

УДК 622.324: 622.278: 536.12

**Клюев Э.С., магистр
(ИГТМ НАН Украины)****АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТЕПЛОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ****Клюєв Е.С., магістр
(ИГТМ НАН України)****АНАЛІЗ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ТЕПЛОВІЙ ДІЇ НА ВУГЛЕЦЕВМІСНІ МАТЕРІАЛИ****Klyuyev E.S., M.S. (Tech.)
(IGTM NAS of Ukraine)****ANALYSIS OF PHYSICAL-AND-CHEMICAL PROCESSES AT THERMAL IMPACT ON CARBON-CONTAINED MATERIALS**

Аннотация. В статье представлены результаты исследований по изучению процессов физико-химических превращений при тепловом воздействии на углеродсодержащие материалы для получения газов в геотехнологиях разработки месторождений.

В работе обоснована модель теплового воздействия на углеродсодержащие материалы, представляющие собой бинарную смесь угля и породы, с учетом теплообмена и пористости горной среды в условиях ограниченного доступа воздуха. На основе выполненного моделирования нестационарных режимов теплового воздействия установлены закономерности изменения температуры процесса в зависимости от состава и свойств углесодержащих материалов. Определены тепловые критерии, при которых начинается интенсификация физико-химических изменений в углеродсодержащих материалах, а также параметры протекания процессов каталитических превращений, при которых увеличивается скорость и удельная производительность процесса без повышения температуры. Установлено, что интенсификация физико-химических превращений в горной среде происходит в присутствии солей и оксидов щелочных металлов, а также при использовании металлургических и котельных шлаков.

Проведенные исследования позволили обосновать и повысить достоверность модели нестационарного теплового воздействия на углеродсодержащие материалы, определить параметры термического процесса для получения газа и выявить наиболее предпочтительный состав газовой фазы, снизить до минимума потребление окислителей.

Ключевые слова: тепловое воздействие, углеродсодержащие материалы, бинарная смесь, моделирование, катализ.

Основные процессы, происходящие при тепловом воздействии на углеродсодержащие материалы, связаны с физико-химическими превращениями, которые сопровождаются разрушением первоначальной структуры угольного вещества, разрывом химических связей при нагреве и образованием продуктов распада с новым строением и свойствами [1-2].

Анализ литературных данных показал, что существующие процессы теплового воздействия характеризуются сложностями в управлении и контроле

процесса, уменьшением количества горючих компонентов в составе газовой фазы, и загрязнением окружающей среды, что приводит к дополнительным затратам. Причиной этого является недостаточная изученность процессов физико-химических превращений, происходящих в углеродсодержащих материалах, и отсутствие обоснованного выбора рациональных параметров теплового воздействия для получения газовой фазы.

Поэтому целью данной работы является изучение процессов физико-химических превращений при тепловом воздействии на углеродсодержащие материалы в геотехнологиях разработки месторождений и установление закономерностей изменения температуры процесса в зависимости от состава и свойств материалов. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ исследований физико-химических процессов с учетом пористости среды на основе моделирования нестационарных режимов теплового воздействия;

- усовершенствовать модель теплового воздействия на углеродсодержащие материалы с учетом теплообмена и пористости горной среды;

- установить принципиальную возможность интенсификации физико-химических превращений, происходящих при тепловом воздействии на углеродсодержащие материалы, в присутствии различных катализаторов.

В геотехнологии изучение отдельно взятых пород и полезных ископаемых является неприемлемым, поэтому необходимо в качестве объекта исследований принимать горную среду. Ее можно представить в виде одной или нескольких гетерогенных систем, состоящих из горных пород и насыщающих их флюидов, которые находятся при определенных термодинамических условиях в твердом, жидком или газообразном состоянии [3].

При тепловом воздействии на горную среду необходимо учитывать особенности изменения состояния углеродсодержащих материалов при физико-химических процессах. В данном случае происходят фазовые превращения, сопровождающиеся тепловыделением, образованием парогазовой фазы и диффузией газов в пористой среде.

Теория Фукса-Кревелена утверждает, что механизм теплового воздействия можно с достаточной степенью точности описать как цепочку химических реакций распада органического вещества, ускоряющихся по мере его нагревания и происходящих как в прилегающем слое, так и на внешней поверхности частиц [4-7].

Физико-химические процессы превращения с выделением некоторых количеств паров воды и диоксида углерода при тепловом воздействии начинают протекать при температурах около 200 °С. Однако уже при 120 °С происходит выделение физически связанной влаги и адсорбированных углем газов (метана, компонентов воздуха). При этом не наблюдается разложения органической массы, хотя не исключены определенные изменения ее внутренней структуры.

В интервале температур 250-325 °С процессы разложения углефицированного вещества ускоряются. Выделяющийся водород вследствие теплового воздей-

ствия взаимодействует с элементной серой с образованием сероводорода. При этом в небольших количествах могут образовываться сероуглерод, серооксид углерода, меркаптаны. Наблюдается интенсивное выделение паров воды, диоксида углерода, выделяются некоторые количества водорода, сероводорода и органических соединений серы. Однако и в этом температурном интервале идет расщепление слабых химических связей. Глубоких изменений внутренней структуры органической массы еще не наблюдается.

При температурах свыше 350 °С начинается интенсивное расщепление органической массы с образованием свободных и нестабильных групп веществ. Происходящие при этом физико-химические процессы поддерживают высокую температуру горных пород.

Глубокое разложение органической массы с выделением диоксида углерода, метана и азота происходит при температуре около 550 °С. При последующем росте температур наблюдается выделение водорода, а также небольшого количества аммиака, метана, оксида углерода, азота. Нагрев до температур 1000-1500 °С способствует росту количества водорода и окиси углерода в газовой фазе, при этом не наблюдается выход метана, азота, кислорода, диоксида углерода.

