

УДК 662.743

Исследование влияния предварительной механической и механохимической активационной обработки материала на термолиз углей Тавантолгойского месторождения (Монголия)

Н. И. КОПЫЛОВ¹, Ю. Д. КАМИНСКИЙ¹, Ж. ДУГАРЖАВ², Б. АВИД²

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: kolyubov@narod.ru

²Институт химии и химической технологии АН Монголии,
ул. Мира, 4, Улан-Батор 210351 (Монголия)

E-mail: dugar21mn@yahoo.com

(Поступила 05.12.12)

Аннотация

Представлены результаты опытов ДТГА каменных углей Тавантолгойского месторождения (Монголия). Обнаружено, что при термическом разложении происходит интенсивное объемное расширение и одновременное спекание материала угля. При этом удаляются газовая, легкоплавкая и кипящая составляющие угля. Показано влияние предварительной механоактивации и ее продолжительности на характер разделения продуктов термолиза. Установлено, что угли без дополнительных добавок связующих пригодны для брикетирования.

Ключевые слова: каменный уголь, Тавантолгойское месторождение, термический анализ, термическое разложение, спекание; газовые, низкоплавкие и легколетучие составляющие угля, механохимическая активация

ВВЕДЕНИЕ

Динамика и характер термического разложения ископаемых углей определяется их составом [1–4]. В зависимости от химического и фазового состава, структуры и типа угля при его нагреве из материала в определенной специфической последовательности удаляются неконденсируемые газовые фракции, происходит плавление и возгонка конденсируемых продуктов термолиза. Предварительная механохимическая активация материала вносит свои коррективы в динамику термического разложения.

На примере каменных углей Тувинского месторождения [2–4] показано, что кратковременная (в пределах 1 мин) механоактивация в зависимости от состава угля может при-

водить к понижению температуры плавления и вскипания легкоплавкой составляющей, к расширению температурных диапазонов эндоэффектов этих преобразований, к смещению взрывных эффектов на кривых ДТА или их отсутствию при термическом анализе.

Более продолжительная механоактивация (3–10 мин) сопровождается более глубокими преобразованиями в материале проб, такими как изменения химического состава, структуры и физических свойств. На кривых термического анализа, как правило, фиксируются лишь реликты термических эффектов образования и вскипания легкоплавких фаз. Они в большей степени характерны для опытов с механоактивацией в течение 3 мин и в меньшей – с активацией в течение 10 мин. При этом на кривых ДТА проявляются низ-

котемпературные эффекты, обусловленные абсорбцией активированного материала компонентов воздушной среды (влаги, кислорода, углекислого газа и др.) [4].

Ископаемые угли Тавантолгойского месторождения Монголии по внешним признакам относятся к каменным углям и аналогично углям Тувинского месторождения могут иметь сложный состав, специфические физические и технологические свойства. При использовании их в качестве теплоносителя они могут так же отрицательно влиять на окружающую среду. В этой связи для определения возможности их брикетирования нами проведены термографические исследования процесса разложения материала и изучено влияние на него предварительной механической и механохимической активационной обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил материал каменных углей Тавантолгойского месторождения (Монголия) в виде усредненной, тонкоизмельченной (~ 0.02 мм) пробы пласта VIII и разовой кусковой пробы пласта IV.

Термический анализ проводили с помощью дериватографа модели MOM-1000 (“Паулик, Паулик–Эрдей”, Венгрия). Температурный диапазон составлял 650–700 °С. Скорость нагрева поддерживали на уровне 10 °С/мин. Масса навески равна (1 ± 0.2) г. опыты проводили в кварцевых тиглях. С целью устранить влияние внешней среды на материал пробы тигель накрывали крышкой из пенокорунда, которая обеспечивала свободную диффузию газовых составляющих, образующихся при нагреве.

Механохимическую активацию исходного материала осуществляли с использованием планетарной мельницы АГО-2 с водным охлаждением при временных режимах 1 и 3–10 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ДТГА пробы угля пласта VIII

Установлено (табл. 1), что результаты проведенных опытов практически одинаковы. Видно (рис. 1, а), что начало термического разложения материала отмечается резким взрыв-

ным эффектом, связанным с выделением газообразных составляющих при 420–490 °С. Потеря массы на этом этапе варьирует в пределах 5–7 %. Одновременно выделяются легкоплавкие фракции угля, чему на кривой ДТА соответствует эндоэффект с максимумом при 480–485 °С. Последующие этапы термолитоза носят монотонный ступенчатый характер. Суммарная потеря массы составляет 14–15 %. На кривой ДТА фиксируется острый экзотермический пик в температурном диапазоне 360–410 °С, природа которого не установлена. На кривых ТГ и ДТГ этот эффект никак не проявляется, следовательно, в данном случае речь может идти о фазовом или структурном превращении с выделением тепла.

