

В.Л. Приходченко, к. т. н.,  
Е.А. Слащева, к. т. н.,  
В.Я. Осенний, н.с.,  
Н.В. Коваль, м.н.с.,  
Э.С. Клюев, инж. 1 кат.  
(ИГТМ)

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАГРЕВА НИЗКОСОРТНЫХ УГЛЕЙ И ОТХОДОВ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ НА ПРОДУКТЫ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ**

В роботі наведено результати аналізу продуктів лабораторних досліджень термічної деструкції низькосортного вугілля та відходів вуглезбагачення у процесах напівкоксування та коксування з метою визначення оптимальних параметрів їх термопереробки.

## **THE INFLUENCE OF HEATING CONDITIONS OF LOW-GRADE COAL AND COAL SLIME ON THERMAL DEGRADATION PRODUCTS**

In this article are reduced the investigation results of thermal degradation products of low-grade coal and coal slime in processes of coal distillation and carbonization in order to determine the optimal parameters of its thermal conversion.

Имеющиеся данные о качественной характеристике угольных пластов показывают, что углеобогащение следует рассматривать как основное звено в комплексе мероприятий, направленных на более полное извлечение полезных компонентов из углей. Поэтому широкое использование обогащения как средства улучшения качества углей приобрело большое значение для успешного дальнейшего развития угольной промышленности.

Однако цикл работы обогатительных фабрик не достиг своего технологического совершенства. В процессе обогащения происходит накопление побочных продуктов в виде шламов, количество которых растёт с каждым годом. По данным института УкрНИИУглеобогащение на фабриках Минуглепрома Украины в отстойниках и илонакопителях находится от 116 до 170 млн. т шламовых продуктов различной зольности, которая колеблется в пределах 45 –70% [1]. Такие шламохранилища занимают полезные сельскохозяйственные земли и наносят ощутимый вред окружающей среде.

Как показывает мировая практика, процессы переработки любого твердого топлива должны базироваться на научно обоснованных методах, которые учитывают особенности состава компонентов и их изменений в технологических процессах.

Для отечественного углеобогащения основным методом “борьбы” с образовавшимися отходами является накопление их в шламонакопителях. Традиционно шлам углеобогатительных фабрик отделяют в пирамидальных отстойниках и в сгустительных воронках, после чего осветленная вода возвращается в цикл обогащения, а обезвоженный продукт добавляется к необогащенному отсеvu и используется в качестве некондиционного топлива. Данное

направление не является рациональным и экологически обоснованным. Накопители рассчитаны на продолжительную эксплуатацию и характеризуются большими объемами, а их полное заполнение грозит экологической катастрофой.

Таблица 1 – Характеристика шламонакопителей обогатительных фабрик Луганской области (данные на 2005 год)

№ п/п	Название обогатительной фабрики	Тип фабрики	Мощность, тыс. т/год	Марка угля	Общее количество отходов, включая балансовые и забалансовые 1-ой и 2-ой категорий, тыс. т
1	им. газеты «Известия»	ГОФ	500	А	80
2	Хрустальная	ГОФ	1300	А	370
3	Краснолучская	ГОФ	1300	А	280
4	Маяк	–		А	30
5	Черкасская	–		ДГ, Г	3540
6	Горская	ГОФ	1050	Г	250
7	Миусинская	ГОФ	1200	А	210
8	Ровеньковская	ГОФ	450	А	175
9	Краснопартизанская	ГОФ	750	А	230
10	Центросоюз	ГОФ	600	А	85
11	Вахрушевская	ГОФ	600	А	210
12	Новопавловская	ГОФ	600	А	115
13	Славяносербская	ГОФ	750	ДГ, Г	760
14	Комендантская	ЦОФ	6000	А	2160
15	Яновская	ЦОФ	1200	А	520
16	Свердловская	ГОФ	6800	А	350
17	Нагольчанская	ГОФ	3000	А	500
18	Луганская	ГОФ	3000	ДГ	6700
19	Михайловская	ЦОФ	900	ДГ	2500
20	Стахановская	ГОФ	1200	Г	2500
21	Белореченская	ГОФ	2200	ДГ, Г	5600
22	Брянковская	ГОФ	1050	К	1000
23	Самсоновская	ГОФ	2400	Ж	1310
24	Дуванская	ЦОФ	1410	Ж	1000

К примеру, согласно табл. 1, только в Луганской области находятся 24 обогатительные фабрики, в которых накоплено больше 30 млн. т отходов углеобогащения и их количество постоянно возрастает.