Результаты теоретических исследований М.П. Зборщика и В.В. Осокина [8,9] по изучению тепловых процессов, протекающих в породном отвале, свидетельствуют о возможности образования в углеродсодержащих материалах «химического реактора», в котором проходят физико-химические процессы с выделением и превращением газовой фазы. Наличие влаги ускоряет эти явления даже при низких температурах. В этом случае процесс происходит не за счет газообразного кислорода, а за счет более активного кислорода, растворенного на поверхности углефицированного вещества. Кроме того, набухание поверхностных слоев на стенках микротрещин способствует расклиниванию этих трещин и вызывает разрастание их сети, а, следовательно, повышает реакционную способность. При этом этот процесс сопровождается ростом температуры, зависящим от химической активности и теплофизических свойств углеродсодержащих материалов, а также определяется условиями теплоотдачи, что приводит к нагреванию среды.

Рассмотрим случай нагревания «химического реактора» на стадии отсутствия в нем утечек паро- и газообразных веществ. Предполагаем, что реактор изолирован от атмосферного воздуха оболочкой горной среды, в которой не происходят физико-химические процессы с выделением газовой фазы. При моделировании тепловое воздействие рассматривалось как совокупность процессов термохимических реакций горючих веществ с остаточным кислородом, выделения теплоты и его переноса в окружающие химический реактор породы.

Следовательно, задача сводилась к определению влияния теплообмена, теплофизических параметров углевмещающих пород и геометрических параметров «химического реактора» на процесс нагрева углеродсодержащих материалов в любой момент времени при ограниченном доступе воздуха. Схема для построения математической модели представлена на рис. 1.

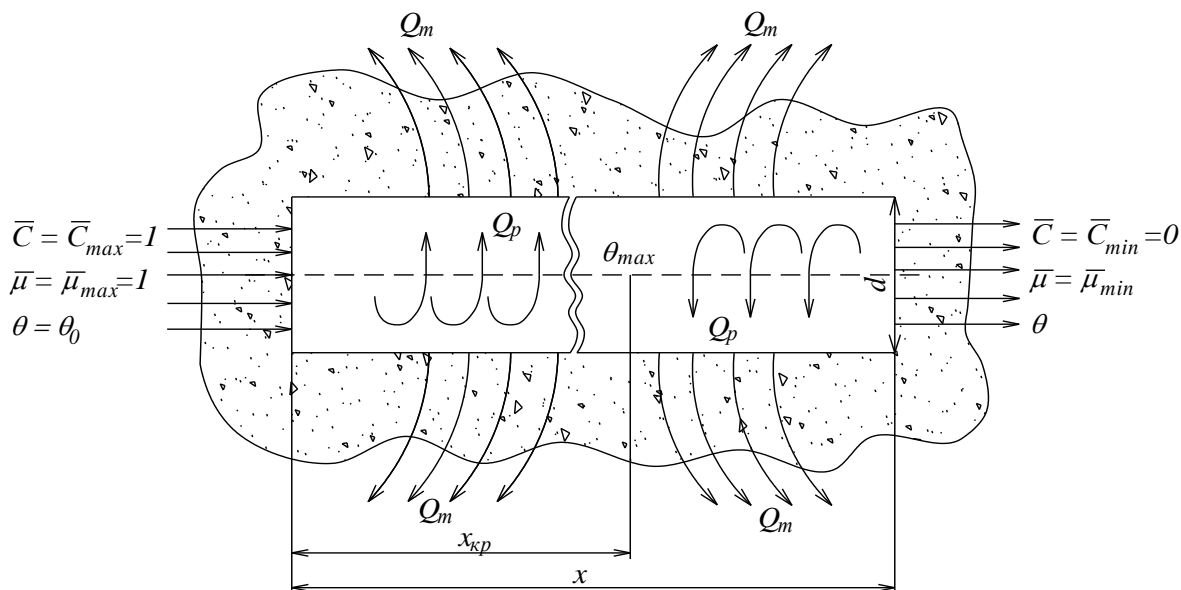


Рисунок 1 – Схема к расчету температурного режима процесса воздействия

Модель задана следующим образом. В массиве с пористостью Π , насыпной плотностью γ_n , удельной теплоемкостью C_n , зольностью A^c , влажностью W^p и удельной теплотой сгорания Q_n^p протекают экзотермические реакции с определенной скоростью. Предположим, что физико-химические превращения происходят на ограниченном участке цилиндрического химического реактора длиной x с диаметром d , температура стенок которого равна начальной температуре породы T_0 . В качестве кинетических констант процесса нагревания приняты их значения, взятые из литературных источников [10-11].

В уравнение баланса теплоты без учета теплового излучения входят: количество теплоты Q_p , выделяющееся при физико-химических превращениях, количество теплоты Q_n , которое расходуется на разогрев среды и количество теплоты Q_m , которое отводится через стенку «химического реактора» в окружающую среду. Это уравнение можно записать в виде

$$Q_p - Q_n - Q_m = 0. \quad (1)$$

При равномерном распределении углевмещающих частиц в «реакторе» количество теплоты Q_p с учетом полидисперсности породы и формы частиц в единицу объема за единицу времени можно представить в виде [10]

$$Q_p = Q_n^p \beta C \mu \left(\frac{273}{T} \right)^2 f k, \quad (2)$$

где Q_n^p – удельная теплота сгорания угля или пород, Дж/кг; β – стехиометрический коэффициент, характеризующий отношение количества прореагировавших породных частиц к количеству израсходованного при этом остаточного кислорода, кг/кг; C, μ – текущие значения концентрации остаточного кислорода

и породных частиц при нормальных физических условиях, кг/м^3 ; $\left(\frac{273}{T}\right)^2$ – коэффициент приведения концентрации породных частиц и остаточного кислорода к действительным условиям; f – удельная поверхность частиц на 1 кг породы, $\text{м}^2/\text{кг}$; k – константа скорости химических реакций, м/с .

