

Е.А. Слащева, канд. техн. наук,
В.Л. Приходченко, канд. техн. наук,
И.Л. Кратковский, канд. техн. наук
(ИГТМ НАН Украины)

ОЦЕНКА ПРОДУКТОВ ТЕРМОПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОСОРТНЫХ УГЛЕЙ И УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И УТИЛИЗАЦИИ

В роботі наведені результати аналізу лабораторних досліджень термічної переробки вугільних шламів і низкосортного вугілля різних марок для обґрунтування оптимальних параметрів технології їх переробки та одержання цінних енергоресурсів у вигляді газового палива і будівельної сировини.

ESTIMATION OF PRODUCTS THERMOPROCESSING OF LOW-GRADE COALS AND COAL SLACKS FOR SUBSTANTIATIONS OF EFFECTIVE TECHNOLOGY OF THEIR USE AND REPROCESSING

In work results of laboratory researches of thermal reprocessing of coal slacks and low-grade coals of different grades for a substantiation optimum parameters of technology of their reprocessing and getting of valuable power resources in the form of gas fuel and building raw materials.

Уголь является ценным источником энергии и сырьем для химической промышленности, обладает многими экономическими преимуществами – он достаточно дешев, его доказанные запасы в Украине составляют около 34 млрд. тонн. Переработка угля повышает эффективность угледобывающей промышленности и снижает зависимость Украины от импорта энергетических ресурсов. Обзор мировой энергетики [1] показывает, что Украина, обладая 3,8 % мировых запасов угля, что соответствует 6-му месту в мире, недостаточно использует свой потенциал по его полной переработке. Между тем в европейских странах этому вопросу уделяют большое значение, поскольку уголь приобрел ярлык «грязного топлива» из-за экологических проблем – загрязнения воздуха и грунтовых вод, отчуждения больших земельных площадей для сооружения и содержания шламовых отстойников [2, 3].

Решение данной проблемы кажется достаточно очевидным, так как угольные шламы, складированные после обогащения в илонакопителях, содержат большое количество полезных элементов и являются ценным сырьем, которое может использоваться в разных отраслях промышленности. Однако, несмотря на то, что шламы по своему составу уникальный и полезный материал, а необходимость их использования predetermined экологическими и экономическими факторами, они не могут прямо использоваться в строительстве, поскольку содержат значительное содержание органического углерода. То есть, с одной стороны, шламы являются источником загрязнения в регионах, с другой стороны – они весьма перспективны в плане высвобождения дополнительных топливных ресурсов для энергетики (например, по данным 2008 г. в углеотходах Червоноградской обогатительной фабрики содержание свободного углерода

составляет от 48,1 % до 69,8 %).

Отходы флотации обладают рядом характеристик, которые дают значимые преимущества при использовании их в качестве технологического сырья для производства строительных материалов, это:

- высокая степень дисперсности, уменьшающая или полностью исключающая операции дробления;
- содержание в шламах значительного количества глинистых минералов и органического углерода, позволяющее сократить расходы глины и топлива;
- высокое содержание железа или алюминия, заменяющие железистые или алюмосиликатные составляющие сырьевой шихты.

Поэтому решение проблем переработки низкосортных углей и утилизации отходов обогатительных фабрик является актуальной научной задачей, требующей обоснования параметров технологий их термической переработки.

Исследования ИГТМ им. Н. С. Полякова НАН Украины включали два взаимосвязанных направления: определение рациональных параметров технологии термообработки шламов Червоноградской ЦОФ и разработку путей использования полученных продуктов в строительстве [4, 5]. Такой подход обусловлен химическим и минералогическим составом шламов, использование которых в производстве стройматериалов без предварительной термообработки весьма ограничено в связи со значительным содержанием органического углерода и серы.

