

**УСТАНОВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА  
ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ИЗ  
НЕКОНДИЦИОННОГО УГОЛЬНОГО СЫРЬЯ**

В роботі описано основні хімічні процеси, що проходять при термічній конверсії твердого палива. Наведено методику розрахунку виходу продуктів термічної деструкції з низькосортного вугілля та відходів вуглезбагачення.

**THE ESTABLISHMENT OF CHEMICAL MECHANISM OF  
THERMAL CONVERSION PRODUCTS' FORMATION OF NON-  
STANDARD COAL MATERIAL**

In this article the main chemical processes of thermal degradation of solid fuel were described. The calculation procedure of yield of thermal conversion products of low-grade coal and coal slime was given.

Основные технологические процессы переработки углей связаны с тепловым воздействием, сопровождающимся различными термохимическими превращениями с разрушением первоначальной структуры угольного вещества, разрывом химических связей при нагреве и образованием продуктов реакции с новым строением, свойствами и атомным составом [1]. Наряду с этим возникает необходимость в совершенствовании уже известных способов его переработки и разработке новых экологически чистых геотехнологий, которые осуществлялись бы путём комбинированной термической обработки угля с одновременным получением твердого остатка и производством электрической или тепловой энергии.

При этом учёными рассматривается возможность использования в таких технологиях низкосортного угля, а также углепромышленных отходов различного происхождения и состава [2,3]. Такое сырьё отличается низкой теплотворной способностью, повышенной влажностью, зольностью, сернистостью и солённостью, вследствие чего не имеет большого спроса на топливном рынке. Однако по прогнозным оценкам запасы в Украине низкосортных углей составляет 22,2 млрд. т, из них 12% относят к бурым углям, а 88% – к каменным углям низкой степени метаморфизма. По данным института УкрНИИУглеобогащение на обогатительных фабриках Украины в отстойниках и илонакопителях находится до 170 млн. т мелкодисперсных и высокозольных шламовых продуктов, которые занимают площадь около 1800 га.

Таким образом, в сложившейся ситуации актуальной научной задачей является исследование явлений, протекающих при термическом воздействии на некондиционное угольное сырьё и установление физико-химических механизмов образования продуктов термической деструкции для получения ценного технологического газа, что и послужило целью данной работы.

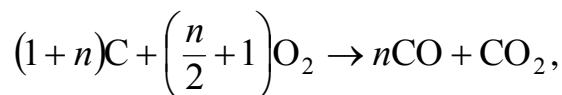
Принято, что протекание химических процессов термической деструкции органических соединений некондиционного топлива подчиняется известным

законам химической термодинамики и кинетики [4]. Установлено, что этот процесс представляет собой сложный комплекс физических и химических превращений, происходящий как в прилегающем слое, так и на внешней поверхности частиц, а также внутри их пористого объема. Экспериментально доказано, что при постепенном нагреве связи в угольном веществе разрываются последовательно, начиная с наиболее слабых. Типичный порядок выхода летучих во времени такой: сначала происходит выделение слабосорбированных газов, затем появляются пары воды и углекислоты, далее – метан, угарный газ, алифатические углеводороды, смолы и водород. А в случае, если эти продукты реакции будут находиться в контакте с углеродной поверхностью, то могут протекать одновременно несколько последовательных или параллельных реакций, выделить из которых какую-либо является чрезвычайно сложной задачей.

Изучение горения некондиционного топлива в терморекторе показало, что основными газами, реагирующими с углеродом топлива, является кислород  $O_2$ , углекислота  $CO_2$  и водяной пар  $H_2O$ . При этом полагали, что первоначально гетерогенный процесс окисления приводит к протеканию газификационного процесса по следующим реакциям:



Экспериментально установлено, что  $CO_2$  и  $CO$  образуются одновременно, а их соотношение зависит от термического режима процесса, и брутто-реакцию представляют в виде



где  $n$  – величина, характеризующая полноту выгорания углерода до  $CO_2$ ; если  $n = 0$ , то единственным продуктом реакции является  $CO_2$ , если  $n \gg 1$  – образуется  $CO$ .