В простейшем случае для мелких фракций пород, когда можно пренебречь влиянием вторичных реакций, выражение для β запишем следующим образом [10]

$$\beta = \frac{12}{32}(1+n), \quad (3)$$

где n – расчетный коэффициент, зависящий от соотношения выхода CO и CO_2 при тепловом воздействии.

Удельная поверхность породных частиц зависит от степени их дисперсности и определяется после проведения ситового анализа по соотношению [10]

$$f = k_\phi \frac{6}{100\rho_n} \left(\frac{\xi_1}{D_1} + \frac{\xi_2}{D_2} + \dots + \frac{\xi_i}{D_i} \right) (100 - A^c + W^p), \quad (4)$$

где k_ϕ – коэффициент формы частиц; ρ_n – кажущаяся плотность, кг/м^3 ; ξ_i – выход данной фракции, %; D_i – средний диаметр частиц при просеивании, м ; A^c – зольность материалов, %; W^p – влажность материалов, %.

Расчет среднего диаметра частицы для данной фракции в работе [10] проводится в зависимости от распределения частиц на сите по выражению

$$D_i = \sqrt{\frac{2D_1D_2 \ln \frac{D_2}{D_1}}{D_2^2 - D_1^2}}, \quad (5)$$

где D_1 – минимальный размер ячейки сита, м ; D_2 – максимальный размер ячейки сита, м .

В справочной литературе [5,10] приводятся значения коэффициента формы k_ϕ частиц:

Шар.....	1,0
Скругленное тело с неровной поверхностью.....	2,5
Продолговатое тело	3,0
Тело пластинчатой формы.....	5,0
Заостренное тело неправильной формы.....	7,7

Константу скорости реакций согласно уравнению С. Аррениуса можно представить в виде

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \quad (6)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, зависящий от полного числа соударений молекул углефицированного вещества и остаточного кислорода, м/с; E – энергия активации процесса, Дж/моль; $R = 8,31$ Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная; T – текущая температура, К.

Текущие значения концентрации остаточного кислорода и породных частиц в «химическом реакторе» можно представить как безразмерные величины, в долях от их начальных значений

$$\begin{cases} \bar{C} = \frac{C}{C_0} \\ \bar{\mu} = \frac{\mu}{\mu_0} \end{cases} \quad (7)$$

Аналогично можно перейти от текущих значений температуры к безразмерным, используя следующее выражение

$$\theta = \frac{RT}{E} \quad (8)$$

Перейдя в выражении (2) к безразмерным концентрациям по выражениям (7) и безразмерной температуре по выражению (8) и подставляя (3) в (2), получим

$$Q_p = 273^2 Q_n^p \beta k_0 C_0 \mu_0 f \frac{R^2}{E^2} \bar{C} \bar{\mu} \frac{1}{\theta^2} e^{-\frac{1}{\theta}} \quad (9)$$

Расход теплоты на нагрев смеси остаточного кислорода и твердых частиц в единицу объема за единицу времени составляет

$$Q_n = C_{см} \frac{dT}{d\tau} \quad (10)$$

где $C_{см}$ – теплоемкость смеси, Дж/м³·К; τ – время процесса, с.

Теплоемкость смеси зависит от массовой теплоемкости кислорода C_k , его плотности ρ_k , начальной концентрации частиц μ_0 и их теплоемкости C_n и определяется из выражения

$$C_{см} = C_k \rho_k + \mu_0 C_n \quad (11)$$

Подставив выражение (11) в (10) и перейдя к безразмерной температуре по выражению (8), получим

$$Q_n = \frac{E}{R} (C_k \rho_k + \mu_0 C_n) \frac{d\theta}{d\tau}. \quad (12)$$

Теплоотвод в окружающие породы осуществляется путем конвекции и описывается законом Ньютона

$$Q_m = \frac{S}{V} \alpha_w (T - T_0), \quad (13)$$

где $S = \pi dl$ – площадь поверхности цилиндрического реактора, м²; $V = \frac{\pi d^2 l}{4}$ – объем реактора, м³; α_w – коэффициент теплоотдачи к поверхности реактора, Вт/м²·К; T_0 – температура стенки реактора, К.

Коэффициент α_w определяется условиями теплообмена, осуществляемого конвекцией и диффузионной теплопроводностью, между породой и газовой фазой, и зависит от скорости выхода газовой фазы с поверхности частиц, вследствие чего является функцией температуры и времени. Экспериментально установлено, что при малых значениях числа Рейнольдса для мелких не газовыделяющих частиц критерий Нуссельта получен равным 2 [5,10,11].

После подстановки выражений для площади и объема в уравнение (13), сокращения подобных и перехода к безразмерной температуре по выражению (8), получим

$$Q_m = \frac{4}{d} \alpha_w \frac{E}{R} (\theta - \theta_0). \quad (14)$$

Подставив выражения (9), (12) и (14) в уравнение (1) и разделив на комплекс постоянных величин, получим уравнение теплового баланса в безразмерном виде

$$273^2 Q_n^p \beta k_0 C_0 \mu_0 f \frac{R^2}{E^2} \bar{C} \bar{\mu} \frac{1}{\theta^2} e^{-\frac{1}{\theta}} - \frac{E}{R} (C_k \rho_k + \mu_0 C_n) \frac{d\theta}{d\tau} - \frac{4}{d} \alpha_w \frac{E}{R} (\theta - \theta_0) = 0;$$

$$\bar{C} \bar{\mu} \frac{1}{\theta^2} e^{-\frac{1}{\theta}} - \frac{d\theta}{d\sigma} - \Omega (\theta - \theta_0) = 0, \quad (15)$$

где $\sigma = \frac{273^2 R^3 Q_n^p \beta C_0 \mu_0 f k_0}{(C_k \rho_k + \mu_0 C_n) E^3} \tau$ – безразмерное время;

$\Omega = \frac{4 \alpha_w E^3}{273^2 R^3 Q_n^p \beta C_0 \mu_0 f k_0 d}$ – безразмерный коэффициент теплоотдачи.

