

УДК 662.743

## Динамика термического разложения каменных углей Тавантолгойского месторождения Монголии

Н. И. КОПЫЛОВ<sup>1</sup>, Ю. Д. КАМИНСКИЙ<sup>1</sup>, Ж. ДУГАРЖАВ<sup>2</sup>, Б. АВИД<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: kolyubov@narod.ru

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии МАН,  
ул. Мира, 4, Улан-Батор 210351 (Монголия)

E-mail: dugar21mn@yahoo.com

(Поступила 02.02.13; после доработки 06.08.13)

### Аннотация

Проведено комплексное исследование термолитиза каменного угля Тавантолгойского месторождения (Монголия). Обнаружено, что при термолитизе в пределах температур 300–500 °С материал угля разлагается с выделением газовой, легкоплавкой и легкокипящей фаз, интенсивно увеличивается в объеме и спекается. В результате образуется достаточно прочный пористый спек, объем которого в 1.5–2 раза превышает объем исходной пробы. Показано, что тавантолгойские угли (без добавок связующих) можно использовать для брикетирования.

**Ключевые слова:** Тавантолгойское месторождение, каменный уголь, термолитиз, газовые составляющие, легкоплавкие, легколетучие фракции, спекание, пористость, брикетирование

### ВВЕДЕНИЕ

Угли Тавантолгойского месторождения (Монголия), как и угли Тувинского месторождения (Россия), относятся к каменным углям – одному из основных видов ископаемых углей [1]. Многие исследователи в разное время рассматривали тувинский угольный бассейн как потенциальный источник спекающихся углей, перспективный в плане расширения сырьевой базы коксования [2–5]. Однако на практике эффективность освоения разведанных его запасов ограничена высокой себестоимостью добываемого угля, сложной транспортной схемой его реализации и, как следствие, отсутствием спроса на внешнем рынке [6]. В связи с этим каменные угли Тувинского месторождения и продукты их переработки целесообразно использовать в качестве энергоносителей.

В то же время технологий предварительной обработки этих углей на сегодняшний день нет. Ввиду высокого содержания летучих и легкоплавких компонентов (неконденсируемых газов, каменноугольной смолы) уголь при горении в котлоагрегатах спекается, что сопровождается значительным химическим недожегом. Если учесть, что населенные пункты (в том числе и г. Кызыл) размещены в межгорных долинах, в атмосфере, особенно в зимний период, образуются застойные зоны со своеобразной “инверсионной крышей”, которая затрудняет перемешивание воздушных масс и очищение воздуха. Отсутствие циркуляции в приземном пространстве ведет к тому, что атмосферный воздух загрязняется продуктами неполного сгорания углей. Ситуация усугубляется еще и тем, что на поверхности сажевых частиц сорбируются многие загрязняющие вещества, в том числе канце-

рогенные полиароматические углеводороды, концентрации которых достигают граммов на килограмм [7]. Использование более безопасного в экологическом плане угольного топлива, в частности сухих угольных брикетов, позволит снизить вредные выбросы в атмосферу и степень ущерба окружающей среде от угольной энергетики. Другая значимая для региона проблема связана с необходимостью внедрять технологии по комплексной энергохимической переработке углей с целью повышения экономической отдачи от использования угольного сырья для получения минеральных масел, моторных топлив и т. п.

Все эти проблемы актуальны и для угледобывающей отрасли Монголии, поэтому по инициативе монгольской стороны в настоящее время ведутся работы по данной тематике на углях Баганурского и Тавантолгойского месторождений Монголии.

В работе [8] методом ДТГА исследовано термическое разложение каменных углей Тавантолгойского месторождения на пробах двух его пластов. Одна проба (пласт VIII) представляла собой усредненный тонкоизмельченный исходный продукт, а вторая (пласт IV) – кусковой материал. Установлено, что в результате термолиза в пробе при достаточно низких температурах (300–400 °С) происходит деструкция органической массы угля, выделяются летучие продукты, 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 его конечной температурой. По данным термического анализа, содержание газовой составляющей в тонкоизмельченной и крупнокусковой исходных пробах различается почти в два раза. Это обусловлено высокой диффузией газовой составляющей из измельченного материала при его хранении.

