

Академик НАН Украины А.Ф. Булат,
канд.техн.наук Л.Т. Холявченко,
инженеры С.Л. Давыдов, С.В. Демченко
(ИГТМ НАН Украины)
инж.А.А. Максакова,
(НПО «Доникс»)

КОНТРОЛИРУЕМЫЕ АТМОСФЕРЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПЛАЗМЕННОЙ ГАЗИФИКАЦИЕЙ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕД, В ТОМ ЧИСЛЕ ШАХТНЫХ МЕТАНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ

В роботі приведені результати моделювання процесу плазмової газифікації мінеральних середовищ, що містять в собі вуглець, для отримання захисних контрольованих атмосфер, які застосовуються для захисту об'єктів, в тому числі із металів, від впливу кисню навколишнього середовища при термічній дії на ці об'єкти. Доведена доцільність використання такої переробки.

THE CONTROLLABLE ATMOSPHERE OBTAINED BY PLASMA GASIFICATION OF CARBONIC MEDIA INCLUDING MINE METHANE-AIR MIXTURE

The paper presented the results of simulation of plasma gasification of the carbonic media to obtain protective controllable atmosphere, which are used to protect facilities, including a metal from exposure to oxygen environment during heat action on these items. The expediency of such processing is proofed.

Контролируемая атмосфера - газ, исключаящий контакт с кислородом окружающей среды объектов, в том числе из металлов, подвергающихся температурному воздействию и обеспечивающий наилучшие условия для их получения, переработки, использования или хранения. Различают бескислородные защитные газы и газы с ограниченным содержанием O_2 . При защите металлов при их термической обработке содержание O_2 в защитных газах может составлять 0,001% и ниже, содержание других компонентов определяется конкретными условиями технологии обработки. В защитном газе, используемом в противопожарных целях, присутствие O_2 допустимо до 5%, а в газах, предназначенных для хранения пищевых продуктов, его содержание может находиться в пределах от 2 до 15% [1].

Контролируемые атмосферы могут быть восстановительными, нейтральными (защитными), науглероживающими или обезуглероживающими. Их выбирают в зависимости от требований, предъявляемых к поверхности металла, а также от температуры и длительности термического воздействия, стоимости защитного газа и установок для его получения [2].

Самый распространенный метод получения контролируемой атмосферы - сжигание или газификация углеводородного топлива при различных соотношениях его компонентов. При коэффициенте избытка окислителя, меньше стехиометрическому ($a < 1$) (при газификации), производят бескислородный защитный газ, при $a > 1$ (сгорание) газ с ограниченным содержанием O_2 . Пламен-

ное сжигание углеводородов при $a=0,6-0,9$ приводит к получению так называемого экзогаза (5,0-11,5% CO_2 , 10-1% CO , 15-1% H_2 , 1,0% CH_4 , 69,0-86,5% N_2). Первая цифра соответствует $a=0,6-0,7$, вторая - $a=0,9-0,95$. Экзогаз используют непосредственно или подвергают дополнительному кондиционированию по одной из трех следующих схем: осушают до остаточного содержания H_2O 100мг/м³ и менее; очищают от CO_2 и осушают (состав: 15-1% CO , 15,5-1,0% H_2 , 73-98% N_2); освобождают от CO , очищают от CO_2 и осушают (состав: 15-1% H_2 , 85-99% N_2). Осушку осуществляют с помощью силикагелей и цеолитов, удаление CO_2 производят жидкими поглотителями или цеолитами. Применение последних обеспечивает одновременную осушку и очистку до остаточного содержания CO_2 - от 0,1 до 0,001%.. Удаление CO производят каталитической водопаровой конверсией его в H_2 и CO_2 при 450°C. При каталитическом сжигании природного газа (900-950°C) с $\alpha = 0,25$ и подводе теплоты от дополнительных источников, получают так называемый эндогаз (состав: 0-0,5% CO_2 , 19-20% CO , 39-40% H_2 , 0,5-1,0% CH_4 , около 40% N_2). Составы экзо - и эндогаза приведены в таблице 1 [1].