Для решения задачи воспользуемся уравнением теплового баланса без учета теплового излучения. Если в нем принять постоянство концентраций реаги-

рующих веществ ввиду малого их изменения, то есть $\bar{C} = \bar{\mu} = 1$, то для этого случая получим следующее выражение в безразмерном виде

$$\frac{d\theta}{d\sigma} = \frac{e^{-1/\theta}}{\theta^2} - \Omega(\theta - \theta_0). \quad (15)$$

Начальные условия: при $\sigma = 0; \theta = \theta_0$.

Решение уравнения (15) универсально для любых режимных условий, поскольку в явном виде не содержит физико-химические константы, они входят в величину σ . Однако получить решение дифференциального уравнения (15) не представляется возможным из-за наличия в правой части уравнения нелинейной компоненты. Аналитическим путем эту компоненту можно заменить некоторой аппроксимационной кривой в виде полинома второй степени

$$f(\theta) = \frac{1}{\theta^2} e^{-1/\theta} \approx a_2 \cdot \theta^2 + a_1 \cdot \theta + a_0, \quad (16)$$

где a_0, a_1, a_2 – эмпирические коэффициенты.

Дальнейшая подстановка выражения (16) в выражение (15) позволила значительно упростить его, исключив нелинейную функцию, и в общем виде его можно представить следующим образом

$$\frac{d\theta}{d\sigma} = a_2\theta^2 + a_1\theta + a_0 - \Omega(\theta - \theta_0). \quad (17)$$

Решение уравнения (17) будет зависеть от постоянной величины $D^* = (a_1 - \Omega)^2 - 4a_2(a_0 + \Omega\theta_0)$, поэтому возможны три аналитических решения:

1) при $D^* > 0$ получим

$$\sigma = \frac{1}{a_{in}^*} \ln \left| \frac{2a_2\theta + a_1 - \Omega - a_{in}^*}{2a_2\theta + a_1 - \Omega + a_{in}^*} \right| + c_1, \quad (18)$$

где $a_{in}^* = \sqrt{a_1^2 - 4a_0a_2 - 2a_1\Omega - 4a_2\theta_0\Omega + \Omega^2}$ – постоянная для данных условий величина; c_1 – постоянная интегрирования, определяемая из начальных условий.

2) при $D^* < 0$ получим

$$\sigma = \frac{2}{a^*} \operatorname{arctg} \left(\frac{2a_2\theta + a_1 - \Omega}{a^*} \right) + c_2. \quad (19)$$

где $a^* = \sqrt{4a_0a_2 - a_1^2 + 2a_1\Omega + 4a_2\theta_0\Omega - \Omega^2}$ – постоянная для данных условий

величина; c_2 – постоянная интегрирования, определяемая из начальных условий.

3) при $D^* = 0$ получим

$$\sigma = -\frac{2}{2a_2\theta + a_1 - \Omega} + c_3. \quad (20)$$

где c_3 – постоянная интегрирования, определяемая из начальных условий.

Анализ полученных решений показал, что для рассматриваемых условий применимо лишь одно решение. Для его нахождения выберем температурный диапазон процесса воздействия от 200 до 1200 °С, безразмерный коэффициент теплоотдачи $\Omega = 0,02$ и безразмерную начальную температуру процесса $\theta_0 = 0,05$. Для выбранного интервала выражение (16) будет выглядеть так $f(\theta) = 2,97\theta^2 - 0,34\theta + 0,009$ (рис. 2).

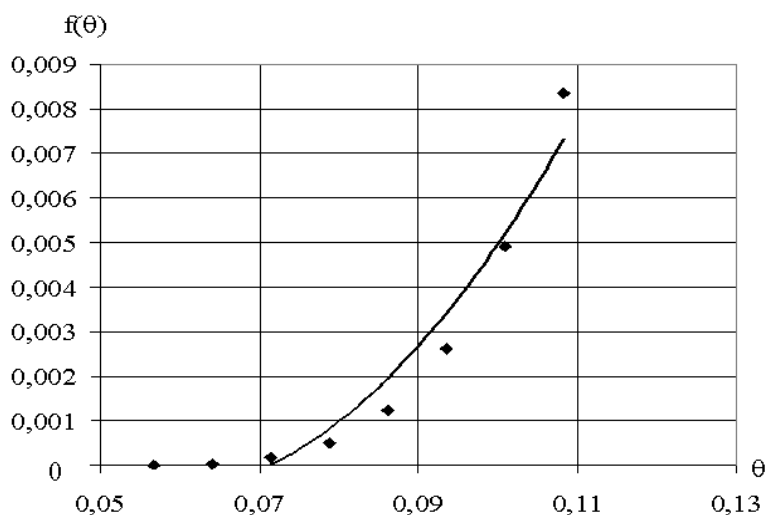


Рисунок 2 – График изменения функции $f(\theta)$ от θ

Коэффициент аппроксимации при этом равен 0,943, что свидетельствует о высокой степени вероятности описания искомой функции параболической кривой. В этом случае параметр D^* можно представить в виде

$$D^* = (-1,01 - 0,058)^2 - 4 \cdot 7,27(0,03 + 0,02 \cdot 0,05) = -0,81.$$

Поскольку для рассматриваемых условий величина D^* оказалась меньше нуля, то результатом решения уравнения является выражение (19). Выразив $\theta = \theta(\sigma)$, получим окончательное решение в виде

$$\theta(\sigma) = \frac{a^* \operatorname{tg} \left[\frac{a^* (\sigma + c_2)}{2} \right] - a_1 + \Omega}{2a_2}. \quad (21)$$

В этом случае постоянная интегрирования в общем виде равна

$$c_2 = \frac{2 \operatorname{arctg} \left(\frac{2a_2\theta_0 + a_1 - \Omega}{a^*} \right)}{a^*}. \quad (22)$$

Соответствующим переходом в размерную систему единиц можно получить окончательное решение задачи расчета режима теплового воздействия на углеродсодержащие материалы.