В настоящей работе комплексно исследовано термическое разложение укрупненной партии каменного угля Тавантолгойского месторождения, количественно определены газовая, легкоплавкая и конденсирующая составляющие.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены на пробах укрупненной партии (масса примерно 3 кг) тавантолгойского каменного угля, которая представляет собой смесь мелочи и кускового материала различной крупности.

Термический анализ (ДТГА) проводили с помощью дериватографа модели MOM-1000 (Paulik-Paulik-Erdely, Венгрия). Верхний температурный предел исследований ограничивался 650–700 °С. Скорость нагрева поддерживали на уровне 10 °С/мин. Масса навески составляла (1.0±0.2) г. Опыт проводили в кварцевом тигле с крышкой из пенокорунда, что предохраняет пробы от влияния окружающей среды и не препятствует диффузии газовых составляющих, выделяемых из угля при его нагреве.

Определение количественных и агрегатных изменений в процессе нагрева с улавливанием возгонов фракций угля осуществлялось на лабораторной установке, состоящей из стального реактора, в который помещался тигель с навеской (50–100 г), и соединенным с ним стальным патрубком сборником конденсируемых возгонов. Условия для улавливания конденсируемых фракций возгонов обеспечивали регулированием разряжения в системе с использованием водоструйного насоса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Исследование динамики термического разложения материала с использованием термического анализа (ДТГА)*

На рис. 1 приведена термограмма средней пробы исследуемого материала, характеризующая процесс его термического разложения. Видно, что фазовые и химические изменения, происходящие в материале, имеют сложную динамику. Уже на участках кривых ДТА, ДТГ и ТГ, соответствующих температуре 100–140 °С, отмечается небольшой эффект, который сопровождается незначительной потерей массы образца. Далее наблюдается эффект при примерно 300 °С со слабым увеличением массы (0.5 %); затем масса вновь незначительно уменьшается (примерно на 1.8 %). В данном интервале температур общая потеря массы пробы составила 2.4 %.

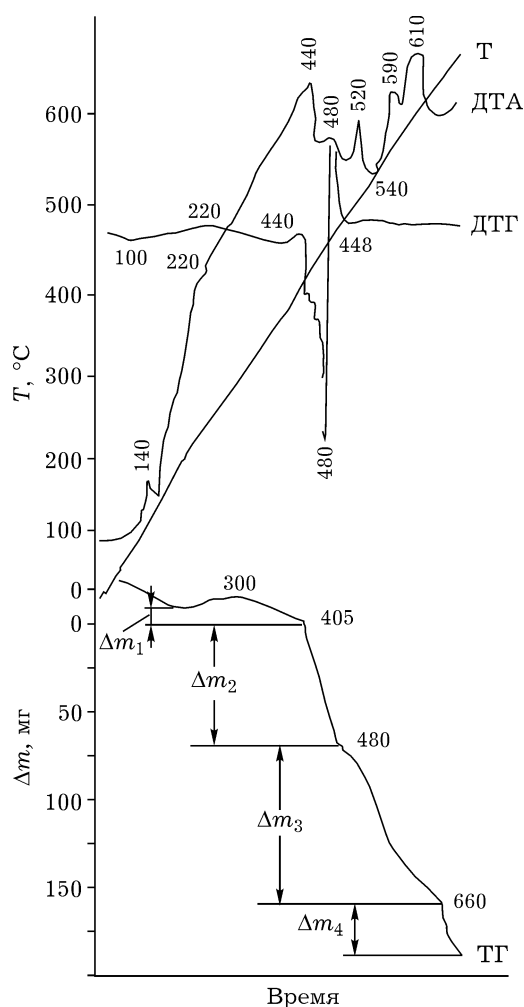


Рис. 1. ДТГА пробы укрупненной партии каменного угля Тавантолгойского месторождения.

Последующий взрывной эндоэффект при 405–440 °C отмечается на кривых ДТГ и ДТА и характеризуется резкой потерей массы на кривой ТГ ( $\Delta m_2 \sim 8.2\%$ ). При этом кривая ДТГ резко устремляется вниз, а затем также рез-

ко вверх, после чего выполаживается. Последующие фазовые преобразования, отмечаемые на кривой ДТА при температурах 500, 540, 590 и 650 °C, сопровождаются монотонным уменьшением массы. В температурном диапазоне 480–610 °C потеря массы суммарно достигает 11.0 %, а в интервале 610–680 °C – 3.5 %.