Таблица 1 – Составы экзо - и эндогаза

Газ	CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Точка росы,
Экзогаз	2-10	0,5-16	0,5-25	0-1	59-97	+20:--25
Эндогаз	0-1	18-20	32-50	1-2	24-38	+20:--25

Применение контролируемых атмосфер широко известно в технологиях термической обработки металлов и сплавов, придания им или поверхностям из металла заданных свойств и качеств. Для низкоуглеродных сталей: газовая цементация с добавкой природного газа или пропана; газовая цементация с добавкой аммиака; нитроцементация. Для средне- и высокоуглеродистых, легированных и быстрорежущих сталей: светлый отжиг; светлая закалка; пайка в печах; спекание; светлая и чистая нормализация. Для средне- и высокоуглеродистых сталей - восстановление углерода [3].

Известны многие способы производства идеальных защитных атмосфер из аргона, гелия и азота путем разделения атмосферного воздуха [4]. Недостатки этого способа - высокая стоимость получаемых газов, связанная, кроме всего прочего, с необходимостью глубокой и тщательной их очистки от кислорода и паров воды.

Существует множество схем и конструкций газогенераторов, предназначенных для получения контролируемых атмосфер. Они основаны на управляемой реакции неполного сгорания (газификации) углеводородов (газообразных, жидких или в твердом состоянии) при коэффициенте избытка окислителя $\alpha=0,27...0,3$ в присутствии катализатора. Примерами таких установок могут служить: например, МИМП-СШЗ – многофункциональный комплекс, позволяющий проводить все наиболее распространенные виды термической и химико-термической обработки в одном рабочем пространстве [2]. Генератор эндогаза CARBOCAT®, который устанавливается непосредственно в рабочую зону

печи, основан на способе получения контролируемых атмосфер для термической обработки деталей, в соответствии с которой газоздушную смесь с $\alpha=0,3...0,4$ через реторту подают в рабочее пространство печи, дополнительно смешивая его с углеводородными добавками 10...15%, и пропуская через токовый аппарат. Реакции при этом проходят с выделением тепла, образуя среду с температурой 950-1050°C. Используется при отжиге изделий из углеродистых сталей, создавая защитную атмосферу в печах при температурах от 950 до 1050°C. Известны эндотермические генераторы серии ЭНГ, которые предназначены для получения эндогаза, используемого в качестве защитной атмосферы в шахтных печах сопротивления при проведении технологических процессов термической и химико-термической обработки в металлургии и машиностроении. [5]

Однако все вышеперечисленные установки и аппараты по получению контролируемых атмосфер сами по себе громоздкие, металлоемкие, дорогостоящие и зачастую требующие очистки природного газа от серы, так как используются катализаторы, не допускающие ее присутствия даже в малых дозах. Это, в свою очередь, требует установки дополнительного дорогостоящего и громоздкого оборудования, для размещения которого часто требуются большие производственные площади. Кроме того, получение контролируемых атмосфер выше обозначенными способами и средствами, часто ограничено ассортиментом этих атмосфер через строго фиксированную температуру процесса.

В отличие от способов и средств, приведенных выше, плазменная переработка природного газа, метана, в том числе метано-воздушных шахтных смесей, не требует дополнительных мероприятий по очистке исходных газовых смесей, в том числе и от серы, которые при высоких температурах плазменного потока превращаются в другие устойчивые соединения. Электродуговой нагреватель газа (плазмотрон) позволяет продувать через него смеси газа с воздухом в любых соотношениях и регулировать температуру в зоне реакции в широчайшем диапазоне (1000-4000К), что существенно расширяет ассортимент получаемых контролируемых атмосфер.

Плазмотроны отличаются компактностью конструкции, малой металлоемкостью, высокими к.п.д. (78-90%) и производительностью. Применение их является одним из перспективных направлений в области получения защитных атмосфер в металлургической промышленности.