Несмотря на простоту, данный метод складирования шламовых продуктов имеет несколько недостатков. Во-первых, для строительства шламонакопителей нужно выделить большой земельный участок, во-вторых, необходимо проложить и поддерживать в рабочем состоянии трубопроводы длиной от 3 до 20 км для сброса суспензий и возвращения осветленной воды. Низкая эффективность осветления шламовых вод, продолжительные периоды отстаивания и невозможность быстрой рекультивации шламонакопителей после заполнения – это факторы, сдерживающие дальнейшее развитие отрасли углеобогащения в нашей стране.

Вдобавок, шламонакопители пагубно влияют на окружающую среду, загрязняя атмосферный воздух, подземные и поверхностные воды, грунты. Так, только с одного накопителя в атмосферу выделяется близко 130 – 150 млн. т пыли в год [1]. При этом возникают и экономические проблемы. Прежде всего, углеобогачительные предприятия несут финансовые потери вследствие выплаты штрафов за нанесенный ущерб окружающей среде.

При этом в литературе [1 – 4] предлагаются различные варианты утилизации углеотходов, однако они не отвечают требованиям экологии и отраслевых нормативных документов. Такие требования предусматривают недопущение выбросов жидких вторичных продуктов назад в шламохранилища.

Эффективное решение проблемы накопления отходов углеобогащения – это внедрение безотходных технологий, основанных на принципиальном изменении традиционных технологических процессов, разработка систем с замкнутым циклом и комплексная переработка сырья для того, чтобы обеспечить рациональное использование природных ресурсов и энергии и защитить окружающую среду. Идея создания таких технологий возникла по образцу существующих в природе взаимосвязей, при которых продукты жизнедеятельности одних организмов поглощаются другими, и при этом отсутствует любое избыточное накопление веществ.

Поэтому ИГТМ НАН Украины рассматривает вопрос утилизации отходов процесса флотационного обогащения угля на ЦОФ “Червоноградская”, арендуемой ЗАО “Львовсистемэнерго” [5 – 7]. Для этого создана и отработана система научно-методических решений, на основе которых осуществляются исследования состава и свойств отходов, а также возможности их переработки термическими методами с получением энергетических газов, жидкой и твердой фракций, которые используются как промежуточное сырье в строительной отрасли. Таким образом, можно создать замкнутый цикл переработки всего объема шламохранилищ.

Целью данной статьи является изучение влияния свойств и структуры углелепородного сырья, а также условий его нагрева на выход продуктов реакции

и на их качественные показатели.

Для достижения этой цели поставлены следующие научные задачи:

- исследовать исходный состав углей и отходов углеобогащения;
- исследовать продукты реакции исходного сырья в условиях нагрева;
- изучить влияние температуры, скорости нагрева и размера зерен исходного сырья на выход продуктов деструкции.

В качестве исследуемого материала были отобраны угли Львовско-Волынского бассейна (сапропелевый – ш. “Відродження”, пласт  $n_8$  и гумусовый – ш. “Червоноградская”, пласт  $n_8$ ), а также пробы углеотходов по периметру шламонакопителя № 1 Червоноградской ЦОФ, элементный и технический анализ которых приведен в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты элементного и технического анализа исходного сырья

Сырье	C <sup>p</sup> , %	H <sup>p</sup> , %	N <sup>p</sup> , %	O <sup>p</sup> , %	S <sup>p</sup> <sub>общ</sub> , %	W <sup>p</sup> , %	A <sup>d</sup> , %	V <sup>daf</sup> , %	Q <sup>n</sup> <sub>p</sub> , МДж/кг
Сапропелевый уголь	34,8	2,5	0,7	3,2	0,3	1,8	56,7	23,4	12,2
Гумусовый уголь	78,4	5,9	1,7	9,9	0,5	2,2	1,4	33,1	26,5
Шлам усредненный	26,8	1,8	2,9	20,4	2,8	1,2	44,1	21,8	13,0
Шлам проба № 2	26,9	3,1	2,8	19,5	1,7	2,1	43,9	17,9	13,6
Шлам проба № 3	26,2	3,1	2,8	19,8	1,7	1,6	44,8	20,2	15,0
Шлам проба № 8	25,6	3	2,9	19,9	1,8	1,4	45,4	18,5	15,5