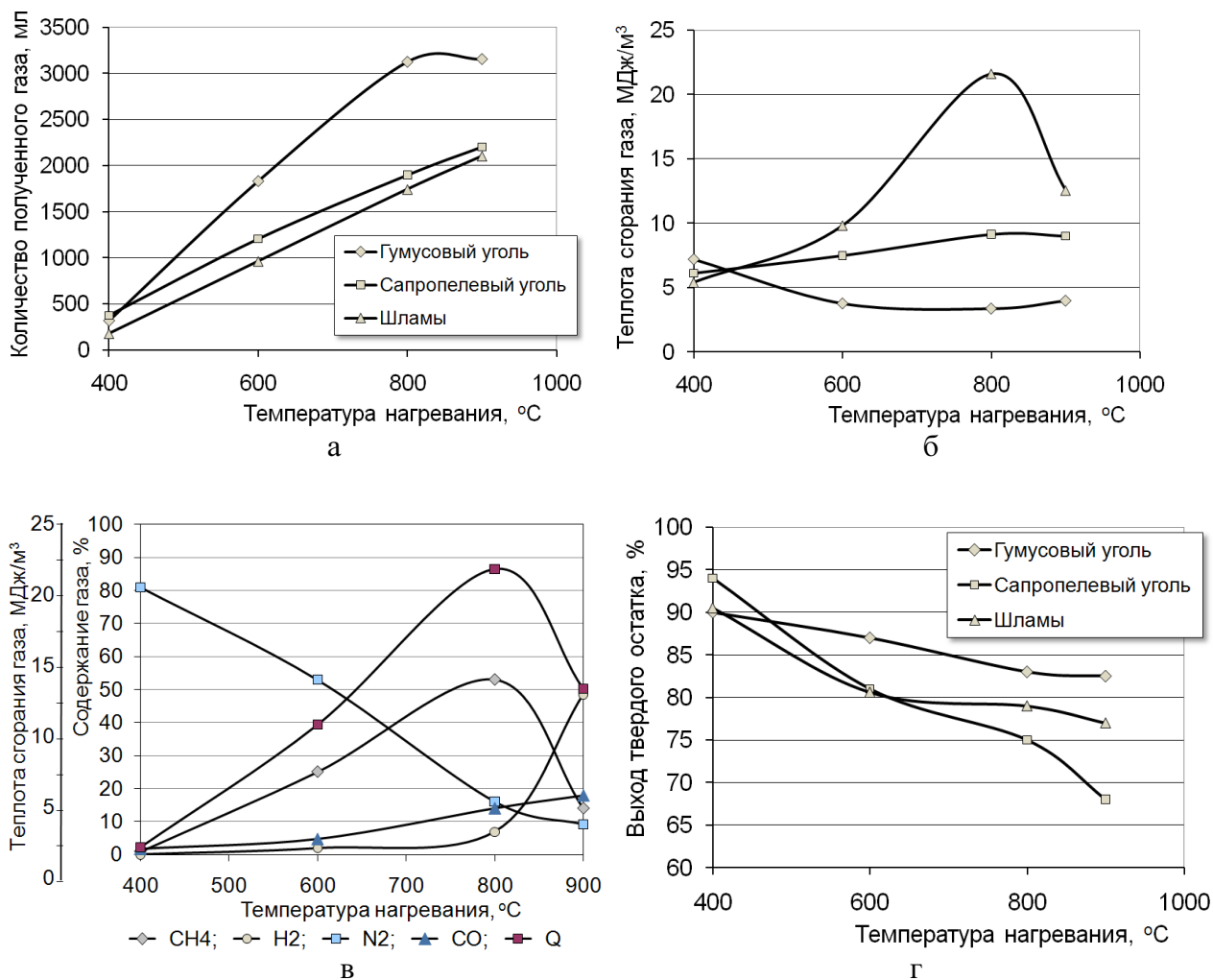
Серия лабораторных исследований проводилась с образцами проб гумусовых и сапропелевых некондиционных углей западных регионов Украины, а также шламов Червоноградской ЦОФ. Режим испытаний – высокоскоростной ступенчатый пиролиз без доступа воздуха, с последующим анализом основных продуктов термодеструкции. Температура нагрева изменялась в диапазоне 0-900 °С (рис. 1).

Как видно на рис. 1, *а*, при термодеструкции шламов до температуры 900 °С наблюдается практически прямопропорциональная зависимость между увеличением температуры сжигания и объемом образующегося газа. Такая же закономерность наблюдается при нагревании до 800 °С сапропелевого и гумусового угля. Для гумусового угля при пиролизе до температур более 800 °С происходит уменьшение выхода летучих. Однако, как это видно из графиков, для шламов и сапропелевого угля точка перегиба, после которой уменьшается выделение газа, еще не наступает.