Для оценки возможности применения плазменных технологий в направлении создания средств для получения контролируемых атмосфер, авторами произведены исследования процесса плазменной газификации метана при различных исходных стехиометрических соотношениях CH_4 /воздух. При проведении расчетов использовалась отработанная для высокотемпературных процессов универсальная программа «ASTRA-4», основанная на фундаментальных законах термодинамики.

На рисунке 1 представлены результаты моделирования термодинамических процессов плазменной газификации метана, разбавленного воздухом в различных соотношениях компонентов метан/воздух (%).

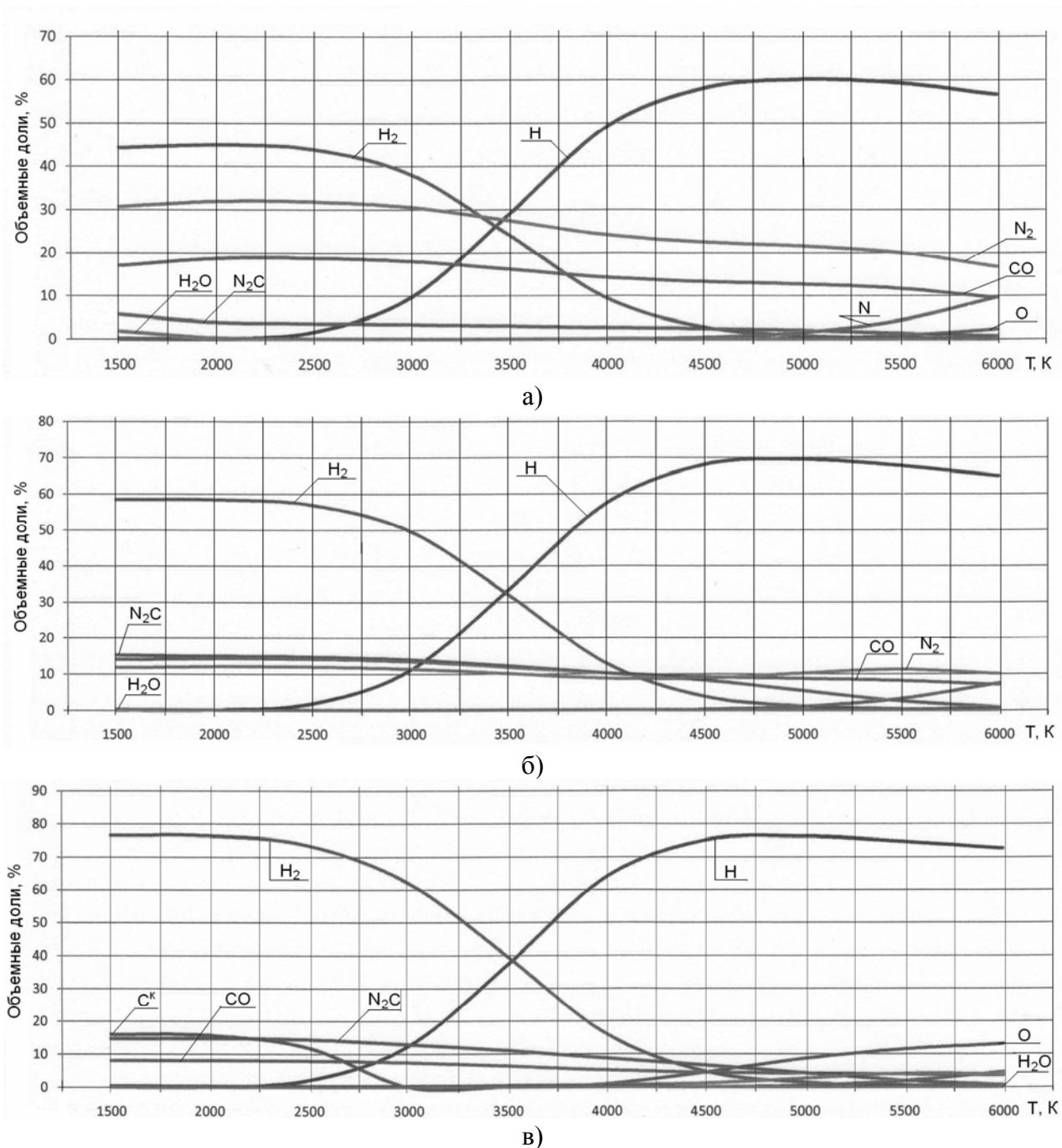


Рис. 1 – Моделирование процессов плазменной газификации метана при различных соотношениях компонентов смеси метан/воздух: а) 20/80%; б) 30/70%; в) 50/50%

