

7. Отработка и контроль состояния горного массива под водоносными горизонтами/Сб. науч. трудов ГНИГРИ, Кривой Рог.-1988, - С.98-101.

8. Волощенко, В.П. Геомеханические основы разработки мощных железорудных месторождений системами с закладкой : Дис. ...докт. техн. наук. 05.15.02/Волощенко Владимир Петрович. - ДГИ, Днепропетровск, 1985.-314 с.

9. Типовая технологическая инструкция производства закладочных работ на горнорудных предприятиях Украины.-ГП «НИГРИ»,Кривой Рог, 2010. - 62 с.

10. Усатый, В.Ю. Обоснование параметров камер сложной формы второй очереди отработки запасов систем разработки с твердеющей закладкой : Дис. канд. техн. наук: 05.15.02/Усатый Владимир Юрьевич. - НГУ, Днепропетровск , 2011.-145 с.

УДК 665.7.032.56

К.К. Подоляк, асп.

(ИГТМ им. Н.С. Полякова НАН Украины)

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ

В роботі розглянуті дослідження по гідрогенізації вугілля. Приведені можливі методи удосконалення та покращення процесу зрідження вугілля для збільшення виходу синтетичного рідкого палива.

ABOUT THE OPPORTUNITY FOR IMPROVING THE PROCESS OF COAL HYDROGENATION

In this work the study on the hydrogenation of coal. Present possible methods of improving and improving coal liquefaction process for increasing the yield of synthetic liquid fuels.

В современном мире нефть и природный газ занимает одну из ключевых позиций в топливно-энергетическом комплексе многих стран. Однако оценка известных мировых залежей нефти и газа свидетельствует о том, что их запасы уже практически исчерпаны. Использование угля в промышленности и энергетике считается альтернативным выходом из сложившейся ситуации.

Значительное снижение экологического ущерба от применения угля в промышленности и энергетике можно достигнуть, используя синтетические топлива, полученные путем химической переработки угля. Это может быть как синтетические газообразные, так и жидкие топлива. Выбросы вредных веществ от использования такого топлива значительно ниже, чем в случае применения просто угля.

В настоящее время во многих странах мира (США, Германия, Япония, КНР, Пакистан, Индия, Индонезия, Австралия и др.) проводятся научно-исследовательские и опытно-промышленные работы, направленные на совершенствование и улучшение показателей отдельных стадий разрабатываемых процессов гидрогенизационной переработки угля и продуктов ожижения с целью повышения эффективности метода. Так, например, в Китае 2008 году начал функционировать промышленный завод (SH-1) по гидрогенизации углей в моторные топлива. Завод использует 1,6 млн. тонн угля в год, чтоб производить 591900 тонн дизельного топлива и 174500 тонн бензина.

Принципиальное различие в химическом составе угля и нефти заключается в

разном соотношении водород/углерод (составляет около 0,7 для углей и порядка 1,2 для нефти). Присоединяя к углю дополнительное количество водорода, можно получить "синтетическую нефть" [1].

Синтетические жидкие топлива получают из углей в процессе растворения их органической части в технических растворителях с донорно-водородными свойствами в сочетании с термохимическими и каталитическими воздействиями [2]. Скорость протекания процесса ожижения и глубина растворения угля в органических растворителях зависит от многих факторов. В основном это скорость проникновения растворителя в поры угля, температура, давление и время реакции, а также состав и структурные особенности угля.

Оптимальные выход и составы продуктов гидрогенизации могут быть получены только в результате тщательного подбора условий проведения процесса ожижения.

С точки зрения экономики для снижения стоимости оборудования время конверсии должно быть минимальным. Температура процесса также не должна быть слишком высокой, во избежание увеличения стоимости конструкционных материалов и продуктов гидрогенизации. Увеличение подачи водорода до определённого предела оказывает положительное воздействие, поскольку оно способствует возрастанию скорости конверсии и позволяет снизить объем используемого оборудования. С другой стороны, с ростом давления стоимость оборудования возрастает, поскольку должна повышаться его надёжность.

В процессе гидрогенизации угля водород занимает одну из ключевых позиций. Он необходим для превращения угля в растворимую форму и предотвращения рекомбинации свободных радикалов, которые образуются при расщеплении слабых связей в угольной структуре. Водород может поступать из трех различных источников: растворителя, газовой фазы и самого угля. Наиболее эффективными донорами водорода являются гидроароматические соединения растворителя. Но если концентрация этих соединений лимитирована, то доминирующим источником водорода становится газообразный водород или сам уголь.

