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы:

- проведенный лабораторный эксперимент в режиме коксования с конечной температурой нагрева по терморазложению угольных шламов показал реальную возможность получения энергетических газов;
- выявлены и проанализированы характеры изменения компонентов газа коксования шламов: CO_2 , CO , H_2 и N_2 в режиме температур от 400 до 900°С;
- получены синусоидальные распределения содержаний метана и углеводородов при нагреве шламов;
- выявлено увеличение окиси углерода по параболической зависимости от 600 до 900°С и увеличение выхода водорода от 20 до 42% в режиме нагрева от 400 до 900°С;
- рассчитанная в зависимости от основных компонентов теплота сгорания газа коксования шламов (14-15,5 МДж/м³) свидетельствует о возможности применять данный газ в энергетических и промышленных целях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая технология твёрдых горючих ископаемых: учеб. пособие / под ред. Г. Н. Макарова, Г. Д. Харламповича. – М.: Химия, 1986. – 496 с.
2. Глуценко, И. М. Теоретические основы технологии твёрдых горючих ископаемых / И. М. Глуценко. – К.: Вища школа, 1980. – 256 с.

3. Разработать исходные данные на проектирование энерготехнологического комплекса утилизации шламов и некондиционных углей: Отчет о НИР (заключительный) ИГТМ им. Н.С. Полякова НАН Украины; Руководитель А.Ф. Булат. – Днепропетровск, 2010. – 255 с. – № 0107U002003; Инв. № 6959

4. Влияние условий нагрева низкосортных углей и отходов углеобогащения на продукты термодеструкции / В. Л. Приходченко, Е. А. Слащева, В. Я. Осенний, Н. В. Коваль, Э. С. Клюев // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. трудов / Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины. – Днепропетровск, 2010. – Вып. 89. – С. 63-72.

5. Реми, Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – М.: Мир, 1972. – Т.1. – 824 с.

6. Исследование процессов коксования отходов углеобогащения / В. Л. Приходченко, Е. А. Слащева, Н. В. Коваль // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. трудов / Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины. – Днепропетровск, 2010. – Вып. 92. – С. 103-110.

УДК 622.673.1

Канд. техн. наук С.Р. Ильин
(ИГТМ НАН Украины)

АНАЛИЗ РАЗВИТИЯ, РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАБОТ ПО ДИНАМИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ И МОНИТОРИНГУ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ АРМИРОВКИ ШАХТНЫХ СТВОЛОВ

У статті викладено матеріали, що описують розвиток технології динамічної діагностики жорсткого армування шахтних стволів з використанням мобільних вимірювальних пристроїв у Європі та в СНД. Наведено приклади використання аналогової та цифрової вимірювальної апаратури, та результати досліджень динаміки систем «посудина-армування» з використанням «вимірювально-розрахункової» технології у промислових умовах рудників України. Вказано на перспективи поєднання методів лазерного сканування та динамічної діагностики армування щодо підвищення експлуатаційної безпеки стволів у складних гірничо-геологічних умовах.

ANALYSIS OF DEVELOPMENT RESULTS AND OUTLOOK THE DYNAMIC DIAGNOSIS AND MONITORING OPERATIONAL STATUS OF REINFORCEMENT SHAFTS

The article describes materials that describe the development of technology of diagnosing dynamic rigid reinforcement shafts using mobile measuring devices in Europe and the CIS. Examples of the use of analog and digital instrumentation, and results of studies of the dynamics of systems "vessel-reinforcing" using "measurement and calculation" technology in industrial environments mines in Ukraine. Specified on the prospects combination of dynamic diagnostics and laser scanning reinforcement to improve operational safety barrels in difficult geological conditions.

Анализ развития работ по динамической диагностике армировки

Исторически работы по надзору за техническим состоянием систем «подъемный сосуд - жесткая армировка» шахтных стволов (диагностике) начали развиваться одновременно с появлением первых подъемных комплексов. Подъемные сосуды и армировка являются оборудованием, работающим в тяжелых динамических режимах в труднодоступных местах под землей в условиях высокой агрессивности шахтной среды и являются объектами повышенной опасности. Деградация, износ и разрушение его некоторых элементов начинают развиваться с первых же циклов эксплуатации и могут заканчиваться через очень короткое время. Например, срок работы вкладышей рабочих или предохранительных башмаков скольжения скипов при интенсивной работе может длиться