В качестве плазмообразующей используется смесь выше приведенных газов, температура которых в плазматроне может регулироваться в диапазоне 1500-6000K путем изменения расхода входящих компонентов газовой смеси и током дугового разряда. Объем полученных газов может регулироваться мощностью плазматрона. Состав газов, участвующих в газификации, процентное содержание газовых смесей видно по зависимостям представленных на рисунке 1, которые получены моделированием процесса термических превращений.

Анализ состава защитной атмосферы при плазменной переработке метано-воздушных смесей с различными соотношениями вмещающих компонентов

(CH_4 /воздух, %), давлении $P=0,1$ МПа и различных температурах представлены на рисунке 2.

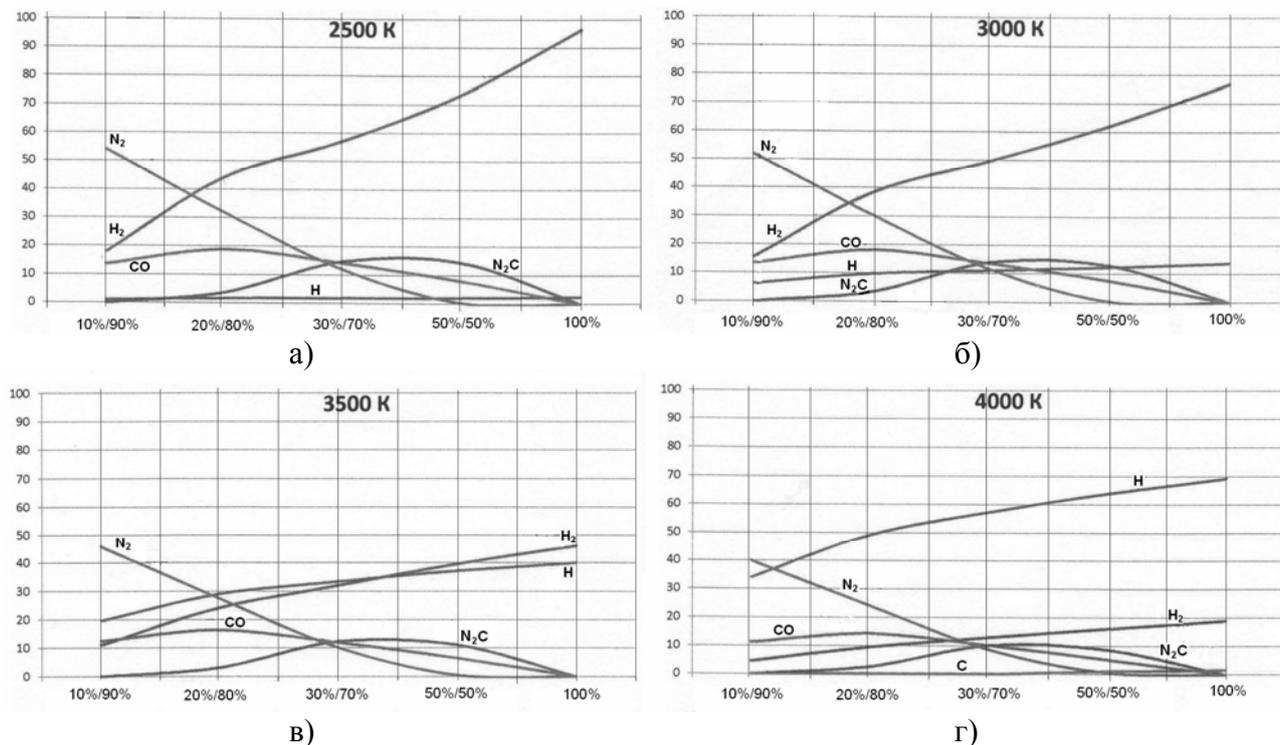


Рис. 2 - Состав защитной атмосферы, полученной плазменной переработкой метано-воздушных смесей при температурах: а) 2500К; б) 3000К; в) 3500К; г) 4000К