При повышении температуры и понижении давления отношение  $CO/CO_2$  увеличивается, а его величину можно найти по уравнению С. Аррениуса:

$$n = CO / CO_2 = A \exp(-E / RT),$$

где  $A$  – экспериментальная константа;  $E$  – энергия активации, Дж/моль;  $R = 8,31$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура, К.

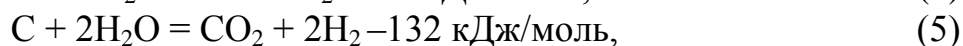
Для предварительной оценки можно пользоваться многочисленными эмпирическими выражениями вида [5]

$$n = 2,511 \cdot 10^3 \exp(-51550 / RT),$$

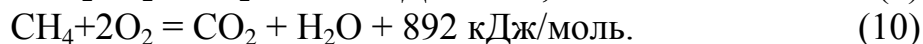
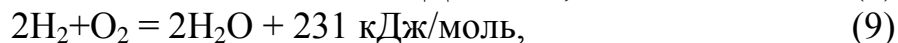
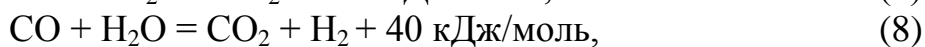
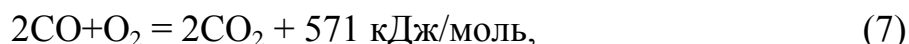
$$n = 2,766 \cdot 10^3 \exp(-52685 / RT).$$

Расчетным путем установлено, что при температуре до 500 К соотношение  $\text{CO}:\text{CO}_2$  равно 0, а при 800 К – приближается к единице. Считается, что реакция кислорода с углеродным веществом проходит не на всей поверхности, а лишь на определенных участках – активных центрах, наличие которых обусловлено углеродными дислокациями, неорганическими примесями, кислородными или водородными функциональными группами [6].

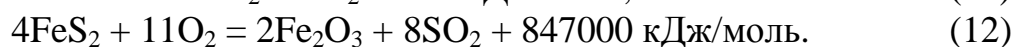
Опытами установлено, что, кроме реакций (1) и (2), на внешней поверхности углерода и внутри пор при высокотемпературном горении протекают следующие основные реакции:



В условиях встречной диффузии продуктов горения от поверхности углерода в поток окислителя, диффундирующего навстречу им из окружающего объема, неизбежно взаимодействие вблизи углеродной поверхности по реакциям:



В нашем случае также следует учитывать протекание процессов, связанных с тепловым воздействием на серу некондиционного топлива по реакциям:



В основе термодинамических расчетов лежит вычисление энергии Гиббса  $\Delta G$ , констант равновесия  $K_p$ , и парциальных давлений компонентов  $p_i$  равновесно-реагирующей системы. Такие расчеты позволили оценить возможность протекания реакций (1)-(12) и рассчитать состав равновесной термодинамической системы. При этом следует учитывать, что равновесные концентрации веществ следует рассматривать лишь как предельно допустимые в данных условиях. Вероятность протекания приведенных реакций в термореакторе можно предсказать по изменению в данном интервале температур значения  $\Delta G$ , которое вычисляется по формуле  $\Delta G = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$ , где  $\Delta H_{298}^0$  – изменение энтальпии при 298 К, Дж/моль;  $\Delta S_{298}^0$  – изменение энтропии при 298 К,

Дж/моль·К. Условиями термодинамической вероятности протекания химических реакций является  $\Delta G < 0$ ;  $K_p > 1$ .

Расчёт выхода и состава продуктов деструкции на 1 кг углеродного сырья производится при известных составах топлива и окислителя и заданном значении коэффициента избытка окислителя  $\alpha$  [7].