Общая суммарная убыль массы образца составляет примерно 25 % от исходной навески. Во всех опытах отмечалось интенсивное вспучивание материала навески, образование пористого спека в верхней части образца и плотное спекание в его нижней части.

### Укрупненные опыты термического разложения каменного угля

Результаты опытов представлены в табл. 1–3. Как следует из данных табл. 1, потеря массы материала при нагреве до 600 °C и выдержке при этой температуре (опыты № 1–3, 5) варьирует в пределах 20.35–25.45 % (при среднем значении 22.78 %). В опыте № 4 убыль массы образца очень незначительна (10.45 %) и не коррелирует с данными остальных опытов. По-видимому, это обусловлено особенностью агрегатного состава исходного материала, низким содержанием газовой компоненты в составе угля. Длительное пребывание угля в виде мелкой сыпучей крупки в контакте с воздушной средой способствует интенсивной диффузии газовой составляющей в окружающую среду, а также химическому и физическому выветриванию легкоокисляющихся и удаляемых в окружающую среду составляющих материала данного типа угля.

ТАБЛИЦА 1

Результаты опытов проб каменного угля Тавантолгойского месторождения с нагреванием и выдержкой (1 ч) при 600 °C

| Номер опыта | Материал          | $\Sigma \Delta m$ , % | Конденсат, % | Газовая фракция, % | Примечания                |
|-------------|-------------------|-----------------------|--------------|--------------------|---------------------------|
| 1           | Средняя проба     | 24.6                  | 7.9          | 16.70              | Вспучивание, спекание     |
| 2           | То же             | 25.45                 | 9.3          | 16.15              | То же                     |
| 3           | То же             | 20.7                  | 8.73         | 12.00              | То же                     |
| 4           | Мелочь из пакета  | 10.45                 | 8.90         | 1.60               | Вспучивания нет, спекание |
| 5           | Проба из монолита | 20.35                 | 10.09        | 10.26              | Пористый спек             |
| 6           | Усредненная*      | 22.78                 | 9.00         | 13.78              | Вспучивание, спекание     |

\*Средняя суммарная по опытам № 1–3, 5.

ТАБЛИЦА 2

Результаты опытов с поэтапной температурной выдержкой (2 ч) проб тавантолгойского каменного угля

| T, °C | Опыт № 1, средняя проба |              |                 | Опыт № 2, проба монолита |              |                 | Опыт № 3, средняя проба |              |                 |
|-------|-------------------------|--------------|-----------------|--------------------------|--------------|-----------------|-------------------------|--------------|-----------------|
|       | ΣΔt, %                  | Конденсат, % | Газовая фаза, % | ΣΔt, %                   | Конденсат, % | Газовая фаза, % | ΣΔt, %                  | Конденсат, % | Газовая фаза, % |
| 200   | –                       | –            | –               | 3.2                      | 0.9          | 2.3             | 0.5                     | –0.5         | –               |
| 300   | 2.54                    | 1.1          | 1.44            | 1.0                      | –            | 1.0             | 2.3                     | 0.76         | 1.54            |
| 400   | 7.30                    | 1.9          | 5.40            | 10.82                    | 2.94         | 7.88            | 8.7                     | 2.0          | 6.7             |
| 450   | 5.9                     | 1.5          | 4.4             | –                        | –            | –               | –                       | –            | –               |
| 500   | 3.4                     | 1.5          | 1.9             | 4.8                      | 2.7          | 2.1             | 5.8                     | 1.0          | 4.8             |
| 550   | 1.8                     | 1.3          | 0.5             | –                        | –            | –               | –                       | –            | –               |
| 600   | 1.9                     | 1.6          | 0.25            | 3.5                      | 2.5          | 1.0             | 4.4                     | 2.82         | 1.58            |
| Σ600  | 22.84                   | 8.9          | 13.85           | 23.32                    | 9.04         | 14.28           | 21.74                   | 7.12         | 14.62           |

Количество получаемого конденсата возгонов легкокипящих фракций в среднем составило почти 9 % от исходного продукта (при диапазоне 7.9–10.09 %). Максимальное количество конденсата (10.09 %) получено в опыте № 5, где исходная проба была приготовлена из измельченного материала кускового монолита. В то же время данные по массе конденсата для опыта № 4 (8.9 %), где исходным продуктом служила мелочь из па-

кета укрупненной партии, хорошо согласуются с данными других опытов.