Очевидно, что тенденцию изменения количества выделяемого при термодеструкции газа необходимо рассматривать совместно с его качественной характеристикой. При этом с точки зрения энергетической ценности одной из самых важных ее составляющих является теплота сгорания газа. Можно предположить (рис. 1, *б*, *в*), что наиболее перспективный момент отбора пиролизного газа для энергетических нужд, с учетом его состава, соответствует температуре нагревания шламов до 800 °С, когда теплота сгорания достигает 21-22 МДж/м³, что в 2,3-2,4 раза выше теплоты сгорания некондиционных углей.

Теплота сгорания газа, несомненно, зависит от его состава и на ее увеличе-

ние, в основном, влияют количество водорода и метана, при этом теплота сгорания водорода в 2,4 раза больше метана. Как показано на рис. 2.1, в график теплоты сгорания газа, полученный при пиролизе шлама, практически синхронен с графиком содержания в газе метана, но имеет несколько больший коэффициент наклона в связи с ростом содержания водорода. Аналогичная тенденция получена для гумусового угля, на теплоту сгорания сапропелевого угля больше влияет содержание водорода.



а – общий выход газов; б – энергетичность полученных газов; в – компоненты газов (термодеструкция шлама); г – выход твердого остатка

Рис. 1 – Результаты анализа термодеструкции шламов и некондиционных углей:

Для термодеструкции шламов, как было уже отмечено, переломной является точка нагрева ≈ 800 °C (рис. 1, в). При превышении этой температуры содержание метана начинает резко падать, в то время как содержание водорода значительно возрастает. Этот факт необходимо учитывать при разработке эффективных технологий переработки, в которых предполагается использование синтезированных газов в энергетических или других целях.

Наибольшая интенсивность уменьшения массы проб в ходе термодеструк-

ции выявлена при температурном интервале 400-600 °С (рис. 1, з). Например, изменение массы шлама в этом интервале в 2,5 раза больше, чем при дальнейшем нагревании до 900 °С. Можно предположить, что первоначально, в промежутке 0-400 °С происходит испарение свободной гравитационной влаги, а в интервале 400-600 °С – молекулярно связанной влаги, которая обладает слабыми нестойкими межмолекулярными связями.

Следует отметить, что в процессе пиролиза общее уменьшение количества шламов и некондиционного угля не превышает 30 %. Это ставит на первый план задачу утилизации твердых отходов термодеструкции, а, следовательно, требует применения комплексной технологии, основанной на тесной взаимосвязи между параметрами процесса термообработки исходного сырья и направлением использования твердого остатка исходя из его химического и фракционного анализа. Таким образом, термодеструкция шламов и некондиционного угля должна проводиться с учетом направления дальнейшего использования твердого остатка в промышленности с получением необходимых показателей.

Для определения содержания химических компонентов в золе шламов и некондиционного угля, скорости их изменения в процессе пиролиза и соответствия нормативным документам по использованию золы в промышленности, были проведены химические анализы золы, полученной при разных температурах (табл. 1). Эти данные подтверждают рациональность корректировки химических параметров еще в процессе пиролиза для получения твердого остатка с заданными свойствами, особенно в случаях, когда значение показателя близко к значению, утвержденному ГОСТом. Например, при повышении температуры термодеструкции вяжущие свойства золы изменяются незначительно и увеличение CaO не сделало из кислой золы основную, тем не менее, уменьшение содержания SO_3 представляет практический интерес с точки зрения производства целого комплекса строительных материалов.