Из рисунка 2а можно видеть, что при содержании в исходной смеси 20% метана и 80% воздуха и нагреве ее до 2500К представляется возможным получить контролируемый газ со следующими параметрами: CO - 19%; N_2 - 32%; H_2 - 44%; H - 2%. С увеличением в смеси количества метана от 20 до 100% происходит увеличение молекулярного водорода от 20 до 96%. Количество азота и других газов уменьшается до нескольких процентов. Увеличение температуры свыше 2500К ведет к снижению в смеси содержания молекулярного водорода и увеличение его атомарной части (рис. 2 б, в, г). Например, при содержании в исходной смеси 20% метана, 80% воздуха и температуре 2500К можно получить следующий состав газа: CO - 18%; N_2 - 32%; H_2 - 43%; H - до 1%. Увеличивая температуру до 3500К (рис. 2в) получаем равный баланс между атомарным и молекулярным водородом и состав защитного газа при тех же соотношениях исходных компонентов: CO - 16%; N_2 - 28%; H_2 - 24%; H - 30%, остальные 2%. Дальнейшее увеличение температуры (4000-6000К) плазменной струи ведет к увеличению H до (70-80%) за счет молекулярного H_2 , объем которого снижается до мизерных долей %.

Анализ результатов моделирования защитной атмосферы, представленный на рисунке 2 показывает, что процессом плазменной газификации углеродсодержащих сред, какими являются метано-воздушные смеси, состав контролируемой атмосферы может регулироваться в широком диапазоне. Так, соотношения компонентов полученного газа регулируются практически от 95% чисто-

го молекулярного водорода, при 100% метана и 2500К (рис. 2а), до 70% атомарного водорода (рис. 2г) при повышении температур до 4000К. Более полный состав контролируемых атмосфер, получаемых с применением плазменных нагревателей газа, представлен в таблице 2. Способ производства контролируемых атмосфер защищен патентом [6].

Таблица 1 - Состав контролируемых атмосфер, получаемых плазменным способом

CH ₄ / воздух	Т, К	Выход газов, %												
		N ₂	NO	NO ₂	N ₂ C		H ₂ O	ОН	O ₂	O	CO ₂	CO	H	C (сажа)
0,02:1	1500	76,2	0,09	0,0001	-	-	6,94	-	13,28	-	3,47	-	-	-
	2000	75,9	0,59	-	-	-	6,85	0,14	12,9	-	3,45	0,01	0,0012	-
	2500	74,8	1,7	0,001	-	0,01	6,24	0,9	12,1	0,5	3,111	0,32	0,08	-
	3000	71,2	3,14	0,0012	-	0,56	4,06	2,8	10	3,59	1,6	1,69	1,1	-
0,05:1	1500	72,45	0,042	.	-	-	16,4	-	2,75	-	8,24	-	-	-
	2000	72,27	0,26	-		0,028	16,37	0,155	2,64	0,1	8,17	0,06	-	
	2500	70,97	0,81	-	0,1	0,51	15	1,08	2,94	0,24	6,69	1,43	0,18	-
	3000	66,23	1,87	-	2,3	2,29	10	3,76	3,81	2,21	2,83	4,8	2,39	-
0,08:1	1500	64,64	.	.	0,06	6,65	16,9	-	-	-	5,78	5,92	-	-
	2000	64,64	-	-	-	5,68	17,8	0,012	-	-	4,76	7	0,038	-
	2500	64,23	-	-	-	5,19	17,73	0,4	0,04	0,02	4,14	7,55	0,57	-
	3000	60,63	0,8	-	-	5,84	12,74	2,67	0,83	1	2,4	8,7	3,9	-
0,1:1	1500	59,32	-	-	0,22	12,78	14,32	-	-	-	4	9,3	-	-
	2000	59,3	.	-	0,02	11,86	15,1	-	-	-	2,93	10,5	0,05	
	2500	59,05	0,035			11,1	15,2	0,23	-		2,45	11	0,83	-
	3000	56,46	0,45	.	-	10,31	11	1,9	0,26	0,58	1,4	11,6	5,07	-
0,2:1	1500	40,96	-	.	2,25	34,65	4,7	-	-	-	0,86	16,55	-	-
	2000	42	-	-	0,381	35,31	3,25	-	-	-	0,37	18,5	0,09	-
	2500	41,8	.		0,1	34,4	3	0,026	-	-	0,26	18,7	1,47	-
	3000	40,32	-		0,042	29,7	2,5	0,248	-	-	0,21	18,1	8,6	-
0,3:1	1500	28,14	-	-	6,9	46,47	1,43	-	-	-	0,19	16,8	-	
	2000	29,12		-	5,4	45,93	0,2		-		0,019	18,4	0,11	
	2500	29	-	-	5,2	45,8	0,05	-	-	-	-	18,1	1,7	-
	3000	27,8	-	-	4,9	39,7	0,01	-	-	-	-	17,4	9,9	-
2:1	1500	0,34	-	-	9	85,37		-		-	0,19	5		33,3
	2000	0,239	-	-	9,1	85,31	-	-	-	-	0,019	4,9	0,15	33,15
	2500	0,182	-	-	8,83	82,17	-	-	-	-	-	4,9	2,28	28,93
	3000	0,16	-	-	7,1	67,96	-	-	-	-	-	4,63	13	-

