

11. Войтов Г.И. Об изотопном составе углерода угля, углекислоты и метана в Донбассе / Г.И. Войтов // Геологический журнал, 1988. № 1 – С.30-43.
12. Тараник А.А. Особенности компонентного и изотопного состава углеводородных газов Донбасса / А.А. Тараник, В.А. Канин // // Геотехническая механика. Межвед. сб. науч. трудов – 2008. № 80. – С. 149-152.
13. Сворень Й.М. Нова теорія синтезу і генезису природних вуглеводнів: абіогенно-біогенний дуалізм / Й.М. Сворень, І.М. Наумко // Доп. НАН України. – 2006. № 2. С. 111-116.
14. Черский Н.В. Явление генерации углеводородов из предельно окисленных соединений углерода и воды / Н.В. Черский, В.П. Мельников, В.П. Царев // ДАН СССР 1986. Том 288, № 1. – С. 201-204.

**УДК 662-156:004.82:622.654.1**

к.т.н., с.н.с., В.Л. Приходченко  
к.т.н., с.н.с. Е.А. Слащева,  
н.с., В.Я. Осенний,  
асп. Э.С. Клюев  
(ИГТМ НАН Украины)

## **ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАНА ПРИ ТЕРМОПЕРЕРАБОТКЕ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ**

Викладено результати аналітичних і лабораторних досліджень термодеструкції вугільних шламів з метою одержання енергетичних газів, зокрема метану.

## **THE METHANE GENERATION IN PROCESSES OF THERMAL REFINING OF COAL SLIMES**

The results of the analytical and experimental investigations of thermal destruction of coal slimes in order to obtain valuable energetic gases, i.e. methane were presented.

Постоянно растущая потребность Украины в природном газе ограничена собственными запасами и сверхвысокой ценой российского импорта, поэтому наблюдается тенденция к получению газообразных и жидких углеводородов из углей, запасов которых у нас хватит на ближайшие 300 лет.

Работы ИГТМ НАН Украины в рамках бюджетных тем 1999-2012 гг. были направлены на обоснование возможностей переработки угля низкого качества, а затем и угольных шламов в ценное энергетическое сырье и создание энергокомплексов по безотходной переработке углепородных отходов для решения социально-экономических и экологических проблем предприятий угольной отрасли.

Так как заменителем природного газа является метан, то опыт углехимии по его получению сводится к следующим процессам [1]:

1) процессы каталитического метанирования, когда оксид углерода гидрируют в метан на никелевых или кобальтовых катализаторах при температуре 200-280°C и атмосферном давлении;

2) процессы гидрогазификации, при которых каменный или бурый уголь совместно с водяным паром и (или) водородом превращают в метан при высоких давлениях и температурах на отдельной установке или отдельном блоке, входящим в общую технологическую схему газификации.

Процессы по первому направлению изучены с 30-х гг. XX века и рассматривались как побочные реакции при синтезе жидких углеводородов по способу Фишера-Тропша [1,2]. Метанирование путем гидрогазификации угля непосредственно связано с процессом его газификации в среде водяного пара и с 1920 г. проводилось на каменном и древесном угле, коксах и полукоксах в ФРГ, США и ряде других стран. В ИГТМ НАН Украины в 2000 году проведены аналогичные эксперименты по ожижению гумусовых и сапропелевых углей марок Ж и Г Львовско-Волынского бассейна [3].

Однако эти процессы технологически сложны и финансово затратны, поэтому для упрощения аппаратного оформления процесса метанирования с 2007 года нами были проведены лабораторные исследования по термопереработке угольных шламов Червоноградской ЦОФ в режимах полукоксования, коксования и плазменного сжигания с целью получения энергетических газов.