Выход азота определяется по формуле

$$V_{N_2} = V_{0_{N_2}} + 0,79(\alpha - 1)V_{0_B},$$

где  $V_{0_{N_2}}$ ,  $V_{0_B}$  – теоретический выход соответственно азота и воздуха, приходящийся на 1 кг перерабатываемого топлива, м<sup>3</sup>/кг.

Теоретический выход азота определяется так же, как и при полном горении

$$V_{0_{N_2}} = 0,008N^P + 0,79V_{0_B},$$

где  $N^P$  – рабочая масса азота в топливе, %.

Выход остальных продуктов горения определяется совместным решением пяти уравнений:

1) уравнение константы равновесия реакции конверсии СО водяным паром:

$$K_{p1} = V_{CO_2} \cdot V_{H_2} / (V_{CO} \cdot V_{H_2O}); \quad (13)$$

2) уравнение баланса углерода:

$$V_{CO_2} + V_{CO} + V_{CH_4} = 0,01866C^P; \quad (14)$$

3) уравнение баланса водорода:

$$V_{H_2O} + V_{H_2} + V_{CH_4} = 0,111H^P + 0,0124W^P + 0,016\alpha V_{0_B}; \quad (15)$$

4) уравнение баланса кислорода:

$$V_{CO_2} + 0,5V_{CO} + 0,5V_{H_2O} = 0,007 \cdot O^P + 0,0062W^P + 0,218\alpha V_{0_B}; \quad (16)$$

5) уравнение константы равновесия реакции конверсии метана:

$$K_{p2} = \frac{V_{CO} \cdot V_{H_2}^3}{V_{CH_4} \cdot V_{H_2O} (V_{H_2O} + V_{H_2} + V_{CO} + V_{CO_2} + V_{CH_4} + V_{N_2})} p^2, \quad (17)$$

где  $V_{H_2O}$ ,  $V_{H_2}$ ,  $V_{CO}$ ,  $V_{CO_2}$ ,  $V_{CH_4}$  – выход соответственно водяного пара, водо-

рода, окиси углерода, углекислого газа, метана, приходящихся на 1 кг перерабатываемого топлива,  $\text{кг/м}^3$ ;  $C^p$ ,  $H^p$  – рабочая масса углерода и водорода соответственно в топливе, %;  $W^p$  – влага рабочей массы топлива, %;  $p$  – общее давление смеси, Па.

Для решения системы уравнений значения  $V_{H_2O}, V_{H_2}, V_{CO}, V_{CH_4}$ , выраженные через  $V_{CO_2}$ , из уравнений (14) – (17) подставляют в уравнение (13). Равновесный состав продуктов неполного горения и их теоретическую температуру определяют графическим методом (рис. 1).