В опытах с этой пробой отмечается спекание материала по всему объему и его уплотнение.

Активированный в течение 1 мин материал угля тоже начинает разлагаться по взрывному механизму в пределах 400–500 °С, потеря массы при этом достигает 4.6–6.6 % (см. табл. 1) и сопоставима с потерей массы в данном интервале температур неактивированной пробы. При последующем нагреве происходит монотонное поэтапное разложение с удалением газообразных и легкокипящих продуктов термолитоза (см. рис. 1, б). Суммарная потеря массы может несколько варьировать в зависимости от конечной температуры опыта. Так, при нагреве до 600 °С она находится в пределах 11.3–12.1 %, а при 680–700 °С достигает 16.9–20.9 %. Во всех опытах на кривых ДТА проявляются по два четких экзотермических эффекта. Первый экзотермический эффект отмечается до начала разложения и относится к структурному преобразованию в материале. Появление второго экзотермического эффекта можно объяснить тепловым эффектом горения возгоняемых продуктов термолитоза на выходе из тигля. Предварительная кратковременная активация угля, по-видимому, способствует активизации этого процесса. Так, из данных рис. 1 следует, что в случае исходной неактивированной пробы экзотермический эффект (510–610–660 °С) выражен не ярко и растянут в температурном интервале, в то время как активация материала резко интенсифицирует процесс горения и влияет на сужение его температурных пределов (530–545–600 °С).

ТАБЛИЦА 1

Термическое разложение тавангольского угля (проба пласта VIII)

Этапы	Исходная проба				Механоактивированная проба			
	Номер опыта				Номер опыта			
	1	2	3	4	1	2	3	4
	T, °C	Δm , %	T, °C	Δm , %	T, °C	Δm , %	T, °C	Δm , %
1	300–420	0.9	20	–	20–400	–	20–465	–
2	420–480	4.9	490–510	4.7	400–460	4.6	465–510	4.9
3	480–530	2.7	510–550	5.7	460–620	9.1	510–600	7.2
4	530–700	4.9	550–700	4.8	620–680	3.2	600	3.2
Σ	700	13.6	700	15.2	680	16.9	600	12.1
	T, °C	Δm , %	T, °C	Δm , %	T, °C	Δm , %	T, °C	Δm , %
1	300–420	1.1	300–500	–	20–510	1.0	–	–
2	420–480	6.6	500–510	6.6	510–520	5.4	–	–
3	480–530	13.3	510–700	13.3	520–600	4.9	–	–
4	620–680	–	700	20.9	600	11.3	–	–

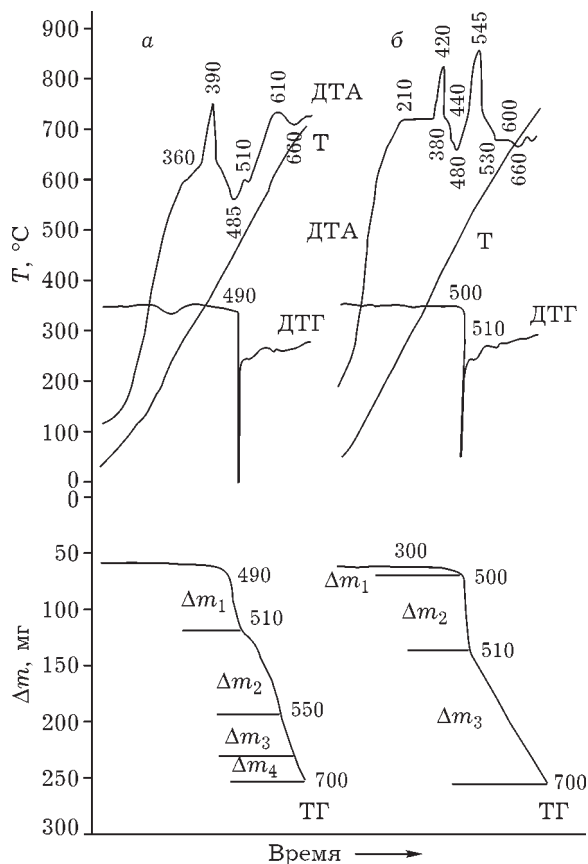
Примечание. Δm – потеря массы от исходной.