Предварительный анализ состава и свойств шламов показал, что содержание в них углерода колеблется от 26-27%, серы – 1,7-2,8%, золы – 44-45%, выход летучих – 33-40%, а низшая теплота сгорания составляет 13-16 МДж/кг. Так как в данном регионе Украины добываются гумусовые и сапропелевые угли, то их отобранные пробы также подверглись элементному и техническому анализу, результаты которого сводятся к следующему:

– в гумусовом угле углерода содержится в количестве 78%, зольность – 2%, выход летучих – 33%, низшая теплота сгорания – 27 МДж/кг;

– в сапропелевом угле углерода – 35%, золы – 57%, выход летучих – 52%, низшая теплота сгорания – 12 МДж/кг.

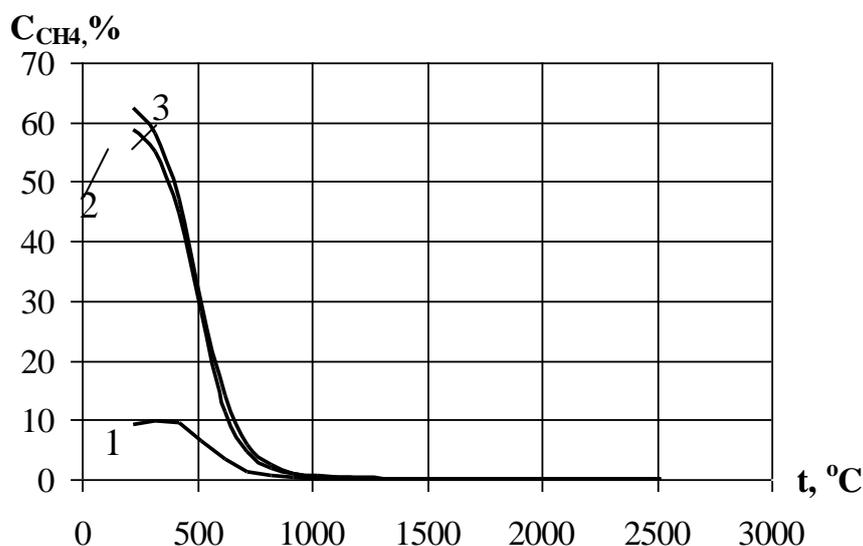
Как видно из приведенных цифр, сапропелевый уголь и шлам относится к высоко зольному сырью, который не находит своего промышленного применения. Элементным анализом были определены также содержания водорода, азота, кислорода и серы, которые послужили основой для проведения дальнейших исследований, первым этапом которых явилось теоретическое моделирование процессов сжигания углей и углепородных смесей при температуре до 2500°C.

Данный этап проведен в соответствии с компьютерной программой термодинамических расчетов, в которой на основании фундаментальных законов термодинамики, сохранения массы, энергии и заряда рассчитываются параметры образования газообразных и конденсированных веществ в гетерогенной многокомпонентной системе [4]. При осуществлении расчетов с учетом исходного состава углепородных смесей (шламов, а также шламов с углями в различных соотношениях) использованы алгебраические уравнения по определению концентрации конкретных газообразных веществ, отдельных конденсированных компонентов, а также уравнение состояния идеального газа, уравнение общей электронейтральности термодинамической системы, уравнение сохранения массы химических элементов, уравнение энтропии системы [5].

По результатам расчетов получены величины содержания газообразных компонентов при терморазложении угольных шламов, а также их смесей с углями в различных соотношениях. Так как основные горючие компоненты в газе – это метан  $\text{CH}_4$ , непредельные углеводороды  $\text{C}_n\text{H}_m$ , окись углерода  $\text{CO}$  и водород  $\text{H}_2$ , именно они играют основополагающую роль в определении величины теплоты сгорания газа.

Рассмотрим закономерности процесса выделения метана как наиболее значимого по теплоте сгорания (рис. 1).

Как видно из результатов расчета и рис. 1, метан в коксовом газе подвергается разложению и при температуре  $500^\circ\text{C}$  наблюдается интенсивное выделение метана, а затем его количество заметно снижается и при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и выше выход метана не наблюдается.