В табл. 2 приведены результаты опытов нагрева материала в общем интервале температур до 600 °C с выдержкой в течение 2 ч через интервалы в 100 °C. Видно, что процесс термического разложения для усредненных проб, приготовленных измельчением кускового материала разной степени крупности, и для пробы, полученной измельче-

ТАБЛИЦА 3

Сводные данные опытов по термолитизу тавантолгойского каменного угля, % от исходной массы навески

| Номер опыта | Проба                  | T, °C | Время, ч | ΣΔt, % | Конденсат, % | Газовая фаза, % | Примечания   |
|-------------|------------------------|-------|----------|--------|--------------|-----------------|--|
| 1           | Разовая                | 680   | –        | 24.7   | –            | –               | Опыт ДТГА, вспучивание   |
| 2           | Средняя по массе       | 600   | 1.0      | 24.6   | 7.9          | 16.7            | Увеличение объема в 1.5–2 раза, пористый спек                    |
| 3           | То же                  | 600   | 1.0      | 25.45  | 9.3          | 16.15           | То же, пористый донный спек                                      |
| 4           | То же                  | 600   | 1.0      | 20.7   | 8.73         | 11.27           | Выброс из реактора газа при 450–500 °C                           |
| 5           | Средняя сыпучей партии | 600   | 1.0      | 10.45  | 8.9          | 1.55            | Увеличение объема, спекание                                      |
| 6           | Из монолита            | 600   | 1.5      | 20.35  | 10.09        | 10.26           | Увеличение объема, пористый спек                                 |
| 7**         | Средняя по массе       | 600   | 2.0      | 22.84  | 8.9          | 13.94           | Увеличения объема нет, плотный спек в донной части, верх сыпучий |
| 8**         | Из монолита            | 600   | 2.0      | 23.32  | 9.04         | 14.28           | То же; при 400–500 °C выброс газа из реактора                    |
| 9**         | Средняя по массе       | 600   | 2.0      | 21.74  | 7.12         | 14.62           | Увеличение объема, пористый спек                                 |
| 10          | Усредненная            | 600   | –        | 22.96  | 8.73         | 14.23           | Исключая опыт № 5  |

\* Опыты с выдержкой по 2 ч на каждом температурном интервале (см. табл. 2).

нием цельного монолита, реализуется по единому механизму.

Интенсивно термическое разложение осуществляется в интервале температур 400–500 °С с максимальной отгонкой газообразных и легколетучих составляющих угля: в пределах до 15 % от исходной массы пробы, из которой 10–12 % приходится на удаление газовой составляющей, т. е. 70–80 % от общего количества потери массы пробы.

Потеря массы материала при температуре до 300 °С достигает почти 3 % для усредненных проб и 4 % для кусковой пробы. Конденсат выделяется равномерно во всех температурных этапах: начиная с незначительных концентраций (0.5 %) при  $\leq 200$  °С и 1.5–3.0 % на каждом последующем температурном этапе. Суммарная убыль массы во всех опытах сопоставима и составляет 21.74–23.32 % от исходной массы пробы. Эта величина складывается из количества конденсата возгонов (в пределах 7.12–9.04 %) и газовой фракции (в пределах 13.85–14.62 %). Для данной серии опытов характерно отсутствие вспучивания и увеличения объема проб. После каждого этапа, начиная с 300 °С, отмечалось спекание материала в донной части тигля с сохранением верхнего сыпучего слоя.

Полученные результаты опытов по термическому разложению исследуемой партии каменного угля сведены в табл. 3. Видно, что результаты всех опытов (с поэтапной выдержкой материала проб и без нее) хорошо коррелируют между собой. Исключение составляют данные опыта с пробой сыпучей части материала (№ 5), где количество конденсата сопоставимо со средними значениями (8.9 %), а количество газовой фракции на порядок меньше (1.6 %). В результате общая потеря массы для данной пробы при ее термическом разложении составила 10.45 %, что меньше половины потери массы для усредненных проб и пробы из монолита.