Наиболее распространенная технология гидрогенизации углей состоит из нескольких стадий. Первой является деструктивное растворение угля в органических растворителях. Собственно гидрогенизация диспергированных веществ угля в растворителе является второй стадией процесса, при этом образуется так называемая широкая фракция, состоящая из соединений меньшей молекулярной массы и с большим содержанием водорода. Третьей стадией процесса является гидролитическое расщепление углеводородов широкой фракции в бензин и тяжелые продукты. В качестве активного катализатора применяют смесь солей молибдена (0,2 %) и железа (0,5-1 %), наносимых на уголь из раствора или в сухом виде в процессе измельчения угля. Донором водорода служат дистиллятные фракции продуктов ожижения угля с температурой кипения 300-400°C после насыщения их водородом до 1,0-1,5 % при 10 МПа. Процесс гидрогенизации осуществляется при сравнительно небольшом давлении 10 МПа и температуре 425°C, которая может изменяться в зависимости от свойств исходных углей [3].

Жидкие продукты после выделения нерастворимого остатка подвергаются

дистилляции, гидроочистке с получением нескольких фракций. Фракция с температурой кипения до 180°C представляет собой компонент автомобильного бензина марки А-72 (выход на уголь ~ 18 %). Для повышения октанового числа эту фракцию подвергают каталитическому риформингу. Фракция, выкипающая в пределах 180-300°C (выход на уголь ~ 34 %), по своим показателям соответствует дизельному топливу. Из нее может быть получено реактивное топливо с более узкими пределами кипения (160-260°C). Фракцию с температурой кипения 300-400°C применяют как компонент пастообразователя – донор водорода [3].

Для ожижения наиболее целесообразно использовать угли, содержащие [4, 5]:

- 65-85% углерода;
- более 5% водорода;
- не более 12% влажности;
- с выходом летучих на органическую массу более 30%;
- зольность не должна превышать 5,5% для каменных углей и 10% для бурых углей.

Установлено, что легкость переработки в условиях гидрогенизации снижается в ряду: торф → молодые бурые угли → старые бурые угли → каменные угли → антрацит. Эта закономерность объясняется тем, что ароматические и полиароматические структуры являются более стабильными при гидрогенизации, чем олефины, алканы, S-, O-, N-производные. Если принять во внимание структуру сапропелевых и гумусовых углей, становится ясным, что первые превращаются в продукты ожижения гораздо легче [5].

Оценить эффективность всего процесса гидрогенизации возможно с помощью данных о глубине превращения органической массы угля в продукты ожижения. Расчёт глубины превращения органической массы угля осуществляется по такой формуле:

$$G_{II} = 100 \left[1 - \frac{A_{ИСХ.}^C (100 - A_{ТВ.ОСТ.}^C)}{A_{ТВ.ОСТ.}^C (100 - A_{ИСХ.}^C)} \right], \% \quad (1)$$

где $A_{ИСХ.}^C$ - зольность исходного сухого угля, %; $A_{ТВ.ОСТ.}^C$ - зольность сухого твердого остатка после гидрогенизации, %.

Графическая зависимость степени ожижения углей от отношения Н/С, установлена еще в 1930 году И.Б. Рапопортом, не потеряла своего значения и в наше время. Атомы углерода и водорода могут входить в состав многочисленных и разнообразных структурных групп, поэтому угли могут обладать различной склонностью к ожижению, несмотря на близкие значения Н/С.

Выход жидких продуктов гидрогенизации зависит от стадии химической зрелости углей, определяемой отношением Н/С (рис.1). Все горючие ископаемые по способности их в процессе гидрогенизации давать жидкие продукты подразделены на пять групп: V – 100Н/С=12 (нефть); IV – 100Н/С=9-12 (липтобиолиты, бог-

хеды); III – $100H/C=6,5-9$ (бурые и каменные угли с выходом летучих продуктов на сухую беззольную массу от 37% и выше); II – $100H/C=5,4-6,5$ (каменные угли с выходом летучих веществ от 18 до 37%); I – $100H/C=5,4$ (тощие каменные угли с выходом летучих менее 18%) [3].