1 – шлам; 2 – сапропелевый уголь; 3 – гумусовый уголь

Рис. 1 – Выход метана из шламов и углей при их термпереработке

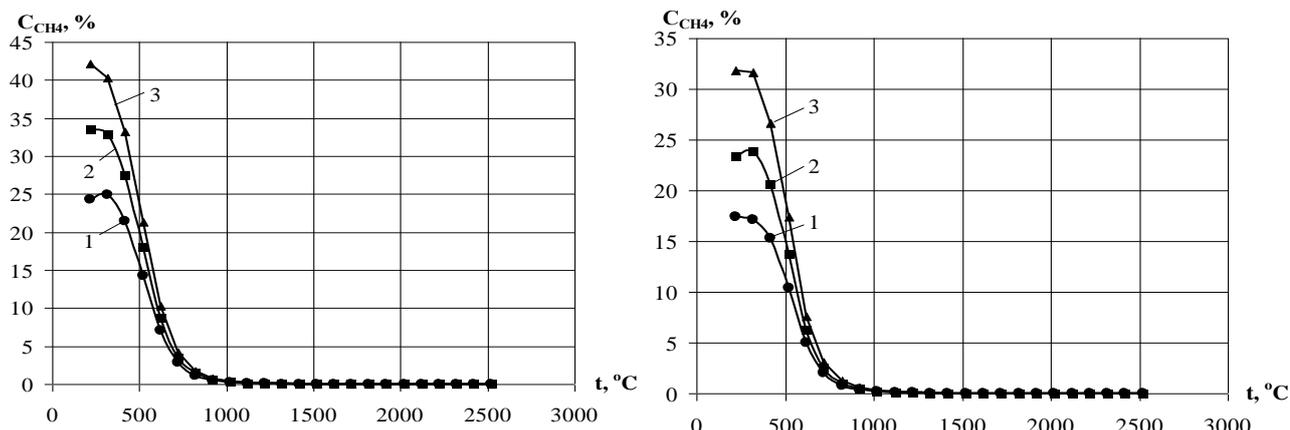
Выделение метана из углей подчиняется той же зависимости, как и при терморазложении отходов углеобогащения, так как с максимальных величин в 62% и 58% для гумусового и сапропелевого углей соответственно содержание метана снижается практически до нуля при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Как видно, его процентное содержание в газе при температуре  $200\text{-}250^\circ\text{C}$  на 40% выше, чем в газе шламов.

Дальнейшее повышение температуры от  $1000^\circ\text{C}$  до  $2500^\circ\text{C}$  не сказывается на выделение метана из шламов и углей. На рис. 2 приведены выходы метана из совместных проб шлама с углями в разных соотношениях.

Как видно, анализ результатов исследований показал, что изменение выхода метана от температуры при переработке гумусового и сапропелевого углей в различных их соотношениях со шламом происходит по аналогичным закономерностям. Однако его количественное содержание различно. Выход метана достигает максимального значения (42 %) при соотношении шлам:

уголь, равному 1 к 2. Обобщение и анализ результатов компьютерного моделирования позволяет утверждать, что в диапазоне 200-2500°C соблюдаются общие тенденции термического разложения исследуемого углеродного материала. В соотношениях шлама с гумусовым или сапропелевым углем характер образования газов идентичен, а процентный выход метана оказался больше при использовании гумусового угля [6].

Таким образом, состав коксового газа подвержен значительным колебаниям в зависимости от влияния двух факторов:



1 – шлам-уголь – 2: 1; 2 – шлам-уголь – 1: 1; 3 – шлам-уголь – 1: 2

Рис. 2 – Выход метана при термической переработке комплексной пробы гумусового угля (а) со шламом и сапропелевого угля (б) со шламом в различных соотношениях

– различие природы и исходного состава исследуемого материала, что оказывает заметное влияние на выход метана при низкотемпературном пиролизе; в высокотемпературных процессах переработки топлив это влияние менее заметно;

– температура коксования, которая в первую очередь определяет соотношение между водородом и метаном; чем выше температура коксования, тем больше в коксовом газе водорода и меньше метана.

