

Канд. техн. наук В.Л. Приходченко,
канд. техн. наук С.А. Курносов,
инж. Н.В. Коваль
(ИГТМ НАН Украины)

ЛАБОРАТОРНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ УГЛЕЙ УКРАИНЫ

В роботі наведені результати лабораторного дослідження процесів термодеструкції вугілля України та аналізу кінцевих продуктів реакції.

LABORATORY INVESTIGATIONS OF THE PROCESSES THERMAL-DESTRUCTION COALS OF UKRAINE

The results of laboratory investigations of the processes thermal-destruction coals of Ukraine and analyze of final products reaction are adduced in this article.

С целью переработки углей в жидкое и газообразное топливо применяются различные температурные процессы, объединенные общим термином – термическая деструкция, подразумевающая разрушение первоначальной структуры макромолекул углей с разрывом химических связей под влиянием нагревания. В результате термодеструкции образуются новые продукты, которые могут быть представлены твердыми, жидкими и газообразными веществами, отличающимися от исходного угольного сырья составом, свойствами и иными характеристиками [1, 2].

Сочетание нагрева угля с давлением в некотором реакционном объеме создает реальные условия для перевода углей в газообразные продукты (газификация), а при давлении водорода в присутствии катализаторов определенного типа – в жидкие (гидрогенизация) [3-5].

Целесообразность осуществления переработки углей Украины продиктована необходимостью получения альтернативных источников энергоносителей. Балансовые запасы каменных углей категории А+В+С1 Украины составляют около 43 млрд. тонн, при этом сопоставление запасов ценных коксующихся и низкосортных энергетических углей свидетельствует о значительном превышении последних: двукратное над ресурсами всех коксующихся углей и четырехкратное – над ресурсами углей ценных марок. Бурые и с низкой степенью метаморфизма каменные угли залегают преимущественно на небольших глубинах, отрабатываются в более благоприятных горно-геологических условиях, частично открытым способом. Поэтому себестоимость их по сравнению с другими углями минимальна.

Анализ способов переработки углей показывает, что при их газификации используются угли всех марок, от низкосортных до антрацитовых [5], в методах гидрогенизации – практически все типы углей, от бурых до каменных, однако при этом степень конверсии в ряду углей марок Б-Д-Г-Ж-К-ОС-Т-А уменьшается от 93 до 55% от органической массы углей (ОМУ), а выход жидкой фазы, соответственно, от 90 до 32 %. Причем, высококачественные

угли с соотношением $H/C < 0,6$, которые дают выход жидких продуктов менее 30 %, для переработки экономически не выгодны, хотя выход жидкой фазы можно повысить, увеличив давление в реакторе от 8 до 70 МПа [3, 4, 6].

При рассмотрении критериев оценки степени пригодности углей для гидрогенизации, способными к реакции были отнесены угли низкой степени метаморфизма с микрокомпонентами групп липтинита и витринита, а к инертным относят группу фюзинита, что определяется особенностями молекулярной структуры и химических свойств. Наиболее важным критерием является вещественный состав и химическая структура углей и, в первую очередь, содержание углерода. Поэтому экономически и технологически оптимальными для ожижения являются угли с содержанием водорода не менее 4,5 %, с ограниченными пределами содержания влаги и минеральных примесей, зольностью до 6 % [3-9].

В связи с этим, в мировой практике наиболее часто используются бурые и каменные угли марок Д и Г. Поскольку уголь для гидрирования измельчается, класс угля не имеет значения. Несмотря на то, что промышленные и лабораторные опыты СССР в 40-50-х годах свидетельствуют о гидрировании углей марки Ж с выходом жидкой фазы до 75 %, а углей марок Т и А – 52 и 53 %, соответственно, эти опыты единичны.

В табл. 1 приведены усредненные показатели содержания основных мацералов в углях угольных бассейнов Украины.

Таблица 1 – Содержание основных мацералов в углях Украины

Регион	Марки углей	Содержание, %	
		витринита	фюзинита
Донбасс	Д, Г	78-88	2-10
Львовско-Волынский	Д, Г	54-78	5-19

Помимо вышеприведенных требований, в углях для гидрирования выход летучих должен быть не ниже 35-36 %, зольность в каменных углях – не выше 4-6 %, в бурых – не выше 12-13 %, сернистость – 1-2 %. В соответствии с данными табл. 1 предпочтительнее перерабатывать методами гидрогенизации каменные угли Донбасса марок Д, Г [9].

