

8. Надутый В.П. Определение закономерностей опускания жидкости в поровых каналах влажной горной массы, лежащей на сетке / В.П. Надутый, В.И. Елисеев, В.И. Луценко, И.П. Хмеленко // Науковий вісник НГУ. – Днепропетровск, 2009. – № 2 – 71–74 С.

9. Надутый В.П. Модельные исследования истечения жидкости в слое горной массы через дренажные каналы с сеточными выходными отверстиями / В.П. Надутый, Л.Н. Прокопишин, И.П. Хмеленко // Сборник научных трудов НГУ. – Днепропетровск, 2008. – № 31. – С. 191–196.

10. Надутый В.П. Результаты исследований обезвоживания горной массы / В.П. Надутый, Е.С. Лапшин, И.П. Хмеленко // Збагачення корисних копалин: Науч.–техн. зб. НГУ. – Днепропетровск, 2008. – № 35(76).– С. 138–144.

УДК 622.333:620.193

В.Л. Приходченко, канд. техн. наук,
Е.А. Слащева, канд. техн. наук,
В.Я. Осенний, инж.,
Н.В. Коваль, инж.
(ИГТМ НАН Украины)

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ НИЗКОСОРТНЫХ УГЛЕЙ И УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ

В роботі наведені результати лабораторних досліджень методів термічної переробки низькосортного вугілля різних марок і вугільних шламів – високосольних відходів збагачувальних фабрик – для одержання енергоресурсів у виді газового і рідинного палива, теплової енергії, які є кінцевими продуктами термічної деструкції вугілля та вуглепородної сировини

RESULTS OF STUDIES THERMO-DESTRUCTION PROCESSES IN LOW-GRADE COAL AND COAL SLACKS

This work shows lab study results for methods of thermal processing of low-grade coals and coal slacks of different grades, i.e. ash-rich wastes from mining factories. Aim of the study is to get additional energetic resources in the form of gaseous and liquid fuels as a final product of the coal – input destruction

Большинство органических продуктов химического производства и энергоносителей в настоящее время получают из нефти и природного газа, цена которых изменяется в зависимости от конъюнктуры рынка в широких пределах, а запасы не обеспечивают необходимые объемы общего потребления. В связи с возможностью исчерпания данного сырья, и в первую очередь нефти, целью работы ИГТМ НАНУ является получение альтернативных источников энергии из углей, запасов которых хватит Украине при текущих темпах добычи еще на 400-450 лет.

Помимо углей различного марочного состава и свойств в Украине имеются накопленные вокруг обогатительных фабрик большие по вместимости и площади шламохранилища, которые в настоящее время можно считать техногенными месторождениями тех же исходных углей и различных минералов. Основное преимущество их как месторождений – расположение на поверхности в крупных горнопромышленных регионах, а основной недостаток – ухудшение экологической обстановки окружающей среды в связи с активным загрязнени-

ем атмосферного воздуха, поверхностных и подземных вод, а также со снижением земельных ресурсов.

Кроме перечисленного, и в связи с необходимостью реструктуризации предприятий угольной промышленности, а также общим ухудшением горно-геологических условий добычи угля на больших глубинах ИГТМ НАН Украины изучает весьма актуальную проблему использования и переработки низкосортных углей и угольного шлама для получения из них новых необходимых продуктов. При решении данной проблемы можно, создавая новые виды производств, обеспечить появление дополнительных рабочих мест, снизить нагрузки на действующие шахты и кардинально улучшить экологическую обстановку путем реализации безотходных технологий по переработке углепородного сырья. Для этого необходимо решить следующие научные задачи:

- 1) исследовать процессы термодеструкции углей;
- 2) изучить возможности термопереработки угольных шламов в различных температурных и технологических режимах;
- 3) определить оптимальные варианты технологии термопереработки углепородного сырья.

В основе всех первичных процессов термопереработки углей лежат реакции превращения высокомолекулярных соединений углерода, протекающие с разрушением первоначальной структуры органических макромолекул исходного угля и сопровождающиеся разрывом химических связей под действием нагрева и образованием новых продуктов, отличающихся от первоначальных химическим и агрегатным составом. Эти процессы называются термодеструкцией [1].