Характерная особенность поведения данного типа угля при его термическом разложении состоит в том, что объем проб увеличивается в 1.5–2.0 раза при их нагреве в непрерывном режиме до температур  $\geq 600$  °С. В то же время при поэтапных температурных выдержках этого не наблюдается, но сохраняется спекание материала в донной части пробы, по-видимому, вследствие дре-

нажа жидких фракций при их образовании и последующем нагреве.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что термическое разложение каменных углей Тавантолгойского месторождения определяется исходным агрегатным состоянием проб, т. е. крупностью исходного материала, а также конечной температурой термолиза.

Суммарная потеря массы при термическом разложении усредненных по крупности исходного материала проб при непрерывном нагреве до 600 °С и выдержке в течение 2 ч варьирует в пределах 20.35–25.45 %. Эта величина складывается из количества образующего конденсата возгонов (7.90–10.09 %) и газовой составляющей (10.26–16.70 %).

Данные по термическому разложению пробы, приготовленной из мелкой, сыпучей части материала укрупненной партии, резко отличаются от таковых для усредненных проб. Хотя по количеству удаленных из проб конденсатов возгонов (8.9 %) они близки к средним значениям, по отгонке газовой составляющей они почти на порядок (1.6 %) меньше по сравнению с данными для углей данной партии. Это согласуется с данными, полученными в опытах с усредненной измельченной пробой угля пласта VIII [8].

Суммарная убыль массы проб в опытах с поэтапной температурной выдержкой равна 21.74–23.32 % и сопоставима с данными, полученными при непрерывном нагреве. Эта величина складывается из количества конденсата возгонов (7.12–9.04 %) и газовой составляющей (13.85–14.62 %). Процесс термического разложения угля начинается уже при  $\leq 250$  °С (0.5 %) и интенсивно развивается при 400–500 °С с потерей массы до 15 % от исходной навески, включая почти 10 % газовой составляющей.

При непрерывном нагреве происходит спекание и интенсивное вспучивание материала, его объем возрастает примерно в 1.5–2.0 раза. Материал представляет собой ноздреватый, пористый продукт. Его донная часть более плотная по сравнению с верхней частью. При поэтапных температурных выдержках, начиная с 300 °С и на всех по-

следующих этапах, в донной части материал спекается, а в верхней части сохраняется его сыпучая структура. При этом объем пробы не увеличивается.

Из полученных результатов следует, что каменные угли Тавантолгойского месторождения можно использовать для брикетирования (без добавления связующих) и получения ценной углехимической продукции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Горная энциклопедия, Т. 5. М.: Советская энциклопедия, 1991. С. 227.
- 2 Семенов П. П. // Кокс и химия. 1958. № 6. С. 10–11.
- 3 Лоскутов Е. Ж. // Уч. зап. ТНИИЯЛИ. 1959. Вып. 7. С. 210–212.
- 4 Фаткулин И. Я., Ольшанецкий Л. Г., Пантелеев Е. В., Киселев Б. П. // Кокс и химия. 1994. № 7. С. 2–5.
- 5 Лебедев В. И., Кужугет К. С. Минерально-сырьевой потенциал Республики Тыва: возможности его использования в 1999–2001 гг. и перспективы дальнейшего освоения. Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 1998. С. 22–24.
- 6 Каминский Ю. Д., Полугрудов А. В., Куликова М. П., Копылов Н. И., Кара-сал Б. К., Соян М. К., Котельников В. И., Молдурушку Р. О., Бурдин Н. В., Каминская Н. А. Создание технологий и оборудования высокоэффективной экологически безопасной переработки минерального сырья и техногенных отходов: Сводный отчет по конкурсному проекту СО РАН, Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2006. 116 с.
- 7 Шибанов В. И. Обобщение результатов геологоразведочных работ по Улуг-Хемскому угольному бассейну по состоянию на 01.01.1993 г. Кызыл: ТТФГИ, 1994.
- 8 Копылов Н. И., Каминский Ю. Д., Дугаржав Ж., Авид Б. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 5. С. 493–497.