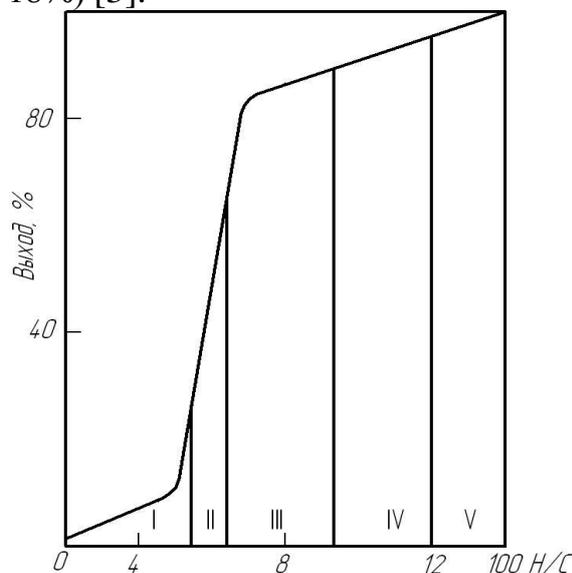


Рис. 1 – Изменение выхода жидких продуктов гидрогенизации (на органическую массу) от соотношения H/C

С помощью механического воздействия на уголь можно увеличить количество извлекаемых веществ. Существуют различные методы механического воздействия: одностороннее давление, сжатие, растяжение, дробление, измельчение в шаровой мельнице, вибропомол, диспергация в дезинтеграторе и т.д. Однако, в случае угля, значительный эффект дает измельчение в вибрационной мельнице и в дезинтеграторе. Так при механическом воздействии на уголь, органическая составляющая которого представляет высокомолекулярное образование, происходит изменение межатомных и межмолекулярных расстояний. Это приводит к ослабеванию внутри- и межмолекулярных связей, что ускоряет различные химические реакции.

Органическая масса угля имеет очень сложное строение, вследствие чего из него получают множество химических соединений. Так, к примеру, при гидрогенизации каменного угля получают преимущественно авиационный бензин и моторные топлива для форсированных двигателей, т. е. образуются главным образом ароматические углеводороды.

Гидрируемый уголь содержит, кроме ароматических углеводородов, кислородные, азотистые и сернистые соединения. Их на соответствующих ступенях гидрогенизации (жидкая фаза, газовая фаза) частично или полностью гидрируют до H_2S , NH_3 и H_2O . Эти вещества, а также образующиеся оксиды углерода, являются побочными продуктами гидрогенизации [6].

Сероводород экстрагируют из отходящих газов гидрогенизации селективными растворителями (например, алкацидом или раствором соды). После механической очистки его перерабатывают в свободную серу или серную кислоту. При гидрогенизации угля в бензин сера удаляется (если она не связана с остаточным

углем).

Диоксид углерода тоже не выделяют, а оксид углерода выделяют и (преимущественно вместе с метано-водородной фракцией) направляют для производства водорода или (в смеси с продувочным водородом) используют как топливный газ [7].

Из вышеперечисленного можно сделать вывод, что гидрогенизация угля является перспективным методом получения синтетического топлива. Но из-за дороговизны и технологической сложности процессов, при которых осуществляется ожижение угля, а именно большие температура и давление, синтетическое топливо не является конкурентным по сравнению с топливом, полученным из нефти и газа. Вот почему очень важна оптимизация процесса гидрогенизации угля.

Альтернативный метод получения синтетического топлива – это низкотемпературная гидрогенизация угля при атмосферном давлении. Такой метод более безопасный, но скорость протекания реакции занимает больше времени. Увеличение скорости протекания реакции возможно при оказании на уголь вибрационного воздействия. Опираясь на данные полученные сотрудниками ИГТМ НАН Украины по вибрационным устройствам и способам ожижения угля в органических растворителях, можно вывести оптимальные характеристики процесса ожижения угля. Также широкие исследования по экстракции угля при атмосферном давлении с различными растворителями провел М.И. Кузнецов [8]. Результаты его исследования приведены в таблице 1. Имея сведения о составе и структурных особенностях угля, при правильно подобранном растворителе, частоте и амплитуде вибрационных воздействий на уголь, достигается максимальный выход экстракта, при минимальных энергетических и временных затратах.

Таблица 1 – Результаты экстракции каменного угля без давления (по М.И. Кузнецову)

Растворитель	Температура, °С	Количество экстракта, в %
Технический нафталин	228	54,4
Технический тетралин	204	14,4
Технический антрацен	306	61,4
Фенол	181	32,8
Крезол	176	28,2
Анилин	182	34,2
Технический хинолин	238	54,9
Фенол + тетралин (1:1)	182	34,2
Тетралин + нафталин (1:1)	184	37,6
Нафталин + фенол (1:1)	184	37,6
Нафталин + хинолин (1:1)	220-240	54,0
Хинолин + фенол (1:1)	194	61,0