Результаты элементного и технического анализов исходных проб углестержащего сырья (табл. 2) показали, что сапропелевый уголь и шлам относятся к высокозольному сырью с содержанием золы на рабочую массу 56,7 и 44 – 45,4% и содержанием углерода 34,8 и 25,6 – 26,9% соответственно. Выход летучих для проб сапропелевого угля и шлама составил 23,4 и 17,9 – 21,8% соответственно. Гумусовый уголь по своим показателям относится к высококачественным углям, содержание углерода в котором составляет 78,4%, золы – 1,4%, выход летучих – 33,1%. В итоге были определены значения низшей теплоты сгорания исходного сырья  $Q_n$ , которые для сапропелевых углей достигают 12,2 МДж/кг, для шлама – 13–15,5 МДж/кг и для гумусовых углей – 26,5 МДж/кг.

В лабораторных условиях нами было осуществлено два процесса:

- процесс коксования с конечной температурой нагрева до 900°C;
- процесс полукоксования с конечной температурой 520°C в стандартных условиях низкотемпературного пиролиза.

В процессе проведения экспериментов с одновременным увеличением

температуры нагрева осуществлялся отбор газа, а также определялись объемы выхода твердых и жидких продуктов реакции. Полученный газ полукоксования и коксования, выделенный из всех проб, подвергался определению его химического состава. Для этого его пропускали через специальный аппарат, в котором имелось семь одинаковых поглотительных сосудов-пипеток. Эти сосуды наполнены пучком стеклянных трубок для увеличения поверхности соприкосновения анализируемого газа со следующими химическими реактивами:

1) пипетка с 33 %-ным раствором едкого калия для поглощения углекислоты  $\text{CO}_2$  и сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ ;

2) пипетка с 20 %-ным раствором бромистого калия, насыщенным жидким бромом, для поглощения непредельных углеводородов  $\text{C}_n\text{H}_m$ ;

3) пипетка со щелочным раствором пирогаллола (180 мл дистиллированной воды, 60 г пирогаллола и 60 г едкого калия) для поглощения кислорода  $\text{O}_2$ ;

4) пипетка с аммиачным раствором полухлористой меди (110 мл 25 %-ного водного раствора хлористого аммония, 32 г однохлористой меди, 80-110 мл водного раствора аммиака) для поглощения оксида (II) углерода  $\text{CO}$ ;

5) пипетка с 10 %-ным раствором серной кислоты для поглощения из анализируемого газа паров аммиака, образующихся в газе после прохождения через пипетку с аммиачным раствором полухлористой меди;

6) пипетка с 22 %-ным раствором поваренной соли, служащая приёмником для газа при сжигании водорода  $\text{H}_2$ ;

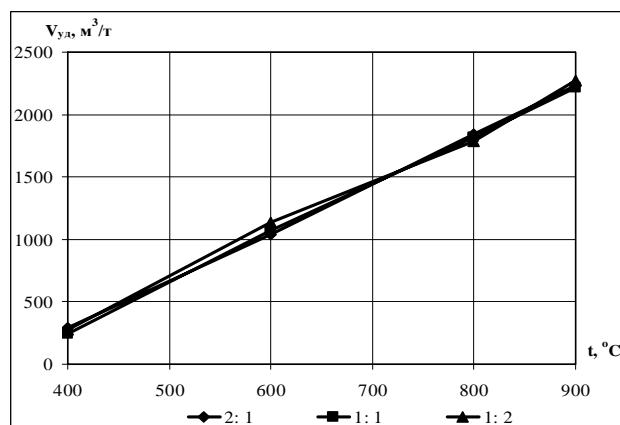
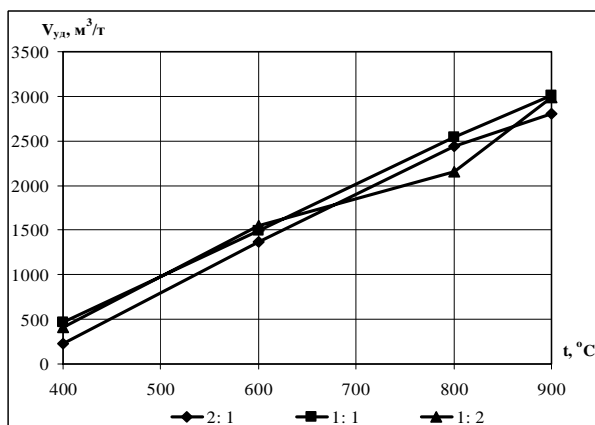
7) пипетка с 33 %-ным раствором едкого калия, служащая приёмником для газа и для поглощения двуокиси углерода при сжигании метана  $\text{CH}_4$ .