Таким образом, плазмохимической конверсией углеродсодержащей среды можно получить любую защитную атмосферу в соответствии с конкретными технологическими требованиями термической обработки металла. При этом процессы, протекающие при температурах 2000 - 4000К, значительно увеличивают скорость химических реакций, а поэтому металлоемкость устройств многократно уменьшается.

Определенный интерес в направлении удешевления процесса получения защитных атмосфер вызывает плазменная переработка метано-воздушных сме-

сей, попутно добываемых в шахтах Донбасса в процессах дегазации пластов угля. На рисунке 3 представлены результаты термодинамического расчета высокотемпературной конверсии шахтных метано-воздушных смесей при различных соотношениях CH_4 /воздух (%).

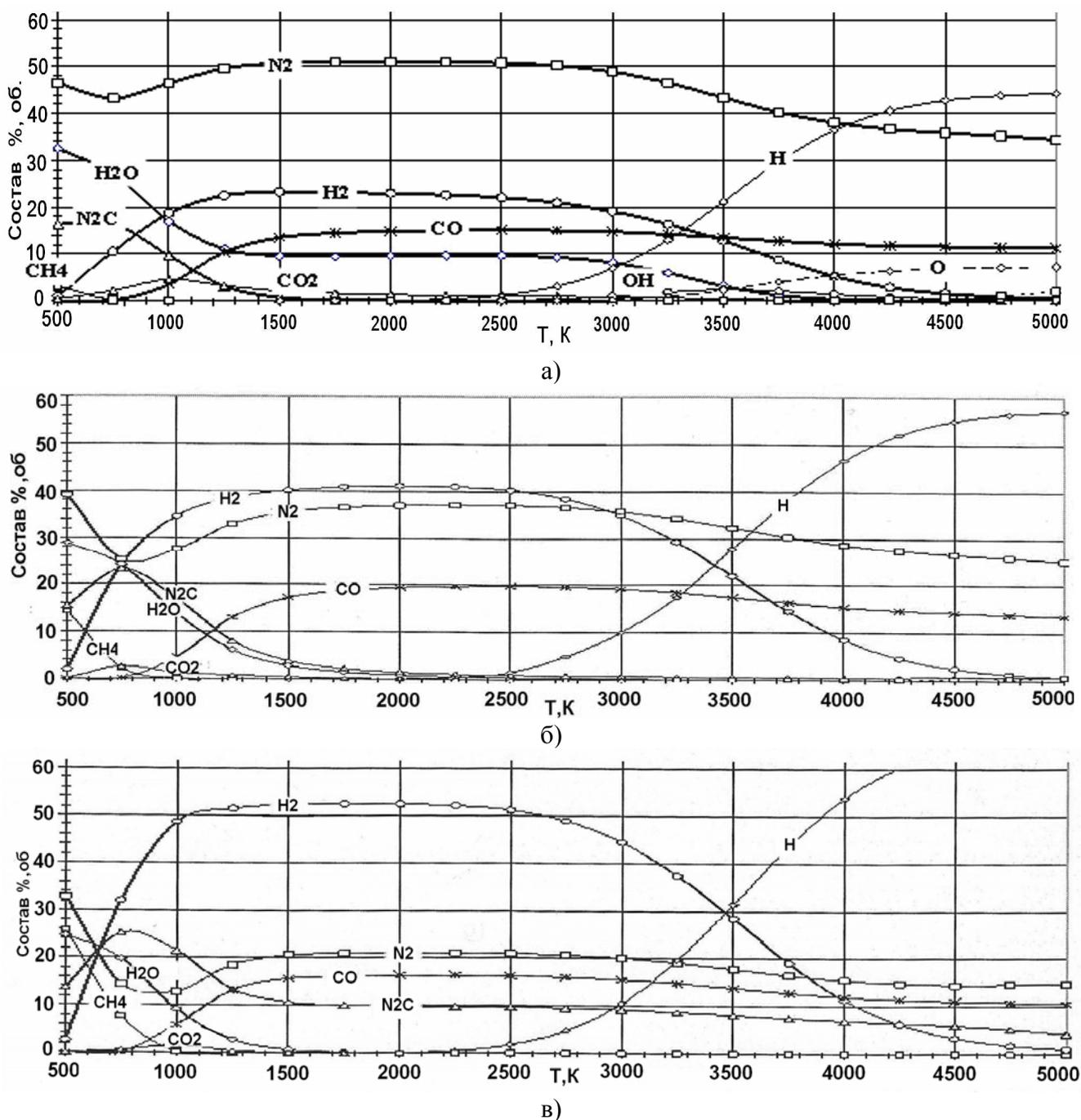


Рис. 3 - Высокотемпературная конверсия шахтной метано-воздушной смеси при соотношениях метан/воздух: а) 20/80%; б) 30/70%; в) 40/60%

Их анализ показывает, что 98-99% воздушно-метановой смеси перерабатывается в смесь атомарного углерода с нейтральным азотом, количество которого пропорционально содержанию воздуха в исходной смеси. Другие примеси (рисунок 3) составляют не более 10% по объему в виде CO_2 , воды и N_2C . При

избытке окислителя, в исходящей смеси находится до 10% H_2O , и при недостатке его – до 10% N_2C . Соединение N_2C неустойчивое и при добавлении окислителя распадается на N_2 и CO . Однозначно прослеживается, что качество защитного газа (его количество и соотношение основных компонентов) зависит от состава исходной смеси и, например, при 100% CH_4 можно получить в стехиометрических соотношениях чистый атомарный водород, если окислитель будет без инертных включений.

Анализ результатов показывает, что процесс конверсии шахтных метано-воздушных смесей позволяет получить ту же контролируемую атмосферу, что и при использовании природного газа, но цена может оказаться значительно предпочтительней.