Рис. 1. ДТГА пробы пласта VIII: а – исходная проба; б – после механоактивации в течение 1 мин.

ДТГА пробы угля пласта IV

Материал пробы предварительно растирали в фарфоровой ступе кускового продукта (до крупности ≤ 0.5 мм). Судя по характеру кривых ДТА (рис. 2, а), в материале протекают сложные процессы преобразования, которые фиксируются на кривой ДТА четкими термическими эффектами: экзоэффекты – при 380, 500 и 520 °C, эндоэффекты – при 420, 590 и 640 °C. Это связано с тем, что при нагреве материала на определенных стадиях одновременно или последовательно реализуется несколько процессов: низкотемпературный структурный переход, плавление легкоплавкой углеводородной составляющей, отгонка газовой фракции, кипение и возгонка углеводородной составляющей и ее воспламенение на выходе из тигля (экзоэффект при 500–520 °C). Ход кривых, фиксирующих изменение массы образца (ТГ и ДТГ), показывает небольшую убыль массы при 90–100 °C

ТАБЛИЦА 2

Термическое разложение тавантолгойского угля (проба пласта VI)

Этапы	Исходная проба		Механоактивированная проба					
			Номер опыта					
	1	2	3	4	5	6	7	8
	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$
1	20–90	0.8	20–600	–	20–500	–	20–480	–
2	300–480	11.3	600–610	4.5	500–600	0.6	480–520	4.2
3	480–700	13.7	610–660	5.4	600–800	8.3	520–600	6.6
Σ	700	25.8	660	9.7	800	8.9	600	10.8

* Выдержка в течение 40 мин при 350 °С.

(~0.8 %), возможно, за счет потери сорбированной влаги. При 300 °С отмечается плавный характер потери массы, интенсивность которой постепенно возрастает к 440–480 °С и при дальнейшем повышении температуры до 700 °С становится равномерной. На первом этапе разложения (табл. 2, рис. 2, а) потеря мас-

сы составляет 11.3 %, на следующем – 13.7 %. Суммарная потеря массы к 700 °С достигает 25.8 % от массы исходной навески, что значительно превышает потерю массы в опыте с пробой угля пласта VIII. Возможно, это связано с исходным агрегатным состоянием проб: проба угля пласта IV приготовлена из кускового материала, а проба угля пласта VIII – растертый порошкообразный материал, из которого, благодаря наличию большой поверхности контакта с окружающей средой, при хранении значительная часть газовой составляющей могла диффундировать.

При плотной упаковке материала в тигле при температурах 450–480 °С происходит вспучивание и увеличение объема содержимого тигля, что обусловлено образованием в материале вязкой связующей массы. При последующем охлаждении образуется достаточно твердый пористый столбик.

Данные термического анализа материала пробы, механоактивированной в течение 3 мин, значительно отличаются от результатов, полученных для исходных проб: на кривой ДТА отмечаются лишь реликты термических эффектов термограмм исходной пробы, на кривой ТГ потеря массы начинается лишь с температуры примерно 600 °С (см. табл. 2, рис. 2, б) и носит ярко выраженный взрывной характер. Однако при этом спекания материала не наблюдалось. Последующий опыт по термолизу механоактивированного материала с выдержкой в течение 40 мин при 300–350 °С и дальнейшем нагреве показал, что процесс резкого уменьшения массы материала несколько смещается в область более низких температур (около 480 °С).