Кроме того, в аппарате имеется двойная измерительная бюретка с водяной рубашкой для измерения объёма газа при проведении анализа. Оставшийся газ (азот  $\text{N}_2$ ) замеряют после сжигания метана и водорода в предварительно охлажденной установке.

Таким образом, с применением вышеуказанной установки проводится анализ и определяется количественное содержание следующих газов, входящих в смесь: углекислоты и сероводорода (одновременно)  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ , непредельных углеводородов  $\text{C}_n\text{H}_m$ , кислорода  $\text{O}_2$ , оксида (II) углерода  $\text{CO}$ , водорода  $\text{H}_2$ , метана  $\text{CH}_4$ , азота  $\text{N}_2$  [8]. На основе этих данных делался вывод о качестве газа.

При этом были испытаны комплексные пробы угольного шлама с низко-сортным углем в следующих соотношениях: 2:1, 1:1, 1:2. Эти дополнительные пробы должны были продемонстрировать возможность качественного и количественного повышения продуктов термодеструкции по сравнению с такими же показателями при нагреве проб шлама.

Обобщение результатов выделения газа из комплексных проб позволило получить заключительные аппроксимационные уравнения для каждого состава в отдельности. Графики выхода удельного объема газов приведены на рис. 1.



а)

б)

а) комплексная проба шлам + гумусовый уголь; б) комплексная проба шлам + сапропелевый уголь

Рис. 1 – Результаты ступенчатого коксования комплексных проб углеродного сырья

При обработке данных получено, что:

1) для комплексной пробы шлам + гумусовый уголь справедливы следующие зависимости:

$$- 2:1 \quad V_{\gamma\delta} = 0,5237 t - 182,42; \quad R^2 = 0,996;$$

$$- 1:1 \quad V_{\gamma\delta} = 0,5127 t - 158,33; \quad R^2 = 0,999;$$

$$- 1:2 \quad V_{\gamma\delta} = 0,4839 t - 148,88; \quad R^2 = 0,976.$$

2) для комплексной пробы шлам + гумусовый уголь справедливы следующие зависимости:

$$- 2:1 \quad V_{\gamma\delta} = 0,3896 t - 127,84; \quad R^2 = 0,999;$$

$$- 1:1 \quad V_{\gamma\delta} = 0,3922 t - 131,02; \quad R^2 = 0,999;$$

$$- 1:2 \quad V_{\gamma\delta} = 0,3874 t - 124,60; \quad R^2 = 0,976,$$

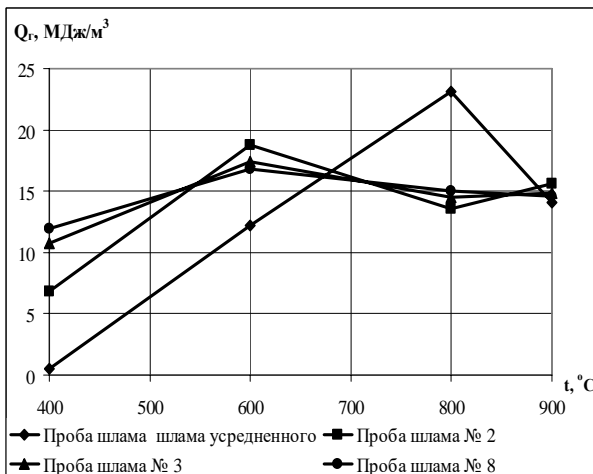
где  $V_{\gamma\delta}$  – удельный выход газа, м<sup>3</sup>/т;  $t$  – температура нагрева, °С;  $R^2$  – коэффициент детерминированности (коэффициент надежности).