Перечень процессов газификации чрезвычайно велик; в общем виде он сводится к проведению совокупности гетерогенных и гомогенных реакций, из которых наиболее желательны те, которые приводят, в зависимости от цели процесса, к образованию CO , H_2 и CH_4 в качестве составных частей газа. Однозначно определить степень деструкции угля весьма сложно, так как для этого надо учитывать много параметров процесса: размеры частиц топлива, поддерживаемую температуру горения, температуру газификации, тип удаления золы (в жидком состоянии, в виде шлака и как твердое вещество), давление, состав газифицирующего агента, время контакта между газом и топливом, структуру пор твердого топлива, его элементный состав и многое другое. Важно учитывать также условия подачи топлива и газифицирующего агента в газогенератор – прямотоком или противотоком [5, 7, 8].

Разнообразие методов гидрогенизации также очень велико. В мировой практике разработано около 30 технологий прямого ожижения угля, наиболее типичные операции, которых включающие:

- обогащение и высушивание исходного угля;
- замешивание угля в пасту с экстрагентом-растворителем в оптимальном соотношении 1:3 или пастообразователем;
- введение катализатора;
- добавление водорода;
- подогрев в реакторе с равномерным перемешиванием угольной массы;
- отделение газа и низкомолекулярных (тяжелых) углеводородов;
- разгонка или сепарирование тяжелых продуктов на основные жидкие продукты, тяжелое масло и твердый остаток;
- газификация твердого остатка угля для образования вторичного водорода;
- сепарация или разгонка основных жидких продуктов на конечные продукты ожижения и рециркулирующий растворитель («собственно пастообразователь»).

В ИГТМ им. Н.С. Полякова НАН Украины проведены лабораторные исследования по получению жидкого топлива из бурого угля разреза «Морозовский» Днепровского буроугольного бассейна с характеристиками: зольность $A^p=16,9\%$; содержание влаги в рабочей массе топлива $W^p=55,9\%$; содержание углерода на горючую массу $C^c=69,2\%$; содержание водорода на горючую массу $H^c=4,7\%$; содержание общей серы $S_{об}=4,3\%$; выход летучих веществ на горючую массу $V^c=59,6\%$; теплота сгорания угля $Q=7247$ ккал [10]. Исследования проводились на лабораторной установке, состоящей из следующих узлов: реактора с нагревателем, сепараторов высокого и низкого давлений, систем коммуникаций, контроля и регулирования температуры и давления. В реактор загружалось 300 г угля, предварительно перемешанного с катализатором, добавлялся водород. Схема проверялась на герметичность: включался обогреватель и подавался водород из баллона при давлении 3-12 МПа. После достижения температуры 425-475°C уголь находился в таких условиях в течение 0,5-2 часа. По окончании процесса установка охлаждалась, продукты гидрогенизации выгружались и анализировались. Переработка бурого угля в лабораторной установке данного типа позволила получить до 30 % гидрогенизата, 20-32 % воды и 11-25 % газа и 30-40 % сухого твердого остатка. Был сделан вывод, что для полного использования ОМУ (органической массы угля) необходима газификация коксового остатка. Большое количество колчедана (до 6 %) в буром угле совместно с отходами обогащения железных руд служит естественным катализатором, что повышает эффективность гидрогенизации [10].

В зависимости от величины давления водорода в реакторе и типа применяемого катализатора фракционный состав продуктов реакции различен. Так, при давлении водорода 12 МПа и катализаторе – кобальт хлористый и железо сернокислое – гидрогенизат содержал 32 % фракций с температурой кипения 65-180°C; 16 % – 180-240°C; 20,9 % – 240-300°C, 11 % – 300-325°C и 20,1 % – свыше 325°C. При давлении водорода 2 МПа и катализаторе – отходы обогащения железных

руд – гидрогенизат содержал фракции, соответственно 10, 11, 9 и 50 % [8].

Результаты эксперимента подтвердили возможность получения продуктов гидрогенизации как с применением дефицитных катализаторов при высоких давлениях водорода, так и без них.

В 1999 году в ИГТМ НАН Украины в режиме гидрогенизации были исследованы пробы гумусовых углей марки «Ж» шахты № 8 «Великомостовская» (пласт n_7^H «Сокальский») и сапропелевых углей марки «Г» шахты № 2 «Червоноградская» (пласт n_8 «Межириченский»). Показатели качества пробы гумусового угля марки Ж: зольность – 17,6 %, сернистость – 2,4 %, влажность – 2,6 %, выход летучих веществ – 35,7 %, калорийность – 6480 ккал/кг. Показатели качества сапропелевых углей марки Г: зольность – 48,5 %, сернистость – 0,5 %, влажность – 2,4 %, выход летучих веществ – 45 %, калорийность – 3580 ккал/кг. Опытная гидрогенизация проведена в компактной автоклавной установке емкостью 0,5 л при температуре 500°C и начальном давлении водорода 4,5 МПа. Масса навески угля составляла 250 г. В качестве катализатора использовались железорудные отходы металлургического производства (20 г) и пастообразователь (50 г).