В результате основных процессов термодеструкции углей, прежде всего, полукоксования и коксования, газификации и гидрогенизации, синтеза Фишера-Тропша получают различные по составам и свойствам газы, жидкие продукты в виде смол, масел или моторных топлив, а также твердый остаток. Все это создает основу для использования углей в качестве основного сырья для новых альтернативных химических продуктов.

При решении первой задачи исследований была рассмотрена кинетическая модель термопревращения исходного угля, в которой продукты переработки разделены по фазовым признакам (твердые, жидкие, газообразные) [2]. Для лабораторного изучения процессов термодеструкции была разработана и создана малогабаритная и малоинерционная установка, которая позволила реализовать основные процессы термодеструкции углей: полукоксование и коксование, газификацию и гидрогенизацию. В качестве исходных углей в лабораторных экспериментах использованы бурые угли Александрийского месторождения, каменные угли марок Ж и К Донбасса, а также гумусовые и сапропелевые угли Ж и Г Львовско-Волынского бассейна [3-4].

Одновременно с нагревом в разных режимах регистрировались термограммы углей с использованием термопары типа НК-005. В частности, при моделировании процессов гидрогенизации в качестве катализатора использовались минералы гематита и серы, которые смешивались с угольным порошком в соотношении: уголь – гематит – сера соответственно 86:11:3.

По достижению давления 0,5 МПа в микрореактор подавался водород под давлением 7 МПа, после чего включалась печь с постепенным нагревом до 450 °С, которая выдерживалась 30 минут, а затем температура постепенно повышалась до 500 °С с одновременным повышением давления до 10 МПа. Анализ результатов опыта сводился к разделению продуктов на жидкую, твердую и газообразную фазу и определению их весовым методом.

Деструкцией в режиме гидрогенизации углей марок К и Ж установлено, что они мало пригодны к переработке этим способом, так как степень конверсии данных углей не превысила 74 %, а жидкая фаза получена крайне вязкой консистенции и в сумме с плохо прореагировавшим твердым остатком составила 68,1 %. На термограммах выделяется температура 110-120 °С, которая соответствует испарению первичной влаги, затем при превышении температуры 500 °С наблюдается второй эндотермический эффект [4, 5]. В этой связи сделан вывод о том, что для полного использования органической массы угля (ОМУ) необходима последующая газификация твердого остатка.

Подобные результаты получены на большей по размерам установке [3], где исследовался бурый уголь разреза «Морозовский» Днепровского бурого угольного бассейна, на которой в режиме гидрогенизации при температуре 475 °С и давлении водорода 3-12 МПа было получено до 30 % гидрогенизата, 20-32 % воды, 11-25 % газа и 30-40 % твердого остатка.

Результаты гидрогенизации проб гумусовых углей марки Ж (шахта №8 «Великомостовская», пласт n_7^h «Сокальский») и низкосортных сапропелевых углей марки Г (шахта №2 «Червоноградская», пласт n_8 «Межириченский») были получены для 2-х вариантов экспериментальных исследований: с добавлением пастообразователя и без него. В табл. 1 приведены усредненные показатели опытных процессов гидрогенизации для углей Львовско-Волынского бассейна (по 10 пробам угля двух марок в каждом варианте) [4].

Таблица 1 – Результаты гидрогенизации углей Львовско-Волынского бассейна

Тип угля	Марка	Выход реакции, % от ОМУ			Условия эксперимента				Пастообразователь, г
		жидкая фаза	газовая фаза	твердый остаток	T, °C	P, МПа	t, час	Масса навески, г	
Гумусовый	Ж	19,1	22,7	58,2	500	4,5	2,2	250	50
Гумусовый	Ж	6,5	16,4	77,1	500	4,5	2,1	250	-
Сапропелевый	Г	26,9	15,7	57,4	500	4,5	2,0	250	50
Сапропелевый	Г	9,4	1,6	89,0	500	4,5	2,0	250	-

Как видно из результатов экспериментов, отсутствие пастообразователя снижает выход жидкой фазы почти в 3 раза от ОМУ, повышая при этом процентное соотношение твердого остатка при одновременном уменьшении газовой фазы. Марочный состав углей, зольность и выход летучих веществ также

напрямую влияют на объемы жидких и газообразных продуктов реакции гидрогенизации.