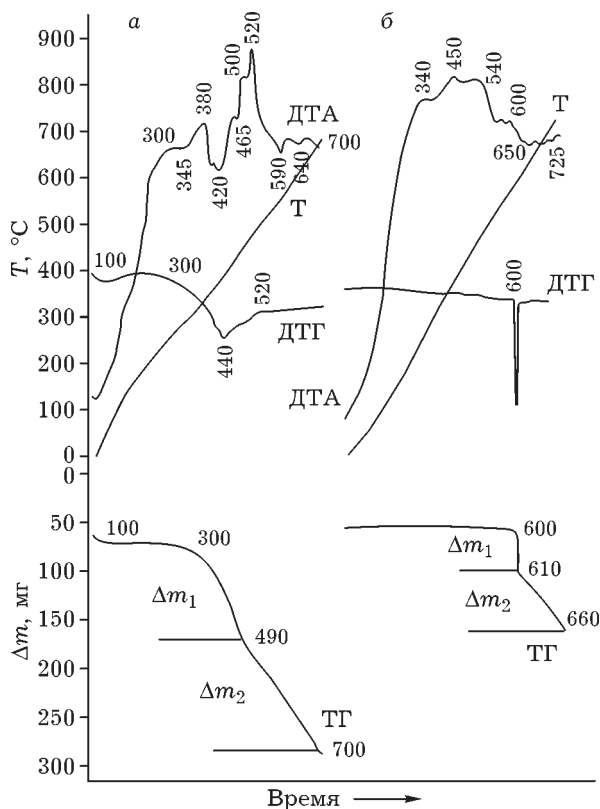


Рис. 2. ДТГА пробы пласта IV: а – исходная проба; б – после механоактивации в течение 3 мин.

Потеря массы активированной пробы происходит в два этапа: при 480–520 °С она составляет 4.2 %, а в интервале температур 520–600 °С – 6.6 %. Суммарная потеря массы достигла 10.8 % и более чем вдвое меньше суммарной потери массы исходной пробы при термическом анализе. Таким образом, кратковременная механоактивация (в пределах 1 мин) активирует материал, не изменяя его основной фазовый состав (опыты с пробой угля пласта VIII), но при увеличении времени активации (до 3 мин и более) в активированном материале происходят более глубокие изменения. В частности, в материале резко уменьшается содержание газовых, низкоплавких и легколетучих компонентов. По-видимому, значительная часть газовой составляющей угля диффундирует из материала угля уже при активации. Продолжительная механоактивация сопровождается увеличением содержания кислородсодержащих фаз и значительными изменениями фазового состава материала углей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты термографического исследования материалов проб каменного угля двух пластов (VIII и IV) показали, что в результате термолиза из угля происходит отгонка газообразной составляющей, а твердые углеводороды подвергаются последующему плавлению и возгонке. Глубина и количественные характеристики термического разложения угля при нагреве во многом определяются его исходным агрегатным состоянием (крупностью материала, предварительной подготовкой, режимом нагрева и конечной температурой опыта).

Так, тонкоизмельченная исходная проба пласта VIII при ДТГА до 660–700 °С характеризуется относительно низкой потерей массы – в пределах 13–15 %. При ее краткосрочной активации (в течение 1 мин) потеря

массы несколько увеличивается, причем чем выше предельная температура опыта, тем больше потеря массы. Так, если при конечной температуре опыта, равной 600 °С, потеря массы составляла почти 12 %, то при 680 °С она была уже 16.9 %, а при 700 °С – 20.9 %.

Исходный кусковой монолитный материал каменного угля пласта IV, подвергнутый ДТГА, имеет несколько иную картину термического разложения. На кривой ДТА более рельефно регистрируются термические эффекты возгонки газовой составляющей, плавления, возгонки и горения на выходе из тигля углеводородных твердых фаз. При этом потеря массы угля при нагреве достигает 26 %. Установлено, что при увеличении продолжительности предварительной механоактивации пробы до 3 мин и более происходит значительное удаление газовой составляющей материала, что сокращает потерю массы материала пробы угля при ее термографировании (в температурных пределах до 800 °С) до 9–11 %.

Сравнение данных термического анализа исходной тонкоизмельченной пробы пласта VIII и исходной крупнокусковой пробы пласта IV указывает на резкое различие по содержанию в них газовой составляющей – почти в два раза. По-видимому, это обусловлено более благоприятными условиями при хранении для диффузии газовой составляющей угля и обеднения из тонкоизмельченного продукта пробы пласта VIII, нежели из кускового материала пробы пласта IV.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Горная энциклопедия. Т. 5. М.: Сов. энциклопедия, 1991. С. 227.
- 2 Каминский Ю. Д., Копылов Н. И., Куликова М. П. // Науч. тр. ТуВИКОПР СО РАН. Кызыл, 2005. Вып. 8. С. 123–128.
- 3 Копылов Н. И., Каминский Ю. Д., Куликова М. П. // Хим. технология. 2008. Т. 9, № 4. С. 168–172.
- 4 Копылов Н. И., Каминский Ю. Д. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 3. С. 319–327.