Каждая проба угля была исследована в двух вариантах эксперимента: с добавлением пастообразователя и без него. В табл. 2 приведены усредненные показатели опытного процесса гидрогенизации по углям двух марок в указанных двух вариантах во всех опытах (по 10 проб угля каждой марки в каждом варианте).

Основные показатели в таблице 2: A^d – содержание золы; St^d – сернистость; W^d – влажность; V^{daf} – выход летучих веществ;

$$P.Э.* = \frac{C_o Ni}{Ga V} \text{ – соотношение редкоземельных элементов.}$$

Исходя из требований к исходному составу угля и его степени метаморфизма предварительный анализ показателей качества углей марки Г показал, что приведенные в табл. 2 высокая зольность (до 49 %), низкая сернистость (до 0,5 %) и преобладание ингибирующих редких элементов над катализирующими создают не самые благоприятные предпосылки для осуществления процесса гидрогенизации. Положительным моментом при этом выступает степень метаморфизма угля.

Поэтому процесс ожижения сапропелевых углей данной марки в присутствии катализатора и пастообразователя позволил получить выход жидких продуктов в среднем около 27 %. Вариант без пастообразователя снижает выход жидкой фазы почти в 3 раза от ОМУ, повышая при этом процентное соотношение твердого остатка при одновременном снижении газовой фазы в 10 раз.

Следовательно, в присутствии катализаторов и пастообразователей из 1 т сапропелевого угля марки Г может быть получен выход жидкой фазы до 140 кг (27 % от ОМУ), 80 кг газовых продуктов реакции и 780 кг твердого остатка, включая 480 кг золы.

Таблица 2 – Усредненные результаты опытной гидрогенизации углей Львовско-Волынского бассейна

Тип угля	Марка	Выход жидких продуктов от ОМУ, %	Газовая фаза от ОМУ, %	Твердый остаток от ОМУ, %	Показатели качества углей						Условия эксперимента				Пас-тооб-разова-тель, Г
					A^d , %	St^d , %	W^d , %	V^{daf} , %	$P.Э.^*$, %	T , °C	P , МПа	t , час	Масса навески угля, Г		
Гумусовый	Ж	19,1	22,7	58,2	17,6	2,4	2,6	35,7	3,0	500	4,5	2,2	250	50	
Гумусовый	Ж	6,5	16,4	77,1	17,6	2,4	2,6	35,7	3,0	500	4,5	2,1	250	-	
Сапропеле-вый	Г	26,9	15,7	57,4	48,5	0,5	2,4	45,0	0,04	500	4,5	2,0	250	50	
Сапропеле-вый	Г	9,4	1,6	89,0	48,5	0,5	2,4	45,0	0,04	500	4,5	2,0	250	-	

Гумусовый уголь марки Ж, более высокой степени метаморфизма, по этому качеству менее пригоден к ожижению. Более низкая зольность (17,6 %) и более высокая сернистость (2,4 %) по сравнению с сапропелевыми углями, создают приемлемые условия для протекания реакции гидрогенизации. Лабораторный опыт показал, что ожижение гумусовых углей в двух вариантах дает выход жидкой фазы почти в 1,5 раза меньше по сравнению с сапропелевыми в обоих случаях, увеличивая при этом выход газовой фазы.

В результате получено, что из 1 т рядового гумусового угля марки Ж в соответствии с наиболее благоприятными условиями данного эксперимента можно получить около 160 кг жидких продуктов (19,1 % от ОМУ), 190 кг газообразных и 650 кг твердого остатка, который включает 170 кг золы и 480 кг непрореагировавшей органики (полукокса), что подтверждает меньшую реакционную способность к ожижению гумусовых углей.

Для сравнения приведем данные по ожижению газовых углей Западного Донбасса: из 1 т углей зольностью 5 % можно получить 350 кг жидких продуктов [11-12].

Очевидно, что приведенные результаты экспериментов по переработке углей Львовско-Волынского бассейна свидетельствуют о возможности получения как жидких, так и газообразных продуктов.