Следующий цикл исследований был проведен с угольными шламами Червоноградской ЦОФ, сапропелевыми и гумусовыми углями в режимах их полукоксования (до 500-600 °С) и пиролиза (1000 °С). На шламонакопителе Червоноградской ЦОФ были отобраны представительные пробы шлама самой фабрики, пробы углей и проведен их технический анализ по определению зольности, влаги, серы, выхода летучих и теплоты сгорания, а затем при нагревании в стандартных условиях без доступа воздуха для образцов шлама и углей получены и проанализированы составы и объемы продуктов пиролиза [6].

Пиролиз (процесс разложения органических соединений угля при действии высоких температур) осуществлялся в лабораторных условиях по стандартной методике. В зависимости от температур было осуществлено два вида пиролиза в условиях недостатка кислорода:

- низкотемпературный пиролиз в режиме широко освоенного в промышленности полукоксования – с температурой нагрева до 520-550 °С - способствует в общем случае максимальному выходу смол и твердого остатка с минимальным выходом газа полукоксования с высокой теплотой сгорания;

- высокотемпературный пиролиз – с температурой до 1000 °С - способствует уменьшению выхода твердых и жидких продуктов с увеличением выхода объемов газа до 10 раз по сравнению с предыдущим вариантом, но уменьшением его теплоты сгорания. Результаты лабораторных исследований приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2 – Результаты технического анализа исходного сырья

Название исходного сырья	$W, \%$	$V^a, \%$	$A^a, \%$	$S, \%$	$Q_b^2, \text{кДж/кг}$	$Q_n^p, \text{кДж/кг}$
Гумусовый уголь	2,24	33,06	1,37	0,5	28935,8	26511,2
Сапропелевый уголь	1,75	23,43	56,73	0,33	30971,1	12231,9
Шлам (усредненная проба)	1,2	21,84	44,1	2,8	25192,2	13044,0

Основные обозначения: W - содержание влаги в рабочем топливе; V^a - выход летучих веществ по отношению к массе аналитической пробы; A^a - зольность в аналитической пробе; S - общее содержание серы в пробе; Q_b² - теплота сгорания условно горючей массы в калориметрической бомбе; Q_n^p - низшая теплота сгорания топлива.

Как видно из табл. 2, сапропелевый уголь и шлам полностью относятся к высокозольным продуктам, однако они пригодны для дальнейшей переработки, о чем свидетельствуют определенные в опыте величины теплоты сгорания. Предварительный эксперимент по исследованию состава шламов позволяет утверждать, что в пробах из шламохранилища Червоноградской ЦОФ органического углерода присутствует от 22,8 % до 61,35 % (по данным 1994 г.) и от 48,1% до 69,8% (по данным 2008 г.). Причем данные 2008 г. по углероду заметно выше, что связано с проводимыми работами по осушению шламонакопите-

ля. Среднестатистический состав углерода максимален в шламе крупностью менее 0,5 мм, который представлен следующими марками углей: Г – 2,2 %, А – 1 %, ОС – 9,4 %, Ж – 17,8 %, К – 9,8 %. Как видно из результатов табл. 2, именно гумусовый уголь марки Ж с минимальной зольностью и максимальным выходом летучих веществ позволяет получить максимальную величину теплоты сгорания рабочего топлива, которая почти в два раза выше, чем у сапропелевого угля с максимальной зольностью.

В состав золы шламов по результатам исследований входят следующие соединения: SiO_2 – 47%, $Al_2O_3 + TiO_2$ – 26,48%, Fe_2O_3 – 10,8%, SO_3 – 2,78%, CaO – 3,8%, MgO – 1,46%, $K_2O + NaO$ – 7,68%. Лабораторное изучение эффектов термодеструкции шламов и углей проводилось на первом этапе в режиме полукоксования, как наиболее широко применяемом в промышленных условиях. В итоге эксперимента за 80 минут увеличения температуры до конечного ее значения $t=520^\circ C$ из 100 г пробы шлама было получено: 5200 мл газа; 6,65 г смолы и 82,4 г твердого остатка. Были проанализированы основные продукты реакции полукоксования – газ и твердый остаток. Установлено, что теплота сгорания газа достигает 16500 кДж/м^3 , а твердый остаток характеризуется зольностью $A=55,6\%$ и выходом летучих веществ $V^{daf}=16,2\%$, низшая теплота сгорания рабочего топлива после полукоксования снизилась до значения $Q_n^p=7129,7 \text{ Дж/кг}$.