Результаты решения для принятых условий представлены на рис. 3-5 в виде кривых роста безразмерной температуры процесса, по которым можно судить об изменении нагрева углеродсодержащих материалов в зависимости от условий теплообмена.

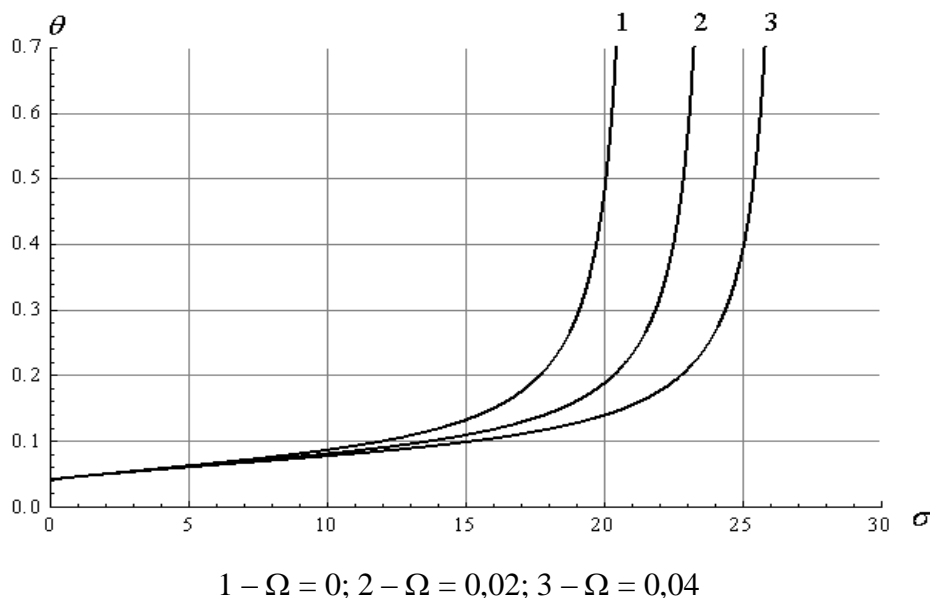


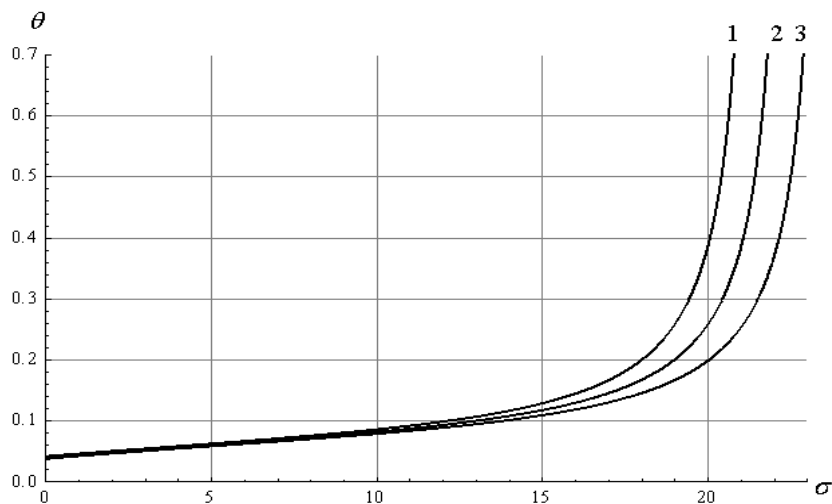
Рисунок 3 – Зависимость безразмерной температуры нагревания от безразмерного времени при различном коэффициенте теплоотдачи

Как видно из рис. 3, при отсутствии теплообмена с окружающими породами, т.е. когда $\Omega = 0$ (кривая 1), нагревание наступает быстрее, чем при его наличии (кривые 2 и 3).

На рис. 4 приведены данные о динамике нагревания различных углеродсодержащих материалов, в качестве которых, для примера, взяты порода (кривая 1), бинарная смесь породы с сапропелитом в соотношении 1: 1 (кривая 2) и сапропелит (кривая 3). Полученные данные позволяют утверждать, что при прочих равных условиях нагрев породы наступает быстрее, чем это происходит для бинарной смеси и сапропелита. Это объясняется отличием в теплофизических свойствах углеродсодержащих материалов.

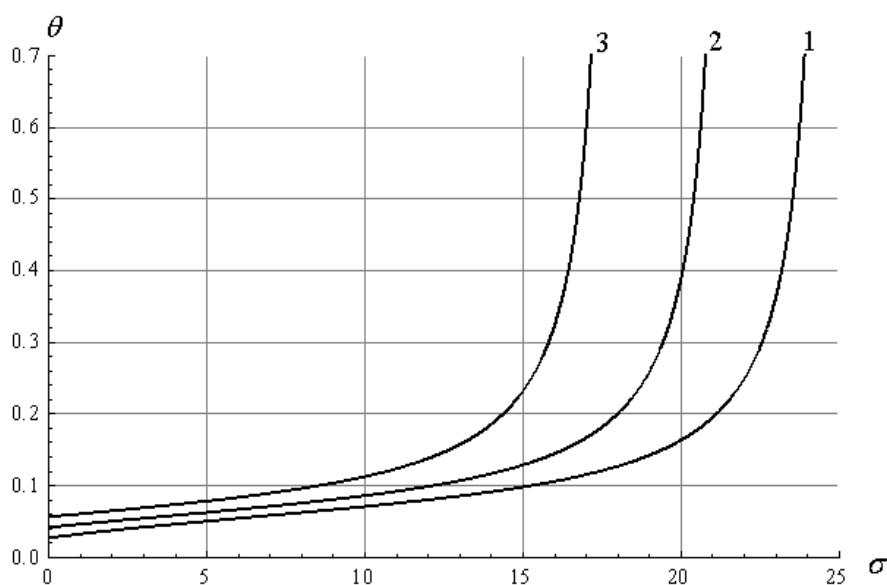
На рис. 5 представлены графики зависимости безразмерной температуры нагревания углеродсодержащих материалов от безразмерного времени при раз-

личной начальной температуре пород. Эти данные показывают роль предварительного нагрева пород на процесс теплового воздействия для получения газовой фазы. Установлено, что чем выше температура предварительного нагрева, тем быстрее наступит интенсивный нагрев.