Таблица 1 – Химический состав золы шламов и некондиционного угля (масс.%) при различных параметрах пиролиза

Образец	Т-ра, °С	SiO_2	$Al_2O_3+Fe_2O_3+TiO_2$	Fe_2O_3	SO_3	CaO	MgO	K_2O+Na_2O и др.
Зола сапропел. угля	900	47,3	46,7	20,0	0,5	2,3	2,2	1,0
	1100	48,0	47,3	20,4	0,5	3,2	1,0	0,1
Зола гумусов. угля	900	34,0	36,7	24,4	0,6	22,1	6,7	0,1
	1100	34,6	32,2	16,0	0,5	31,3	1,2	0,1
Шлам	900	45,7	37,3	15,4	2,2	6,8	1,97	6,1
	900	42,9	34,12	10,4	2,8	5,0	2,5	12,6
	1100	53,5	37,3	12,6	1,1	5,7	2,4	0,1

На поляризационном микроскопе МП-2, снабженного интеграционным столиком ИСА, при увеличении в 1000× были изучены пробы усредненного исходного шлама и усредненные пробы золы, полученные при термопереработке до температуры 1000 °С.

Предварительные исследования показали, что в состав шламов входит 30-37

% органических веществ (углефицированный детрит, угольная пыль), 61-68 % золы и 2-2,2 % серы. Глинистых частиц выявлено от 10 % до 70 %. Соотношение основных минералов следующее: гидрослюда – 40 %, каолинит – 20 %, силикаты – 23 %, хлорит – 17 %.

На рис. 2, а, б показаны фотографии исходного усредненного шлама (увеличение в 1000×). Отчетливо видны гидрослюды и частички угольной пыли. Гидрослюды представляют собой частицы многоугольной формы с относительно прямыми гранями, белого, местами прозрачного цвета. Угольная пыль – частицы неправильной формы черного цвета «бархатной» структуры.