В результате проведения лабораторного эксперимента при увеличении температуры по всем пробам получено уменьшение выхода твердого остатка и крайне небольшое увеличение выхода смолы коксования. Так, если гумусовый уголь при температуре 900°С образует до 9% смолы, то шламы – 3%, сапропелевый уголь – 2%. Общей тенденцией для всех проб шламов и углей является десятикратное линейное увеличение выхода объемов газа при росте температуры нагрева в диапазоне 400 – 900°С. Результаты зависимости теплоты сгорания газа от температуры в процессе коксования приведены на

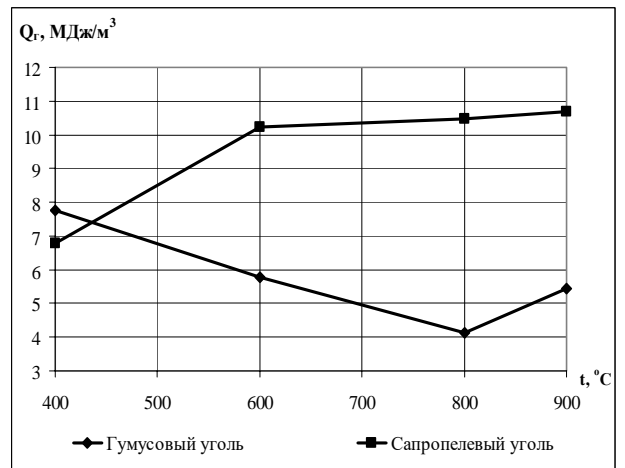
рис.2.

Как видно из рис. 2, изменение теплоты сгорания газа по мере повышения температуры нагрева исходного сырья происходит не так однозначно, как это было с удельными выходами газа. Для всех проб угольного шлама (рис. 2а) отмечается обобщающий полиномиальный закон увеличения теплоты сгорания газа пиролиза с ростом температуры нагрева, описываемый формулой:

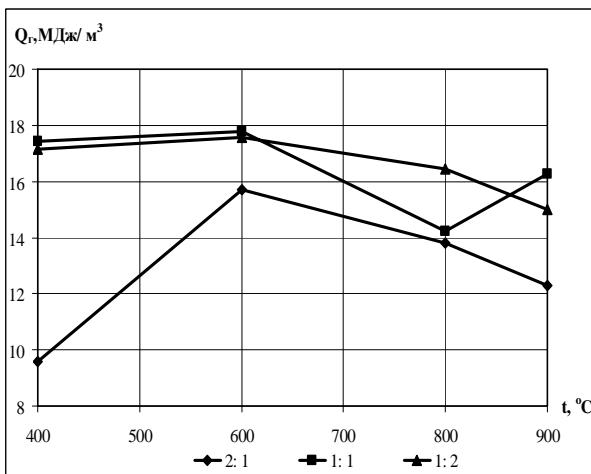
$$Q_2 = - 2 \times 10^{-5} t^2 + 0,034 t - 0,5512, \text{ МДж/м}^3; \quad R^2 = 0,912.$$



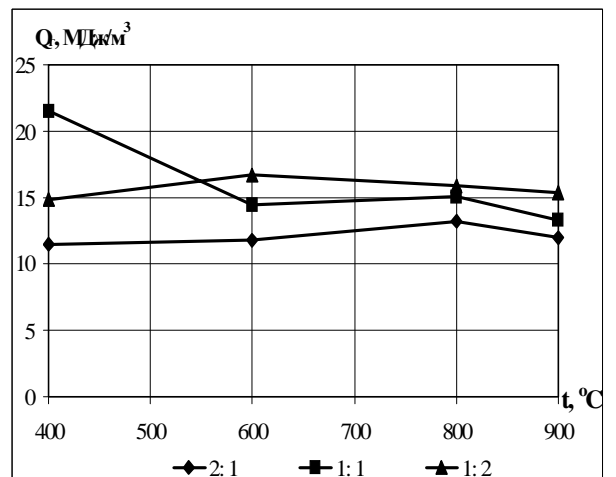
а)



б)



в)



г)

