

УДК 662.731

DOI: 10.15372/ChUR20180603

Характеристика пористой структуры и реакционная способность полукоксов каменных углей

Н. И. ФЕДОРОВА¹, Ю. Н. ДУДНИКОВА¹, Л. М. ХИЦОВА¹, А. Н. ЗАОСТРОВСКИЙ¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}

¹Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: iccms@iccms.sbras.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: bic@catalysis.ru

Аннотация

Приведены результаты исследования пористой структуры и реакционных свойств полукоксов, полученных из углей технологических марок Д, ДГ, Г, Ж и К путем низкотемпературного пиролиза при 600 °С в реторте Фишера. Установлено, что развитие пористой структуры при полукоксовании зависит от природы исходного сырья, поскольку с ростом стадии метаморфизма углей снижается удельная поверхность полукоксов, полученных на их основе. Сравнительный анализ показал, что полукоксы, полученные из углей более высокой степени метаморфизма, характеризуются пониженной реакционной способностью по отношению к кислороду. Выявлена зависимость температуры начала потери массы (T_1) и температуры максимальной скорости потери массы (T_{\max}) процесса окислительной деструкции исследованных образцов полукоксов от их удельной поверхности. Установлено, что с ростом удельной поверхности полукоксов показатели T_1 и T_{\max} снижаются.

Ключевые слова: каменные угли, низкотемпературный пиролиз, полукоксы, структура пористая, термогравиметрический анализ, окислительная деструкция

ВВЕДЕНИЕ

Все известные методы пирогенетической переработки каменных углей основаны на их способности претерпевать химические превращения при нагревании. Наиболее интенсивно процессы термического распада отдельных классов соединений, входящих в органическую массу углей, протекают в интервале температур 300–600 °С, после чего преобладают процессы структурирования в твердых остатках карбонизации [1, 2]. Это говорит о том, что процесс превращения угля в кокс многостадийный, и тело кокса формируется поэтапно, через стадию образования полукоксов.

В последнее время при исследовании свойств кокса особое внимание уделяется его

пористости, так как именно она определяет его реакционную способность в различных технологических процессах, в частности при выплавке металлов [3–6]. В большинстве работ исследуется пористая структура высокотемпературных коксов [7–10], тогда как пористость полукоксов изучена в меньшей степени [11]. Однако исследования в данном направлении позволяют прояснить закономерности трансформации пористой структуры в процессе коксования. Результаты подобного рода исследований необходимы и для совершенствования технологических процессов получения углеродных сорбентов на основе каменных углей: традиционные технологии их производства включают стадию карбонизации исходного материала с созданием первичной порис-

той структуры, и стадии активации, напрямую связанную с реакционной способностью карбонизатов по отношению к различного рода окислителям (кислород воздуха, CO_2 , водяной пар) [12].

В данной работе приведены результаты исследования пористой структуры полукоксов, полученных из каменных углей различного марочного состава, и определения их реакционной способности по отношению к кислороду методом термогравиметрического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для низкотемпературного пиролиза использованы пять образцов каменных углей, отобранных на различных угледобывающих предприятиях Кузнецкого угольного бассейна: марки Д (шахта Алексеевская), марки ДГ (шахта Котинская), марки Г (шахта им. Кирова), 39 (шахтоуправление Карагайлинское), 50 (шахта Березовская).

Технический анализ углей проводили стандартными методами. Состав органической массы углей определяли методами элементного анализа.

Петрографический анализ выполняли с использованием автоматизированного комплекса оценки марочного состава углей системы SIAMS-620 (Россия) в среде масляной иммерсии. Подсчет микрокомпонентов производился автоматически при увеличении в отраженном свете в 300 раз. Отнесение угольных образцов к марочному составу проводилось в соответствии с единой классификацией углей по генетическим и технологическим параметрам на основании значений отражательной способности витринита ($R_{o,r}$), суммы фюзенизированных компонентов ($\Sigma\text{ОК}$) и выхода летучих веществ (V^{daf} , %).

Полукоксование углей осуществляли по стандартной методике в реторте Фишера по ГОСТ 3168-93 (ИСО 647:1974). Суть стандартного метода заключается в нагревании в стеклянной реторте (емкостью 100 см^3) навески испытуемого топлива до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и определении выхода первичной смолы (T_{sK}) и пирогенетической воды (W_{sK}) с последующим их разделением, а также выхода полукокса (sK) и газообразных продуктов (G_{sK}).

Удаление пирогенетической воды осуществлялось методом Дина и Старка. Этот метод предполагает образование азеотропа, состоя-

щего из воды и растворителя, который отгоняется в насадку Дина и Старка, а после охлаждения происходит расслоение воды и растворителя. Содержание первичной смолы полукоксования определяется как разность между массой полученного конденсата и пирогенетической воды. Выход полукокса определяли весовым методом.