Следующим этапом лабораторных исследований был высокоскоростной ступенчатый пиролиз с выделением основных температурных значений: $400^\circ C$, $600^\circ C$, $800^\circ C$ и $900^\circ C$, который показал динамику разложения вещества углей и шлама с последующим анализом основных продуктов термодеструкции (табл. 3)

Таблица 3 – Выход и состав продуктов термодеструкции исходного сырья

Проба	Интервал температур., $^\circ C$	Выход и состав продуктов термодеструкции										Теплота сгорания газа Q_n^p , $\frac{\text{кДж}}{\text{м}^3}$	
		Твердый остаток		Смола		Газ							
		Уд. вы-ход, %	Уд. вы-ход, %	Уд. вы-ход, мл/г	Общ. вы-ход, мл	Состав, %							
				CO_2	$C_n H_m$	O_2	CO	H_2	CH_4	N_2			
Гумусовый уголь	0-400	90	0,05	31,5	315	0,9	1,0	12,0	1,4	6	17,7	61,0	7191,6
	0-600	87	8	183,0	1830	1,0	3,4	65,4	2,4	11,4	6,2	10,1	3766,3
	0-800	83	9	312,5	3125	0,9	1,3	70,7	1,2	15,8	4,2	5,9	3369,0
	0-900	82,5	9	315,5	3125	0,9	2,5	57,1	3,3	23	3,0	10,2	3982,4
Сапропелевый уголь	0-400	94	-	37,3	373	4,4	1,2	13,2	19,7	11,7	6,5	43,3	6112,6
	0-600	81	2	120,3	1203	24,8	4,7	3,6	12,0	18,9	10,9	25,1	7490,3
	0-800	75	2	189,5	1895	18,5	2,3	2,8	23,6	32,8	7,2	12,8	9139,4
	0-900	68	2	220,1	2201	17,5	2,9	2,0	22,0	33,5	7,2	14,9	9010,9
Шлам, усредненная проба	0-400	90,5	-	17,5	175	0	0	16,4	1,7	0	0,9	81,0	540,4
	0-600	80,6	2,0	96,0	960	4,9	4,1	6,4	4,7	1,9	25,1	52,9	9831,0
	0-800	79	2,0	174,0	1740	6,3	2,7	1,0	14	6,9	53,1	16,0	21626,2
	0-900	77	3,0	210,0	2100	7,3	2,6	0,6	17,9	48,5	14	9,1	12552,7

В итоге по всем пробам углей и шлама с повышением температуры наблюдается уменьшение выхода твердого остатка и увеличение выхода объемов газа, состав которого изменяется, в результате чего меняется и его теплота сгорания. При повышении температуры нагрева гумусового угля теплота сгорания образующегося газа снижается почти в 2 раза, газа из сапропелевого угля – увеличивается в 1,5 раза, а из шлама растет более чем в 20 раз и превышает подобные величины по газу из углей. При этом максимум выделения газа из шлама приходится на температуру $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($Q_n=21626,2\text{ кДж/м}^3$). Проведенный эксперимент подтверждает эффективность способов термопереработки углей и угольных шламов для получения газов различной калорийности, так как при низкотемпературном пиролизе с температурой ($\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) достигается невысокий выход пиролизного газа с относительно высокой теплотой сгорания, а при высокотемпературном пиролизе ($\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) выход жидких продуктов и твердого остатка минимален, а выход пиролизных газов с невысокой теплотой сгорания максимален.