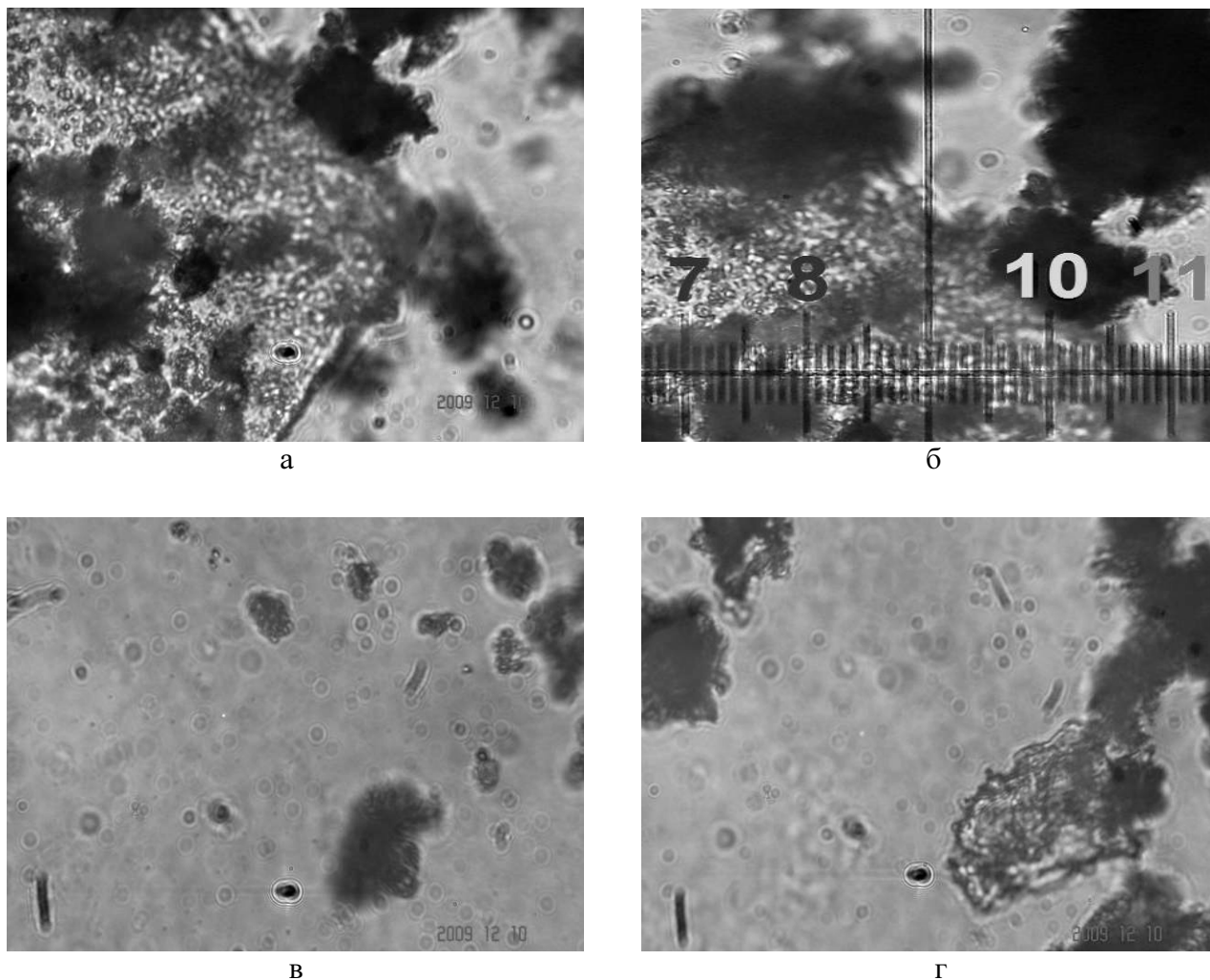


Рис. 2 – Фотографии проб до и после термодеструкции (поляризационный микроскоп, увеличение 1000×): а, б – исходный шлам; в, г – зола шлама.

В результате пиролиза шлама до 1000 °С была получена зола – рис. 2, в, г (при том же увеличении). Как видно на рисунках, наблюдается отсутствие угольных частиц, так как произошло практически полное выгорание свободного углерода. Его содержание в золе является важным параметром при дальнейшем использовании золы в строительстве и поэтому требует точного количественного определения.

Гидрослюды представлены в значительно меньшем объеме, что связано с их частичным плавлением при нагревании. При нагревании гидрослюды теряют молекулярную воду и увеличиваются в объеме, так как при этом вскипающая и удаляющаяся вода раздвигает межпакетные промежутки. Это явление обуславливает перспективность применения содержащих гидрослюды материалов в строительной промышленности.

Хорошо различимые в поле зрения микроскопа бурые включения в пробах шлама предполагают присутствие в составе комплекса минералов группы карбонатов. В мелкой фракции преобладают капельки стекла размером от 3 до 5 мкм, большая часть из которых прозрачна. Однако их значительно меньше, чем можно наблюдать в высококальциевой золе.

Анализ фотографий позволил уточнить минералогический и фракционный состав шламов и золы, определить изменения минералогического состава в процессе термопереработки шламов.

Таким образом, для обоснования эффективной технологии переработки низкосортных углей и угольных шламов необходимо использовать комплексный подход, который должен включать параллельные исследования параметров термодеструкции и технологии получения твердого остатка с заданными химическими показателями, соответствующими наиболее перспективным направлениям его использования в качестве строительного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. BP Statistical Review of world Energy = Статистический обзор мировой энергетики [Электронный ресурс] / – Режим доступа: [www/ URL: http://thefraserdomain.typepad.com/energy/2007/06/bp_2007_statist.html/](http://www.thefraserdomain.typepad.com/energy/2007/06/bp_2007_statist.html/), June 18, 2007. – Загл. с экрана.
2. Корчевой, Ю. П. Экологически чистые угольные энерготехнологии [Текст] / Ю. П. Корчевой, А. Ю. Майстренко, А. И. Топал. – К.: Наукова думка, 2004. – 186 с.
3. Глушенко, И.М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых: Учебн. пособие для ВУЗов [Текст] / И.М. Глушенко. – К: Вища школа, 1980. – 256 с.
4. Оценка возможности переработки углей Украины в синтетическое жидкое топливо [Текст] / А.Т. Курносков, С.А. Курносков, В.Л. Приходченко, Н.В. Коваль // Геотехническая механика: межвед. сб. науч. тр. – Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2006. – № 67. – С. 210-216.
5. Приходченко, В.Л. Лабораторное изучение процессов термодеструкции углей Украины [Текст] / В. Л. Приходченко, С.А. Курносков, Н.В. Коваль // Геотехническая механика: межвед. сб. науч. тр. – Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2006. – № 64. – С. 78-84.