Сравнительно низкий выход жидкой фазы продуктов по сравнению с результатами других исследователей, обусловлен, вероятно, неприемлемыми режимами проведения реакции (заниженным уровнем давления, повышенной температурой и составом самих углей).

В связи с этим была поставлена цель – провести серию дальнейших экспериментов для выбора оптимальных режимов гидрогенизации и технологических параметров для определения степени пригодности углей Украины к ожижению.

Следующий этап лабораторных исследований должен быть посвящен осуществлению и изучению процесса деструкции углей для определения возможности управления процессом. Как показали результаты эксперимента, на малогабаритных установках возможно изучение свойств продуктов деструкции углей в различных режимах, лежащих в основе гидрогенизации, газификации или полукоксования. Наиболее высокотемпературным процессом переработки является газификация, поэтому достижение рабочего режима является достаточно длительным по времени.

Время, необходимое для разогрева угольных частиц из холодного состояния до температуры реакции с выделением жидких и газообразных продуктов, зависит от: интенсивности нагрева, размера частиц, их влажности, теплоемкости, термических эффектов разложения угольного вещества и др.

При этом необходима аналитическая проработка физико-химических основ протекания процессов термодеструкции угля и сопровождающих их реакций при осуществлении гидрогенизации или газификации, опыт проведения которых накоплен в разных странах мира. Учет всевозможных факторов и режимов реакций позволит определить необходимые размеры лабораторной

установки для моделирования процессов переработки углей в различные жидкие и газообразные продукты, получаемые при строго заданных изначально и поддерживаемых оптимальных режимах тепловых реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глушенко И. М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых: Учебн. пособие для ВУЗов - К.: Вища школа, 1980. – 256 с.
2. Глушенко И. М. Химическая технология горючих ископаемых. – К.: Вища школа, 1985. – 447 с.
3. Химические вещества из угля. Пер. с нем. / Под ред. И. В. Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
4. Рапорт И. Б. Искусственное жидкое топливо. Часть I – Гидрогенизация топлив. – М. – Л.: Гостоптехиздат, 1949. – 332 с.
5. Шиллинг Г.-Д., Бонн Б., Краус У. Газификация угля / Пер. с нем. – М.: Недра, 1986. – 175 с.
6. Малолетнев А. С., Кричко А. А., Гаркуша А. А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. – М.: Недра, 1992. – 128 с.
7. Кричко А. А., Лебедев В. В., Фарберов И. Л. Нетопливное использование углей. – М.: Недра, 1978. – 215 с.
8. Киндерман Ф. В., Уилкинсон Дж. К. Проектно-конструкторские работы и научные исследования стран ЕЭС в области твердых топлив // Глюкауф. – 1987. - № 6. – С. 29-36.
9. Угли СССР. Справочник: Изд. 2, переработ. и доп. / Ульянов И. А., Солдатенков В. К. и др. – М.: наука, 1975. – 308 с.
10. Зорин А. Н., Колоколов О. В., Ланкевич П. Ф. Получение жидкого топлива из бурого угля // Уголь Украины. – 1996. - № 5-6. – С. 9-10.
11. Осипов А. М., Шендрик Т. Г. Производство синтетического жидкого топлива из углей // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1995. - № 1. – С. 3-11.
12. Осипов А. М., Шендрик Т. Г., Саранчук В. И. Анализ возможностей получения синтетического жидкого топлива из углей Украины // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1994. - № 3-4 – С. 101-125.

УДК 622.733-52

Д-р техн. наук В.П. Хорольский,
Д.В. Хорольский,
канд. техн. наук Е.К. Бабец
(Криворожский технический университет)

ТИПОВЫЕ АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ЗАГРУЗКОЙ БУНКЕРОВ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

Розроблені системи автоматизованого управління бункерами збагачувальної фабрики на базі сучасних мікропроцесорних контролерів.

MODEL AUTOMATED CONTROL SYSTEMS BY THE LOAD OF BUNKERS OF CONCENTRATING FACTORY

The automated control by the bunkers of concentrating factory systems on the base of modern microprocessor comptrollers are developed.

В проекте Государственной программы развития и реформирования предприятий горнометаллургического комплекса Украины до 2011 года [1] предусматривается, наряду с ростом производства железорудного сырья, внедрение автоматизации, современных АСУП и АСУТП предприятий. Одним из важнейших объектов автоматизации технологических процессов на обогатительных фабриках предприятий горнометаллургического комплекса (ГМК) являются бункера обогатительной фабрики. Как показали исследования [2, 3],