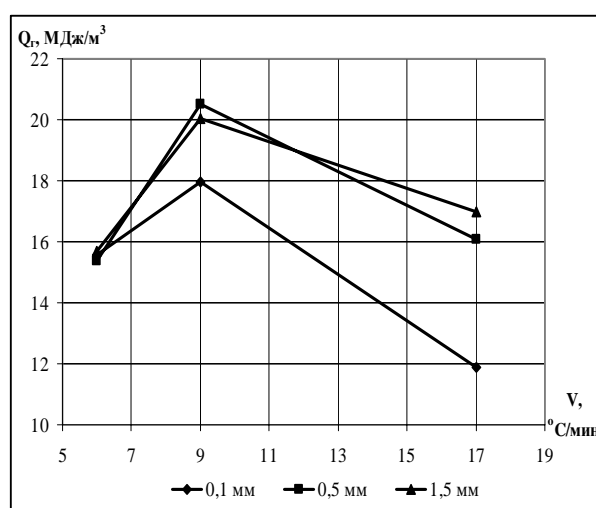
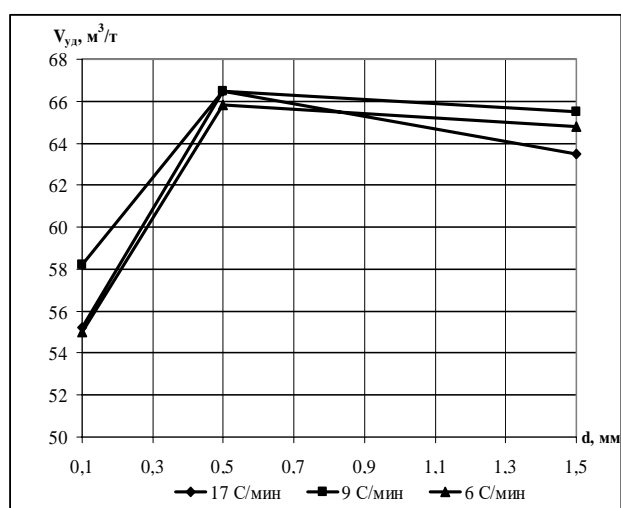
- а) теплота сгорания газа из угольных шламов; б) теплота сгорания газа из углей;  
 в) теплота сгорания газа из комплексной пробы шлам + гумусовый уголь;  
 г) теплота сгорания газа из комплексной пробы шлам + сапропелевый уголь

Рис. 2 – Результаты расчета теплоты сгорания газа, получаемого из углеродного сырья, в зависимости от температуры нагрева

Для сапропелевого угля наблюдается аналогичный закон, но с меньшими значениями теплоты сгорания (рис. 2б). Гумусовый уголь, отличающийся, как отмечалось ранее, высоким содержанием углерода и малой зольностью, выделяет относительно большое количество газа пиролиза, теплота сгорания которого максимальна при 400°С, а затем плавно уменьшается по мере последующего роста температуры нагрева. Отмечен эффект в комплексных пробах шлам + уголь (рис. 2в, г): с присутствием сапропелевого и гумусового углей теплота сгорания газа пиролиза выше, чем у самих углей как минимум в 2 – 2,5 раза и при этом, чем больше доля шлама в комплексных пробах, тем ниже значение  $Q_c$ . Практически для всех этих проб тенденция увеличения теплоты сгорания газа с увеличением температуры не соблюдается.

Помимо этого, в лабораторных условиях осуществлено полукоксование этих же проб при промышленной скорости, равной 9°С/мин, а также еще в двух скоростных режимах с тремя размерами зерен исходного сырья (0,1 мм, 0,5 мм, 1,5 мм). Подобная постановка опыта была создана с целью уточнения влияния условий нагрева на конечный результат реакции терморазложения. В итоге экспериментальных работ выявлено, что:

- проба шлама при разложении выделяет 52 м<sup>3</sup>/т газа с теплотой сгорания 18,8 МДж/м<sup>3</sup>, смолы – 6,6%, твердого остатка – 82,4%;
- проба гумусового угля выделяет 88 м<sup>3</sup>/т газа с теплотой сгорания 20,2 МДж/м<sup>3</sup>, смолы – 9,4%, твердого остатка – 76%;
- проба сапропелевого угля выделяет 74,2 м<sup>3</sup>/т газа с теплотой сгорания 3,4 МДж/м<sup>3</sup>, смолы – 6,2%, твердого остатка – 83,2%.



а)

б)

- а) зависимость удельного выхода газа от размера зерен в различных скоростных режимах;
- б) зависимость теплоты сгорания газа от скорости нагрева сырья при разных размерах зерен

Рис. 3 – Результаты полукоксования углеродного сырья



Как видно, при полукоксовании из проб угольного шлама можно получить в 1,5 раза меньше объемов газа по сравнению с углями, но с высокой теплотой его сгорания, соответствующей теплоте сгорания синтетических газов, получаемых в результате сложнейших процессов газификации. Сравнение результатов высокоскоростного коксования и полукоксования углеродсодержащих сред показывает, что увеличение скорости подъема температуры приводит к возрастанию выходов объемов газа и твердого остатка и снижает выход смол. Опыт по полукоксованию проб с различными диаметрами зерен и скоростями нагрева иллюстрируют результаты, приведенные на рис. 3.