Лабораторный эксперимент по изучению влияния условий пиролиза шламов и некондиционных углей Львовско-Волинского бассейна на выход и состав продуктов их разложения был проведен в трех основных температурных режимах:

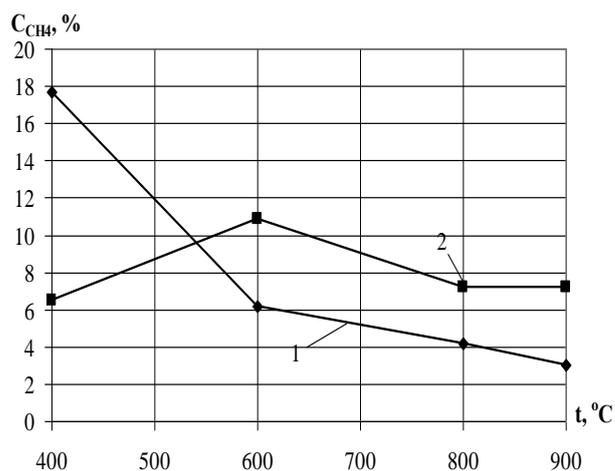
– низкотемпературного пиролиза в режиме широко освоенного в промышленности процесса полукоксования, который реализуется по стандартной методике в условиях недостатка кислорода с конечной температурой нагрева 520 – 550°C, способствующего, в общем случае, максимальному выходу смол и твердого остатка с минимальным выходом газа полукоксования с высокой теплотой сгорания;

– среднетемпературного пиролиза с конечной температурой нагрева до 1000°C в режиме промышленного среднетемпературного коксования, способствующего уменьшению выхода твердых и жидких продуктов, но

увеличению выхода объема газа до 10 раз, по сравнению с предыдущим режимом с уменьшенной его теплотой сгорания;

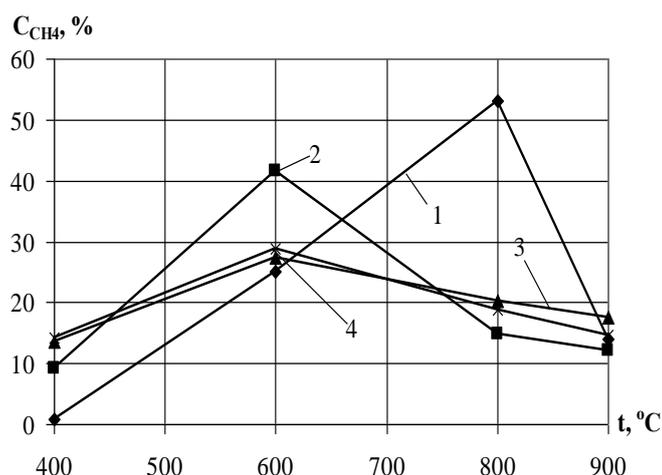
– плазменного сжигания (газификации) в режиме нагрева до 2500°C.

Рассмотрим результаты наиболее обширных и обстоятельных экспериментальных исследований, проведенных в режиме коксования шлама, углей и их проб в различных соотношениях. Параметры газа коксования, а именно объемы и состав, из шламов и углей детально представлено в отчетах [5,6]. В данной статье нас интересует, прежде всего, динамика выхода метана по мере увеличения температуры нагрева (рис. 3 и 4).



а)