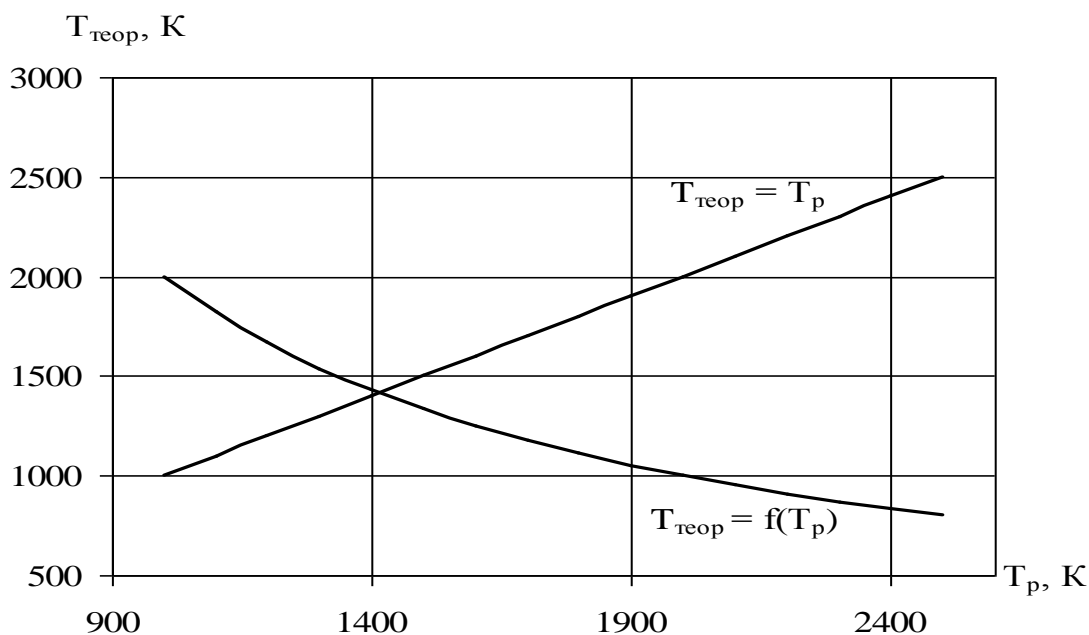


Рис. 1 – К расчету теоретической температуры горения

Для этого задаются несколькими значениями температур равновесия  $T_p$ , близкими к предполагаемой теоретической температуре, и вычисляют для них константы равновесия  $K_{p1}$  и  $K_{p2}$  в соответствии с работой [7]. Решив систему из пяти уравнений, определяют выход продуктов деструкции, а зная их находят теоретическую температуру горения по формуле

$$T_{теор} = \frac{Q_p^H + V_B c_B T_B + c_T T_T - q_\delta}{\sum V_i c_i},$$

где  $Q_p^H$  – низшая теплота сгорания топлива,  $\text{кДж/кг}$ ;  $c_i$  – теплоёмкость отдельных компонентов продуктов сгорания,  $\text{кДж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$ ;  $V_i$  – выход продуктов сгорания,  $\text{м}^3$ ;  $q_\delta$  – потеря теплоты от диссоциации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{кДж/кг}$ . Индексы «в» и «т» относятся к воздуху и топливу.

Потеря теплоты от диссоциации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  определяется выражением:

$$q_\delta = 12640\alpha_\delta V_{CO_2} + 10800\beta_\delta V_{H_2O}, \quad (1.10)$$

где  $\alpha_{\delta}$  – степень диссоциации углекислого газа, %;  $\beta_{\delta}$  – степень диссоциации водяного пара, %. Значения  $\alpha_{\delta}$  и  $\beta_{\delta}$  берутся из работы [7].

Построив зависимость полученных значений  $T_{теор}$  от принятых значений равновесной температуры  $T_p$ , находят истинные значения  $T_{теор}$  в точке пересечения кривой  $T_{теор} = f(T_p)$  с прямой  $T_{теор} = T_p$ .

Результаты исследований позволили сделать следующие выводы:

1. Анализ литературных источников [1-7] показал, что построение химической модели термической деструкции некондиционного угольного сырья является сложной задачей, поскольку при этом происходит множество последовательных и параллельных цепных реакций, из которых выделить одну наиболее важную не представляется возможным. Поэтому следует в расчетах пользоваться термодинамическим методом, позволяющим определить механизм образования продуктов деструкции с учетом температурных условий протекания химических реакций.

2. Установлено, что при постепенном нагреве химические связи в угольном веществе разрываются последовательно, начиная с наиболее слабых. Сначала происходит выделение слабосорбированных газов, затем появляются пары воды и углекислоты, далее – метан, угарный газ, алифатические углеводороды, смолы и водород.

3. Показано, что первоначально гетерогенный процесс окисления приводит к одновременному образованию CO и CO<sub>2</sub>, а их соотношение зависит от термического режима процесса. Расчетным путем установлено, что при температуре до 500 К соотношение CO:CO<sub>2</sub> равно 0, а при 800 К – приближается к единице.