Получены однозначные зависимости удельного объема газа полукоксования в зависимости от размера зерен исследуемого материала, а также теплоты сгорания от скорости нагрева. Последняя показывает оптимальную промышленную скорость полукоксования, равную  $9^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , для выделения газа с самой высокой теплотой сгорания. Максимальные объемы газа образуются от проб с размером зерен 0,5 мм, что позволяет определить рациональные схемы подготовки сырья для дальнейшей термической обработки углепородного сырья.

Результаты эксперимента позволили выявить следующие общие тенденции:

1. Скорость нагрева, конечная температура нагрева и размер зерен существенно влияют на выход, состав и свойства продуктов термической деструкции углей и отходов их обогащения.

2. Увеличение конечной температуры нагрева в диапазоне  $400 - 900^{\circ}\text{C}$  для всех проб углей и шламов приводит к увеличению выхода объемов газа по линейной зависимости.

3. Увеличение конечной температуры нагрева в диапазоне  $400 - 900^{\circ}\text{C}$  приводит к уменьшению выхода твердого остатка во всех пробах, при этом отмечается минимальный выход смол из шлама и сапропелевого угля.

4. В процессе промышленного полукоксования максимальные объемы газов зафиксированы из проб гумусового и сапропелевого угля соответственно, а наименьшие – у шламов, однако теплота сгорания газа полукоксования максимальна для гумусовых углей и шлама, а для сапропелевых – минимальна.

4. С уменьшением размера зерен исходных проб при различных скоростных режимах объемы выделяющегося газа при температуре  $520^{\circ}\text{C}$  уменьшаются, теплота сгорания газа также уменьшается, что связано с изменением состава газа.

5. Увеличение скорости нагрева и увеличение размера зерен в пробе шлама в процессе полукоксования приводит к увеличению выхода смол.

6. С уменьшением размера зерен снижается выход непредельных углеводородов  $\text{C}_n\text{H}_m$  в газе.

7. С изменением размера зерен выход твердого остатка остается практически постоянным.

8. Термическая переработка угольных шламов позволяет получить коксовый газ с показателями, позволяющими его применение в различных метал-

лургических процессах.

Проведенный комплекс лабораторных исследований исходного углепородного сырья, в том числе и отходов углеобогащения, в различных температурных и скоростных режимах позволяет обосновать технологические режимы комплексной энерготехнологической переработки углей и угольных шламов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саранчук В.И. Флотирование углей реагентами из продуктов коксохимии / В.И. Саранчук, И.А. Аровин, Л.Я. Галушко. – Донецк: Східний видавничий дім, Кальміус, 2006. – 192 с.
2. Фоменко Т.Г. Шламы, их улавливание и обезвоживание / Т.Г. Фоменко, И.С. Благов, А.М. Коткин и др. – М.: Недра, 1968. – 203 с.
3. Мнухин А.Г. Породные отвалы – сырье будущего / А.Г. Мнухин // Уголь Украины. – 2009. – №5. – С. 28 – 32.
4. Рубин Ю.М. Технология подготовки и использования отходов флотации в качестве низкосортного топлива / Ю.М. Рубин, Н.Ф. Лях, Л.Ф. Мохов // Уголь. – 1990. – №11. – С. 52 – 55.
5. Приходченко В.Л. Решение проблем экологической безопасности шламоохранилищ углеобогачительных предприятий / Приходченко В.Л., Слащева Е.А., Коваль Н.В., Осенний В.Я., Клюев Э.С. // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. тр. / ПГАСА. – Днепропетровск, 2010. – С. 81 – 85.
6. 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.
7. Клюев Э.С. Изучение процессов горения и термодеструкции твердого топлива / Э.С. Клюев, А.Ф. Булат // XII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і Космос»: Збірник тез. – Дніпропетровськ, 2010. – С. 487.
8. Тайц Е.М. Методы анализа и испытания углей как сырья для промышленного использования / Е.М. Тайц, Н.Г. Титов, Н.В. Шишаков. – М.: Госгортехиздат, 1961. – 316 с.