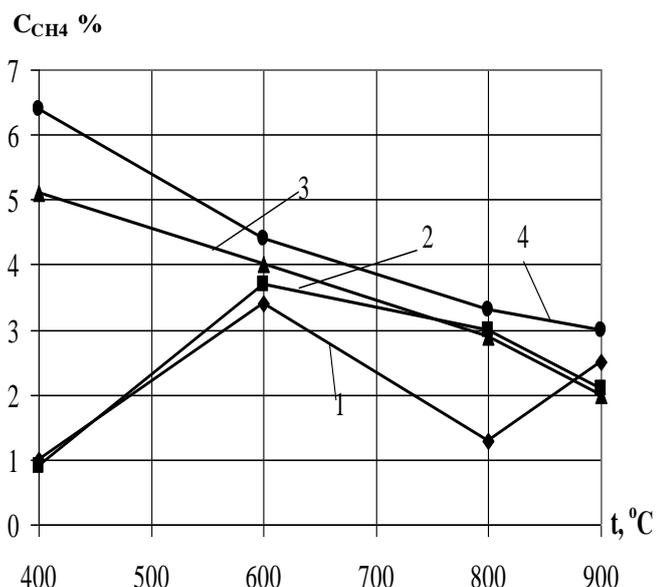
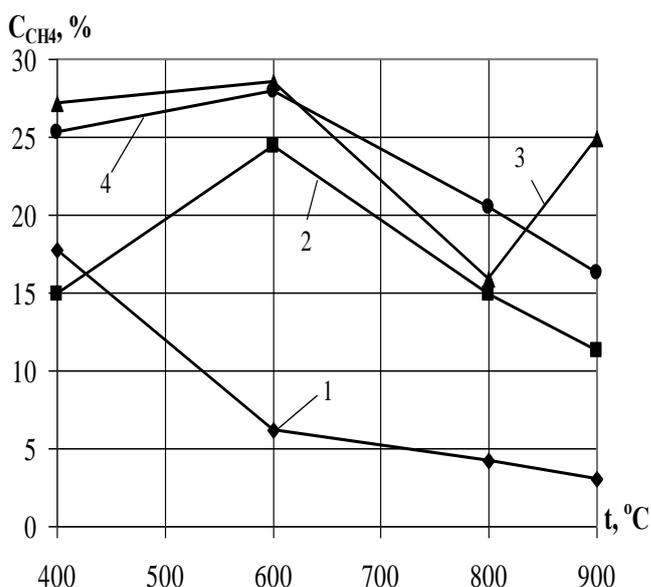
1 – гумусовый уголь;  
2 – сапропелевый уголь;



б)

1 – шлам усредненный;  
2 – проба №2;  
3 – проба №3;  
4 – проба № 8

Рис. 3 – Изменение содержания из углей (а) шламов (б) от температуры коксования



1 – уголь; 2 – шлам-уголь = 2: 1; 3 – шлам-уголь = 1: 1; 4 – шлам-уголь = 1: 2

Рис. 4 – Динамика выхода метана при совместном коксовании проб шлам-гумусовый уголь (а) и шлам-сапропелевый уголь (б) от температуры нагревания

В углях и шламах характер изменения концентрации метана по мере увеличения температуры аналогичен теплоте сгорания коксового газа. Так, в гумусовых углях постепенно снижается по экспоненциальной зависимости, а в сапропелевых – слабо повышается при температуре свыше  $600^{\circ}\text{C}$  (рис. 3а). Характер изменения выхода метана из исследованных проб шлама практически совпадает с характером изменения теплоты сгорания тех же проб (рис. 3б).

В совместной пробе шлама с гумусовым углем (рис. 4а) выход метана носит достаточно сложный характер с однозначным максимумом его содержания на  $600^{\circ}\text{C}$  для всех проб. Минимальные значения содержания метана, как и теплоты сгорания газа коксования, отмечены в пробе с наибольшим содержанием шлама. При увеличении температуры свыше  $600^{\circ}\text{C}$  количество метана в газе комплексной пробы шлам-гумусовый уголь постепенно уменьшается в 1,5-2,0 раза относительно первоначального. В комплексных пробах шлама с сапропелевым углем в диапазоне  $400 - 900^{\circ}\text{C}$  прослеживаются следующие закономерности (рис. 4б). При двукратном превышении в комплексной пробе содержания шлама концентрация метана плавно снижается с небольшим минимумом на  $600^{\circ}\text{C}$ , а в пробах шлам-сапропелевый уголь по мере роста температуры нагрева происходит экспоненциальное уменьшение выхода метана, а в пробе с максимальным содержанием угля – практически постоянен, что аналогично характеру теплоты сгорания газа коксования.