4. Приведена методика расчетов выхода продуктов деструкции, которая позволила оценить вероятность протекания химических реакций по величине энергии Гиббса и рассчитать состав равновесной термодинамической системы с учетом температурных условий по величине константы равновесия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Основы практической теории горения / В. В. Померанцев, К. М. Альфредов, Д. Б. Ахмедов [и др.]; под ред. В. В. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.
2. 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.
3. Энерготехнологическая переработка низкосортных углей и отходов углеобогащения / А.Т. Курносков, В.Л. Приходченко, В.Я. Осенний [и др.] // Геотехническая механика: Межвед. сб. научн. трудов / ИГТМ. – Днепропетровск. – 2010. – Вып. 88. – С. 81 – 86.
4. Грязнов, Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования / Н.С. Грязнов. – М.: Металлургия, 1983. – 184 с.
5. Корчевой, Ю.П. Экологически чистые угольные энерготехнологии / Ю.П. Корчевой, А.Ю. Майстренко, А.И. Топал. – К.: Наукова думка, 2004. – 186 с.
6. Панченков, Г.Н. Химическая кинетика и катализ / Г.Н. Панченков, Лебедев В.П. – М.: Химия, 1985. – 592 с.
7. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент / Аметистов Г. В., Белосельский Б. С., Емцев Б. Т. [и др.]; под ред. В. А. Григорьева, В. М. Зорина. – Кн. 2. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 557 с.

## **АНАЛИЗ СПОСОБОВ УПРАВЛЕНИЯ СОСТОЯНИЕМ МАССИВА ГОРНЫХ ПОРОД**

Виконано аналіз активних та неактивних способів керування станом масиву гірських порід. В якості активного способу найбільш перспективним виглядає спосіб вібраційної дії на вугільний пласт через вміщуючі породи.

## **ANALYSIS WAYS OF CONTROL STATE OF ROCK MASSIF**

The analysis of the active and inactive ways to control state of the rock massif. The active method looking the most perspective of vibration impact on the coal bed in the host rocks.

Под термином «управление состоянием горного массива» понимается совокупность мероприятий по целенаправленному переводу массива в заведомо устойчивое состояние, близкое к предельному, или неустойчивое состояние. Осуществляется путем изменения в процессе разработки формы, параметров и продолжительности обнажения горных пород, а также изменения физико-механических свойств пород, обеспечивающих экономическое и безопасное ведение горных работ [1].

В настоящее время различают методы управления состоянием горного массива с учетом пассивных и активных факторов, определяющих это состояние [2, 3].

К пассивным факторам состояния горного массива, относятся природные факторы, сложившиеся в процессе образования месторождений полезных ископаемых. Для угольных пластов ими являются физико-механические свойства и структура среды, а также ее компоненты: твердое вещество и заполняющий пустоты флюид. Управление состоянием массива достигается дополнительным к основному технологическому процессу отработки пласта воздействием (региональным или локальным) на него, обеспечивающим направленное изменение характеристик указанных факторов. К таким воздействиям относятся инъекции упрочняющих или пластифицирующих растворов, дополнительное разупрочнение массива, интенсификация фильтрационных процессов и т.п. Несмотря на комплексное влияние указанных воздействий на общее состояние горного массива, в их основу положен принцип изменения свойств и структуры среды [4].

Сложная структура среды, составляющей горный массив, установлена многочисленными исследованиями [5, 6]. Во многих работах прослеживается ее взаимосвязь с основными физико-механическими характеристиками горного массива.

В работе [7] авторы отмечают пористость как главный фактор, определяющий механические свойства горных пород. Поиск взаимосвязи этих факторов потребовал разработки расчетных методов оценки характеристик среды с учетом пористости и трещиноватости на основе новых математических моделей, использующих экспериментальные данные. Полученные