1 – порода, 2 – бинарная смесь породы с сапропелитом при соотношении 1: 1, 3 – сапропелит

Рисунок 4 – Зависимость безразмерной температуры нагревания от безразмерного времени для различных видов материалов



1 – $T_o = 373$ К, 2 – $T_o = 573$ К, 3 – $T_o = 773$ К

Рисунок 5 – Зависимость безразмерной температуры нагревания от безразмерного времени при различной начальной температуре материалов

Таким образом, развитие процесса характеризуется резким подъемом температурных кривых, что свидетельствовало о начале интенсивных физико-химических превращений углеродсодержащих материалов в присутствии катализаторов.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал о каталитических превращениях, происходящих в структуре угольного вещества [11-14]. Осуществление теплового воздействия в присутствии катализаторов способствует увеличению скорости и удельной производительности процесса без повышения температуры, оптимизации состава газовой фазы и снижению до минимума потребления окислителей. При этом применимы два основных метода. Один из них включает непосредственное взаимодействие катализатора и угольного вещества на границе раздела их фаз. Другая группа методов отличается тем, что каталитические превращения происходят по механизму «опосредственного» катализа путем передачи действия катализатора через жидкие или газообразные компоненты реакционной среды. Предложены разнообразные способы применения катализаторов в процессах физико-химических превращений угля [12-14]. Установлено, что наиболее хороший контакт достигается при введении катализатора методами химического связывания с реакционноспособными функциональными группами на поверхности угля, внедрения в объем угольного вещества, а также при использовании катализаторов в растворенном, расплавленном или летучем состоянии. Высокую эффективность процесса можно достичь с помощью механических смесей измельченного или разведенного в жидкой среде твердого катализатора и угля, а также стационарного или кипящего слоя частиц катализатора.

В результате установлена принципиальная возможность интенсификации физико-химических превращений, происходящих при тепловом воздействии, в присутствии различных катализаторов. В табл. 1 представлены данные для бурого угля при температуре 850 °С.

Таблица 1 – Зависимость относительного выхода газа и скорости процесса теплового воздействия

Катализатор	Выход газа	Скорость процесса
Без катализатора	1,00	1,00
CO(OH) ₂	1,16	1,09
V ₂ O ₅	1,23	1,18
Fe ₃ O ₄	1,28	1,23
MgO	1,29	1,28
PbO ₂	1,35	1,28
ZnO	1,48	1,39
K ₂ CO ₃	1,95	1,78

Ускорение физико-химических превращений угольного вещества наблюдается при использовании в качестве катализатора солей и оксидов щелочных металлов. Так, благодаря каталитическому действию калия процесс осуществляется при температуре 700 °С вместо 1100-1600 °С в традиционных процессах.

Уменьшение температуры позволяет снизить требования к конструкционным материалам и отказаться от применения дорогостоящего кислородного дутья, необходимого для достижения высоких температур. Также катализатор способствует более интенсивному протеканию реакции метанирования. Введе-

ние солей калия позволило повысить производительность реакционного объема на 65 % и снизить себестоимость газов на 15 % [12-14].

Перспективным считается использование катализаторов в процессах теплового воздействия на основе оксидов металлов. Так, при 800-1000 °С скорость физико-химических превращений бурого угля увеличивается на два порядка при использовании никелевого катализатора. Его недостатком является дезактивация в присутствии серы и необходимость использования сравнительно высокой концентрации никеля (от нескольких процентов от массы угля).

Тепловое воздействие в присутствии пара и железных катализаторов может протекать лишь при низких давлениях. К примеру, японская фирма «Sumitomo metals» разрабатывала процесс газификации в расплаве железа [5]. Испытания проводились на пилотной установке производительностью по углю 60 т/с, по газу – 5-6 тыс. м³/ч. Уголь с кислородом и паром подавался в расплав железа с высокой скоростью, процесс протекал при атмосферном давлении с образованием высококалорийного газа (порядка 11 МДж/м³), содержащего 59-65 % CO, 26-33 % H₂, 3-6 % CO₂, свободного от метана, смолистых соединений и серы. Степень конверсии углерода составил 98 %, а термический КПД – 75-80 %. Простота конструкции в сочетании с высокими технико-экономическими показателями процесса, а также возможностью сочетать газификацию с переработкой металлических руд указывают на перспективность этого направления.

Большой интерес вызывает проведение теплового воздействия в присутствии дешевых и неагрессивных кальциевых катализаторов (карбонатов, ацетатов, хлоридов). Так, добавка 2 % Ca(OH)₂ в 10 раз повышала реакционную способность угля при температуре 650 °С, что аналогично подобной скорости без катализатора при 750 °С [5].

При определенных температурах наблюдается резкое повышение реакционной способности медных катализаторов при газификации угольных коксов в сухом воздухе [5,10]. Ведутся разработки процессов теплового воздействия в расплавах солей и металлов, которые могут играть роль как катализатора, так и теплоносителя. В таких процессах в расплав соды подают уголь, кислород (или воздух) и пар. Сера и компоненты золы переходят в расплав, поэтому часть его выводят из цикла, и охлаждают водой; сода регенерируется и возвращается в цикл. Преимуществом процесса является возможность использования угля любой степени метаморфизма, отсутствие стадий его подготовки (в частности, измельчения), полная очистка газа от сероводорода и паров смолы, ускорение физико-химических превращений под воздействием соды.