### **Выводы.**

1 Теоретическими расчетами и лабораторными исследованиями угольных шламов и проб шламов с углями различного состава в разных соотношениях доказано выделение из них при нагревании энергетических газов, в составе которых присутствует метан.

2 Теоретическим моделированием процессов нагрева шламов, углей и их смесей в различных соотношениях показан выход метана, концентрация которого в каждой конкретной пробе максимальна при  $250-350^{\circ}\text{C}$  и имеет тенденцию снижения к  $1000^{\circ}\text{C}$  не зависимо от исходного состава углелесного сырья.

3 По результатам лабораторного коксования проб угольных шламов и шламов с углями получены распределения выхода метана в газе при нагреве проб от  $400^{\circ}\text{C}$  до  $900^{\circ}\text{C}$ , которые зависят от исходного состава смеси.

4 Во всех комплексных пробах шлам-уголь выход метана при нагреве от  $400^{\circ}\text{C}$  до  $900^{\circ}\text{C}$  выше, чем из углей в 1,5-4 раза, что увеличивает теплоту

сгорания газа коксования, при этом чем выше в исходной углепородной смеси содержание угля, тем больше выделяется метана.

5 При коксовании углей или других углепородных смесей происходит взаимодействие промежуточных продуктов термодеструкции одного угля с поверхностью зерен (или их остатков) другого угля, а также промежуточных продуктов термодеструкции разных углей между собой; в итоге образующиеся продукты при нагревании сложной углепородной смеси представляют собой не механическую сумму составляющих, а единую систему с новыми свойствами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические вещества из угля // Под ред. И.В. Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
2. Химическая технология твердых горючих ископаемых: учеб. пособие // Под ред. Г. Н. Макарова, Г. Д. Харламповича. – М.: Химия, 1986. – 496 с.
3. Приходченко, В.Л. Результаты исследования термодеструкции низкосортных углей и угольных шламов / В.Л. Приходченко, Е.А. Слащева, В.Я. Осенний, Н.В. Коваль // Геотехническая механика. – Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2010. – Вып. 85. – С. 154 – 160.
4. Применение ЭВМ для термодинамических расчётов металлургических процессов / Синярев Г. Б., Ватолин Н.А., Трусов Б. Г., Моисеев Г.К. – М.: Наука, 1982. – 221 с.
5. Обосновать и определить базовые варианты комплексной утилизации шламов и некондиционных углей, выполнить лабораторные исследования основных параметров термической переработки шламов и некондиционных углей (на базе сырья Червоноградской обогатительной фабрики): Отчёт о НИР (промежуточный) ИГТМ им. Н.С. Полякова НАН Украины; Руководитель А.Ф. Булат. – Днепропетровск, 2009. – 155 с. - № 0107U002003; инв № 6959.
6. Разработать исходные данные на проектирование энерготехнологического комплекса утилизации шламов и некондиционных углей: Отчёт о НИР (заключительный) ИГТМ им. Н.С. Полякова НАН Украины; Руководитель А.Ф. Булат. – Днепропетровск, 2009. – 155 с. - № 0107U002003; инв № 7112.

**УДК 553.94:622.324**

Д-р геол. наук В.Ф. Приходченко  
(НГУ),  
канд. геол. наук С.Ю. Приходченко  
(ИГТМ НАН Украины)

#### **ВЛИЯНИЕ ЛИТОЛОГИИ НА ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНА В УГЛЕНОСНОЙ ТОЛЩЕ**

Розглянутий вплив літології на перерасподіл метану у вугільних пластах на шахтах Красноармійського району Донбасу.

#### **THE INFLUENCE OF LITOLOGY ON METHANE RE-DISTRIBUTION IN COAL-CONTAINED SEAM**

The influence of lithology on methane re-distribution in coal beds on the mines of Krasnoarmeysk region of Donbas were considered.