В результате сравнения пиролиза шламов и некондиционного угля в режиме температур от $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ шламы, имея средние показатели по удельному выходу твердого остатка, обладают лучшими результатами по теплоте сгорания получаемого газа и по его составу. Сопоставление результатов скоростного высокотемпературного пиролиза проб шламов и углей наглядно свидетельствует, что разложение органической основы шламов дает показатели теплоты сгорания синтез-газа при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в 6 раз превышающие теплоту сгорания газа при разложении гумусового угля и в 2,3 раза – сапропелевого угля. Подобная величина теплоты сгорания достижима в условиях сложных процессов газификации при достаточно высоких давлениях газовых реагентов.

В результате лабораторных исследований по термопереработке угольных шламов доказана возможность получения из них больших объемов синтез-газа, свойства и объемы которого зависят от метода переработки и его технологических особенностей. Кроме того, следует отметить тот факт, что шламы уже добыты и находятся в шламоотстойниках, занимающих значительные территории и ухудшающие экологическую обстановку.

Поскольку в результате разложения шлама кроме газа также образуется большая масса твердого остатка, следует рассматривать вопросы его последующего применения в строительной отрасли в качестве компонента в бетонах, цементах и др.

Выводы.

1. Решение проблемы переработки шламов и низкосортных углей Украины возможно на основе анализа исходного сырья, обоснования для каждого конкретного случая оптимального технологического варианта термопереработки с учетом мирового опыта, создания пилотных проектов для промышленного производства новых энергетических продуктов с целью обеспечения энергетической безопасности, снижения загрязнения окружающей среды отходами углеобогащения и решения социальных проблем регионов.

2. Поскольку для гидрогенизации угля необходим водород в большом количестве, который является дорогостоящим и энергозатратным сырьем, то ее следует осуществлять по самым рациональным вариантам, то есть для наиболее подходящих углей или шламов, как это осуществляется для получения кокса.

3. Использование высокозольных шламов возможно, прежде всего, для осуществления местного теплоснабжения с параллельным использованием твердых остатков для дорожного строительства или получения стройматериалов. При этом необходимы дополнительные меры по изменению их состава и сепарация, так как повышенное содержание воды приводит к увеличению энергозатрат, а повышенное содержание глинистых фракций – к разбуханию конечного продукта, что и происходит при засыпке дорог продуктами перегоревших терриконов.

4. Газы, получаемые в результате пиролиза, без дополнительной очистки опасны по своему составу для применения в быту, однако могут быть использованы в теплоэнергетике, а также для обжига стройматериалов, производства цемента или других целей, например, гидрогенизации или пиролиза, поэтому проработка проблем рециркуляции, вторичного использования и разработки эффективных методов окончательной переработки продуктов пиролиза должна быть комплексной и строго привязанной к условиям региона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глущенко, И.М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых: Учебн. пособие для ВУЗов [Текст] / И.М. Глущенко. – К: Вища школа, 1980. – 256 с.

2. Кинетические модели процессов термической и гидрогенизационной переработки углей [Текст] / А.М. Гюльмалиев, Л.Г. Абакумова, Т.Г. Гладун, Г.С. Головин // ХТТ. – 1996. - №2. – С. 73-79.

3. Зорин, А.Н. Получение жидкого топлива из бурого угля [Текст] / А.Н. Зорин, О.В. Колоколов, П.Ф. Ланкевич // Уголь Украины. – 1996. – № 5. – С. 9-10.

4. Приходченко, В.Л. Лабораторное изучение процессов термодеструкции углей Украины [Текст] / В.Л. Приходченко, С.А. Курносов, Н.В. Коваль // Геотехническая механика: межвед. сб. науч. тр. – Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2006. – № 64. – С. 78-84.

5. Оценка возможности переработки углей Украины в синтетическое жидкое топливо [Текст] / А.Т. Курносов, С.А. Курносов, В.Л. Приходченко, Н.В. Коваль // Геотехническая механика: межвед. сб. науч. тр. – Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2006. – № 67. – С. 210-216.

6. Приходченко, В.Л. Проблемы термопереработки углей и угольных шламов Украины [Текст] / В.Л. Приходченко, В.Я. Осенний, Н.В. Коваль // Деформ. и разруш. матер. с дефектами и динам. явления в горных породах и выработках: Матер. XIX Межд. науч. школы, Алушта 21-28 сент. 2009 г. – Симферополь: Таврич. нац. ун-т, 2009. – С. 274-277.