Однако использование каталитического эффекта в физико-химических превращениях угольного вещества связано с проблемой разработки простых и надежных методов введения катализатора в реакционную смесь и регенерации его для повторного использования. В качестве каталитически активных материалов оказалось возможным использование дешевых и доступных металлургических и котельных шлаков, ускоряющих реакции окисления, метанирования и конверсии угля. Было установлено, что при осуществлении процесса газификации в кипящем слое мартеновского шлака конверсия угля возрастает с 40 до 76 %

[12]. Применение циркулирующего слоя приводит к еще большему каталитическому эффекту, что позволяет сохранить высокую степень конверсии угля и повысить производительность газогенератора.

В результате выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Анализ исследований физико-химических процессов показал, что при тепловом воздействии на углеродсодержащие материалы происходят фазовые превращения, которые сопровождаются тепловыделением, образованием парогазовой фазы и диффузией газов в пористой среде, что зависит в большей степени от температуры воздействия.

2. Получила дальнейшее развитие нестационарная модель теплового воздействия на углеродсодержащие материалы, представляющие собой бинарную смесь угля и породы, с учетом теплообмена и пористости горной среды в условиях ограниченного доступа воздуха.

3. В результате аналитических исследований установлено, что нелинейную функцию $\frac{1}{\theta^2} e^{-\frac{1}{\theta}}$ с высокой степенью точности можно описать полиномом второй степени.

4. На основе математического моделирования установлены закономерности изменения безразмерной температуры теплового воздействия в зависимости от состава и свойств углеродсодержащих материалов, которые показали, что развитие процесса характеризуется резким подъемом температуры, что свидетельствовало о начале интенсивных физико-химических превращений углеродсодержащих материалов в присутствии катализаторов.

5. Установлена принципиальная возможность интенсификации физико-химических превращений, происходящих при тепловом воздействии на углеродсодержащие материалы, в присутствии солей и оксидов щелочных металлов, а также при использовании металлургических и котельных шлаков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брик, Д.В. Газифікація некондиційного вугілля Львівсько-Волинського басейну / Д.В. Брик, Ю.В. Стефанік // Углекислотный журнал. – 2010. – № 1-2. – С. 20-32.
2. Ключев, Э.С. Динамика газовыделения из углеродсодержащих материалов под действием теплового поля / Э.С.Ключев // Геотехническая механика: Межвед. сб. научн. трудов / ИГТМ. – Днепропетровск, 2013. – Вып. 111. – С. 49-59.
3. Фізико-хімічна геотехнологія / М.М. Табаченко, О.Б. Владико, О.Є. Хоменко, Д.В. Мальцев – Д.: Національний гірничий університет, 2012. – 310 с.
4. Крейнин, Е.В. Нетрадиционные термические технологии добычи трудноизвлекаемых топлив: уголь, углеводородное сырье / Е.В. Крейнин. – М.: МГГУ, 2004. – 300 с.
5. Химия и переработка угля / В.Г. Липович, Г.А. Калабин, И.В. Калечиц [и др.]. – М.: Химия, 1988. – 336 с.
6. Уголь – сырье для получения продуктов топливного и химико-технологического назначения / Г.С. Головин, В.В. Родэ, А.С. Малолетнев, В.В. Лунин // Химия твердого топлива – 2001. – №4. – С. 3-29.
7. Mountouris, A. Plasma gasification of sewage sludge: Process development and energy optimization / A.Mountouris, E.Voutsas, D.Tassios // Energy Conversion and Management, 2008. - No 49. - P. 2264 – 2271.

8. Зборщик, М.П. Предотвращение экологически вредных проявлений в породах угольных месторождений / М.П. Зборщик, В.В. Осокин. – Донецк: ДонГТУ, 1996.- 178 с.
9. Зборщик, М.П. Горение пород угольных месторождений и их тушение / М.П. Зборщик, В.В. Осокин. - Донецк, ДонГТУ, 2000. - 180 с.
10. Виленский, Т.В. Динамика горения пылевидного твердого топлива (Исследования на электронных вычислительных машинах) / Т.В. Виленский, Д.М. Хзмалян. – М.: Энергия, 1977. – 248 с.
11. Саранчук, В.И. Теоретические основы самовозгорания угля / В.И. Саранчук, Х.А. Баев. – М. Недра, 1976. – 205 с.
- 12 Орлова, В.М. Інтенсифікація процесу газифікації малометаморфізованого вугілля України з використанням металургійних шлаків: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.07 "Хімічна технологія палива і пально-мастильних матеріалів" / В.М. Орлова. – Харків, УХІН, 2005. – 19 с.
- 13 Кузнецов, Б.Н. Новые подходы к химической переработке ископаемых углей / Б.Н. Кузнецов // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 6. – 50-57.
- 14 Кусумано, Д. Каталитические процессы переработки угля / Д. Кусумано, Р. Делла-Бетта, Р. Леви. – М.: Химия, 1984. 288 с.