Таким образом, результаты исследований подтверждают целесообразность использования плазменной конверсии углеводородов природного происхождения для получения защитных атмосфер, которая не требует дополнительной очистки исходных газовых смесей от серы. При этом плазменная газификация углеродсодержащих сред, в их смесях с воздухом, позволяет в широком диапазоне регулировать соотношение компонентов генерируемого газа и получить контролируемую атмосферу с параметрами, удовлетворяющими требованиям термической обработки металлов. Использование шахтных метано-воздушных смесей с содержанием метана 20-40 %, повсеместно добываемых шахтами Донбасса, может оказать заметное влияние на стоимостные показатели полученной контролируемой атмосферы, при сохранении качества атмосферы аналогичного с природным метаном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фастовский, В. Г. Инертные газы / В. Г. Фастовский, А. Е. Ровинский, Ю. В. Петровский. - М.: Атомиздат, 1972. – 352 с.
2. Эстрин, Б. М. Производство и применение контролируемых атмосфер. - М.: Металлургия, 1973. - 392с
3. Термическая обработка в машиностроении: Справочник / под ред. Ю. М. Лахтина, А. Г. Рахштадта. - М.: Машиностроение, 1980. - 783с.
4. Свенчанский, А.Д. Электрические промышленные печи. – М.: Энергия, 1975. – 384с.
5. Пат. 2048599 Российская федерация, С23С 8/20, С21D 1/74. Способ получения контролируемой атмосферы для термической и химико-термической обработки деталей [Электронный ресурс] / Емельянов П.П.; заявитель и патентообладатель Емельянов П.П. – Режим доступа: <http://ru-patent.info/20/45-49/2048599.html> - 20.11.1995. - Загл. с экрана.
6. Пат. 58359 Украины, С23С 8/00, С21D 1/74. Спосіб виробництва контрольованих атмосфер із природного газу для термічної обробки [Электронный ресурс] / Максаков А.И., Алимов В.И., Давыдов С.Л., Максакова А.А. – Режим доступа: <http://library.ukrpatent.org/document?fund=2&id=157403&dt=2011.07> – 11.04.2011. – Загл. с экрана.

Кандидаты техн. наук В.Л. Приходченко,
Е.А. Слащева,
инженеры В.Я. Осенний, Э.С. Ключев
(ИГТМ НАН Украины)

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ФЛОТАЦИИ ЧЕРВОНОГРАДСКОЙ ЦОФ В СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ

Наведено результати досліджень хімічного та мінералогічного складу твердого залишку після спалювання вугільних шламів. Проаналізовано основні напрямки його застосування у будівельній галузі з метою повної утилізації.

THE MAIN AREAS OF APPLICATION OF WASH SLURRY WASTES IN BUILDING BRANCH OF INDUSTRY

The investigation results of the chemical and mineralogical composition of solid residue after combustion of wash slurry wastes were shown. The main areas of its application in the in building branch of industry in order to its full utilization were analyzed.

Постановка задачи. При сложившихся условиях обогащению углей сопутствует образование значительных объемов вторичного минерального сырья в виде высокозольного угольного шлама. Его дальнейшее складирование неизбежно сопровождается негативными экологическими последствиями – загрязнением воздушного бассейна, почв и грунтовых вод на значительном расстоянии от мест хранения.

Анализ литературных источников [1-3] показал, что имеется большой научно-практический опыт по использованию отходов угольной промышленности при сжигании их в топках кипящего слоя, закладке выработанного пространства разрезов, рекультивации нарушенных земель, извлечении редких элементов (германия, скандия, иттрия и др.). Однако в связи с большой неоднородностью химического и минералогического составов углесодержащих отходов и малой степенью их использования, объемы вовлекаемого в хозяйственный оборот сырья незначительны. Поэтому исследования ИГТМ НАН Украины направлены на разработку научных основ энергокомплекса по безотходной переработке угольных шламов и низкосортных углей [4,5].

Целью работы является определение перспективных направлений использования золы, оставшейся после сжигания отходов углеобогащения, в качестве дополнительного сырья в строительной отрасли. Исходным материалом для термопереработки явились забалансовые угольные шламы, отобранные по периметру шламонакопителя № 1 Червоноградской ЦОФ. При проведении лабораторных анализов применялись методики, предусмотренные действующими стандартами.

Результаты предварительных анализов [6,7] показали, что изучаемые отходы представляют собой новый тип техногенного сырья. В их состав входит 30-37 % органических веществ (углефицированный детрит с частицами размером 0,1-0,5 мм и угольная пыль), 61-68 % золы и 2-2,2 % серы. Глинистых частиц выявлено от 10% до 70%. Соотношение основных минералов следующее: гид-