Существует большое разнообразие способов гидрогенизации угля. Все они направлены на усовершенствование и оптимизацию данного процесса. Но до сих пор синтетические жидкие топлива не являются конкурентоспособными из-за своей дороговизны. Одним из методов снижения стоимости производства синтетических углеводородов может стать процесс низкотемпературной гидрогенизации угля при атмосферном давлении. В таком процессе стоимость продуктов ожижения уменьшается за счет отсутствия сложных технологии и дорогого оборудования, которое используется при гидрогенизации с высоким давлением и температурой. Но при такой технологии значительно увеличивается время протекания реакции. Проанализировав возможные методы повышения скорости протекания реакции, можно сделать вывод, что наиболее приемлемым является метод вибрационного воздействия на процесс ожижения угля. Применение такой технологии в процессе гидрогенизации угля является перспективным направлением в научно-исследовательской деятельности и позволит снизить энергозатраты, а также повысить эффективность процесса ожижения угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые подходы в химической переработке ископаемых углей / Б.Н. Кузнецов // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №6. – С. 50 – 57.
2. Интенсификация растворимости углей в органических растворителях / С.И. Баранов, Н.К. Неронин, Г.В. Самойленко // Изменение свойств угля при химических и физических воздействиях: сб. науч. трудов / Институт физико-органической химии и углехимии. – Киев, 1984. – С. 102 – 110 .
3. Глущенко, И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых / И.М. Глущенко. – М.: Металлургия, 1990. – 296 с.
4. Ерёмин, И.В. Химия твердого топлива / И.В. Ерёмин, М.Н. Жарова, Г.Б. Скрипченко. – М.: Химия, 1978. – 322 с.
5. Печуро, Н.С. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа / Н.С. Печуро, В.Д. Капкин, О.Ю. Песин. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
6. Липович, В.Г. Химия и переработка угля / В.Г. Липович, Г.А. Калабин, И.В. Калечиц. – М.: Химия, 1988. – 336 с.
7. Калечиц, И.В. Химические вещества из угля / И.В. Калечиц. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
8. Юркевич, Я. Углехимия / Я. Юркевич, С. Росинский. – М.: Металлургия, 1973. – 360 с.

Ю.Е. Поляков, инж. I кат.
Р.Н. Наривский, мл.науч.сотр.,
В.Е. Антончик, гл. констр.,
Ю.С. Опрышко, гл. технол.,
(ИГТМ им. Н.С. Полякова НАН Украины)
И.Ф. Чугунков, асп.
(ПАО «Краснодонуголь»)

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИДРООБРАБОТКИ КРАЕВОЙ ЧАСТИ ВЫБРОСООПАСНОГО УГОЛЬНОГО ПЛАСТА k_2^H В УСЛОВИЯХ

СП «ШАХТОУПРАВЛЕНИЕ «МОЛОДОГВАРДЕЙСКОЕ»

Наведені результати оцінки ефективності гідрообробки крайової частини викидонебезпечного вугільного пласта пласту k_2^H гор. 617 м у вибоях 34-го східного та 33-го Орловського конвеєрного ходка.

PERFORMANCE ESTIMATION OF HYDROPROCESSING ON OUTBURST REGIONAL PART OF COAL LAYER k_2^H IN CONDITIONS JV «MINE MANAGEMENT DEPARTMENT MOLODOGVARDEJSKY»

The research results of gasdynamic state of regional part of outburst coal layer k_2^H level 617 and performance estimation of hydroimpulsive influence in front of 34 east and 33 west Orlovsky conveyor cundy are presented in a following article

Наиболее надежным способом контроля и оценки эффективности мероприятий по предотвращению газодинамических явлений в забоях подготовительных выработок является определение величины зоны разгрузки призабойной части пласта по динамике начальной скорости газовыделения [1]. Для проведения горно-экспериментальных работ по гидроимпульсному воздействию и исследованию газодинамического состояния угольного пласта k_2^H горизонта 617 м в условиях СП «Шахтоуправление «Молодогвардейское» были определены забои 34-го и 33-го восточных Орловских конвейерных ходков, оконтуривающих 34-ю восточную орловскую лаву.

При проведении горно-экспериментальных работ предусматривалось решение следующих основных задач:

- исследование гидродинамических характеристик генератора упругих колебаний ГК-2,5: давление жидкости на входе генератора и расход жидкости;
- контроль и оценка эффективности гидроимпульсного воздействия по отношению к нормативному способу гидрорыхления угольных пластов;
- исследование газодинамического состояния крайовой части угольного пласта k_2^H гор. 617 м в забое подготовительной выработки.

Горно-экспериментальные работы по гидрорыхлению пласта k_2^H были проведены в забое 33-го восточного Орловского конвейерного ходка с отметки проведения выработки ПК 72+8,0 м до отметки ПК78+6,0 м. Исследования проводились в два этапа. На первом этапе определялись параметры гидрорыхления пласта по нормативной методике при статическом режиме нагнета-