REFERENCES

1. Bryk, D.V. and Stefanyk, Yu.V. (2010), "Gasification of low-grade coal of Lviv-Volyn basin", *Uglekhimicheskyy jurnal* [Coal-chemical Journal], no 1-2, pp. 20-32.
2. Kliuiev, E.S. (2013), "Gas release dynamics of coal-contained materials under action of thermal field", *Geo-Technical Mechanics*, no 111, pp. 49-59.
3. Tabachenko, M.M., Vladyko, O.B., Homenko, O. Ye. and Maltsev, D.V. (2012), *Fiziko-himicheskaya geotekhnologiya* [Physical-and-chemical geotechnology], SHEI "NMU", Dnepropetrovsk, Ukraine.
4. Kreyinin, Ye.V. (2004), *Netraditsionnye termicheskie tehnologii dobychy trudnoizvlekaemykh topliv: ugol, uglevodorodnoe syrye* [Nontraditional thermal technologies of difficulty extracting fuels: coal, coal-hydrogen raw material], MGGU, Moscow, Russia.
5. Lipovich, V.G., Kalabin, G.A., Kalechits, I.V. and Ravich, B.M. (1988), *Himiya i pererabotka uglya* [Chemistry and coal processing], Himiya, Moscow, SU.
6. Golovin, G.S., Rode, V.V., Maloletnev, A.S. and Lunin, V.V. (2001), "Coal is the raw material of the products for fuel and chemical-technological purposes", *Himiya tverdogo topliva* [Chemistry of solid fuel], no. 4, pp. 3-29.
7. Mountouris, A., Voutsas, E. and Tassios, D. (2008), "Plasma gasification of sewage sludge: Process development and energy optimization", *Energy Conversion and Management*, no. 49, pp. 2264 – 2271.
8. Zborshchik, M.P. and Osokin, V.V. (1996), *Predotvrashchenie ekologicheskii vrednykh proyavleniy v porodakh ugolnykh mestorozhdeniy* [Prevention of environmentally harmful displays of rocks in coal deposits], DonGTU, Donetsk, Ukraine.
9. Zborshchik, M.P. and Osokin, V.V. (2000), *Gorenie porod ugolnykh mestorozhdeniy i ikh tushenie* [Rocks burning in coal deposits and its extinguishing], DonGTU, Donetsk, Ukraine.
10. Vilenskiy, T.V. and Hzmalyan, D.M. (1977), *Dinamika gorennya pylevidnogo tverdogo topliva (issledovaniya na vychislitelnykh mashinakh)* [The dynamics of the pulverized solid fuel combustion (Research on electronic computers)], Energiya, Moscow, SU.
11. Saranchuk, V.I. and Bayev, H.A. (1976), *Teoreticheskie osnovy samovozgoraniya uglya* [Theoretical foundations of spontaneous combustion of coal], Nedra, Moscow, SU.
12. Orlova, V.M. (2005), "The intensification of low-grade coal gasification of Ukraine using steel slags", Abstract of Ph.D. dissertation, Chemical technology of fuel and fuel lubricants, Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry, Kharkiv, Ukraine.
13. Kuznetsov, B.N. (1996), "New approaches to chemical processing of fossil coals", *Sorosovskiy obrazovatelnyi zhurnal* [Soros Educational Journal], no. 6, pp. 50-57.
14. Kusumano, D., Della-Beta, R. and Levy, R. (1984), *Kataliticheskie protsessy pererabotki uglya* [Catalytic processes of coal processing], Himiya, Moscow, SU.

Об авторе

Клюев Эдуард Сергеевич, магистр, младший научный сотрудник в отделе проблем разработки месторождений на больших глубинах, Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова Национальной академии наук Украины (ИГТМ НАН Украины), Днепропетровск, Украина, eduard_2105@mail.ru.

About the author

Klyuyev Eduard Sergeevich, Master of Science (Tech.), Junior Researcher in Department of Mineral Mining at Great Depths, M.S. Polyakov Institute of Geotechnical Mechanics under the National Academy of Sciences of Ukraine (IGTM, NASU), Dnepropetrovsk, Ukraine, eduard_2105@mail.ru.

Анотація. У статті представлено результати досліджень з вивчення процесів фізико-хімічних перетворень при тепловій дії на вуглецевмісні матеріали для отримання газової фази в геотехнологіях розробки родовищ.

В роботі обґрунтовано модель теплової дії на вуглецевмісні матеріали, які представляють собою бінарну суміш вугілля і породи, з урахуванням теплообміну і пористості гірничого середовища в умовах обмеженого доступу повітря. На основі виконаного моделювання нестационарних режимів теплової дії встановлено закономірності зміни температури процесу в залежності від складу і властивостей вуглецевмісних матеріалів. Визначено теплові критерії, при яких починається інтенсифікація фізико-хімічних перетворень у вуглецевмісних матеріалах, а також параметри протікання процесів каталізу, при яких збільшується швидкість і питома продуктивність процесу без підвищення температури. Встановлено, що інтенсифікація фізико-хімічних перетворень в гірничому середовищі відбувається в присутності солей і оксидів лужних металів, а також при використанні металургійних та котельних шлаків.

Проведені дослідження дозволили обґрунтувати і підвищити достовірність моделі нестационарної теплової дії на вуглецевмісні матеріали, визначити параметри термічного процесу для отримання газу і виявити найбільш прийнятний склад газової фази, знизити до мінімуму споживання окисників.

Ключові слова: тепла дія, вуглецевмісні матеріали, бінарна суміш, моделювання, каталіз.

Abstract. The paper presents the investigation results on processes of physical-and-chemical transformations occurred in the carbon-contained materials exposed to the thermal impact for producing gases by mining geotechnologies.

The paper describes a model of thermal impacting on the carbon-contained materials, presented as a binary coal-and-rock mixture, with taking into account heat exchange and porosity of the rock medium with limited access for air. On the basis of simulation of nonstationary modes of the thermal impact, physical laws were established for the process temperature changing depending on composition and properties of the carbon-contained materials. Heat criteria were defined, at which physical and chemical changes are intensified in carbon-contained materials. Catalysis parameters were described at which the process rate and specific productivity increase without a temperature rise. It is stated that physical and chemical changes in the rock medium are intensified at presence of salts and oxides of alkali metals and when metallurgical or boiler slag is used.

The findings have allowed to substantiate and improve accuracy of the non-stationary model of thermal impact on the carbon-contained materials; to determine the process parameters for producing gas and identify the most appropriate composition of the gas phase; and to reduce the oxidants consumption to minimum.

Keywords: thermal impact, carbon-contained materials, binary mixture, modelling, catalysis.

Статья поступила в редакцию 23.09.2015

Рекомендовано к публикации д-ром технических наук Софийским К.К.