Величину удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) и характеристики пористой структуры (общий объем пор V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$; объем мезо- и микропор, $V_{\text{ме}}$ и $V_{\text{ми}}$, $\text{см}^3/\text{г}$) изученных образцов углеродных материалов получали из анализа изотерм адсорбции-десорбции N_2 при $-195.97 \text{ }^\circ\text{C}$ (77.4 K), измеренных на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020. Перед проведением адсорбционных измерений исследуемые образцы вакуумировали непосредственно в специальном порту прибора при $350 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 ч до остаточного давления не менее 0.005 мм рт. ст. Измерения изотерм адсорбции-десорбции азота вели в области равновесных относительных давлений паров от 10^{-3} до $0.995 P/P_0$. Средний диаметр пор оценивали по формуле $D_{\text{cp}} = 4V_{\Sigma}/S_{\text{ВЕТ}}$. Объем макропор определяли по формуле $V_{\text{ма}} = V_{\Sigma} - (V_{\text{ми}} + V_{\text{ме}})$.

Для определения реакционной способности полукоксов (размер частиц менее 0.2 мкм) по отношению к кислороду воздуха использовали метод термогравиметрического анализа (ТГА), широко применяется при изучении углеродсодержащих материалов с различной структурой, поверхностью и пористостью [3, 13-16], отличается простотой эксперимента, возможностью использования для получения гравиметрических кривых термоанализаторов различных марок, большой информативностью получаемых кривых потери массы в переменном температурном поле, а также возможностью исследовать и сравнивать образцы с различной термостойкостью [17, 18].

Опыты проводили с использованием термоанализатора фирмы Netzsch STA 449 в следующих условиях: масса образца 35 мг ; тигель платиново-иридиевый; нагрев до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в окислительной среде (смесь азота и кислорода, проток 20 и $20 \text{ см}^3/\text{мин}$). В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ), скорость потери массы (ДТГ) и кривые дифференциального термического анализа (ДТА). Температурный интервал ос-

новой окислительной деструкции на кривой ТГ и ДТА устанавливали методом касательных с помощью программного обеспечения Netzsch Proteus. Для оценки реакционной способности окисления использовали следующие показатели [15]: T_1 – температура начала потери массы, определяемая по началу перегиба кривой ТГ и ДТГ; T_{max} – температура, при которой достигается максимальная скорость окисления, определяемая по кривой ДТГ; V_{max} – максимальная скорость в точке перегиба кривой ДТГ; T_2 – конечная температура, при которой происходит выгорание коксового остатка; ΔT – температурный интервал потери массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика исследованных проб углей приведена в табл. 1 и 2. Согласно результатам петрографического анализа (см. табл. 1), это угли различных стадий метаморфизма; показатель отражения витринита ($R_{o,r}$) изменяется от 0.58 (образец марки Д) до 1.01 % (об-

разец марки К). Угольные образцы марок Д, ДГ, Г и Ж содержат значимое количество витринитовых компонентов (Vt), максимальным содержанием характеризуется образец марки Д (до 89 %). Наибольшее количество инертинита (I) и отошающих компонентов ($\Sigma OK = 64 \%$) установлено для образца марки К.

Зольностью образцов изменяется от 2.5 % для образца марки ДГ до 8.9 % для образца марки Ж. С ростом генетической зрелости образцов уменьшается выход летучих веществ (V^{daf}) и атомное отношение Н/С и О/С. Наибольшее количество кислорода и гетероатомов содержится в органической массе угольного образца марки Д (см. табл. 2). Следует отметить и некоторую окисленность угольного образца марки СС, на что указывает повышенное атомное отношение О/С.

Результаты процесса полукоксования испытуемых углей приведены в табл. 3. В результате низкотемпературного пиролиза из углей марок Д и ДГ образовался слабоспекшийся полукок, представляющий собой кусочки, которые разрушались при небольшом

ТАБЛИЦА 1

Характеристика петрографического состава исследованных образцов углей

Код образца	Петрографические параметры, %				Показатель отражения витринита		Марка угля (ГОСТ 25543–88)
	Vt	Sv	I	ΣOK	$R_{o,r}$, %	σ_R	
37	89	2	9	10	0.58	0.02	Д
61	83	4	13	15	0.64	0.04	ДГ
40	72	4	24	26	0.75	0.06	Г
39	86	2	12	13	0.81	0.06	Ж
50	31	13	56	64	1.01	0.04	К

Примечание. Vt – витринит, Sv – семивитринит, I – инертинит, ΣOK – сумма отошающих компонентов, $R_{o,r}$ – показатель отражения витринита, σ_R – стандартное отклонение, Д – длиннопламенный, ДГ – длиннопламенный газовый, Г – газовый, Ж – жирный, К – коксовый, КС – коксовый слабоспекающийся, СС – слабоспекающийся.

ТАБЛИЦА 2

Характеристика исследованных образцов углей

Марка угля	Технический анализ, %				Элементный состав, % на daf			Атомное отношение	
	W^a	A^d	V^{daf}	S_t^d	С	Н	(O + N + S)	Н/С	О/С
Д	1.8	9.4	44.4	0.3	79.4	5.6	15.0	0.85	0.14
ДГ	2.5	2.5	42.8	0.5	81.9	5.6	12.5	0.82	0.11
Г	1.1	4.5	42.2	0.4	83.7	5.6	10.7	0.80	0.10
Ж	1.1	8.9	33.5	0.3	87.8	5.9	6.3	0.81	0.05
К	1.0	8.1	22.8	0.5	88.9	4.9	6.2	0.66	0.05

Примечание. W^a – влага аналитическая, A^d – зольность, V^{daf} – выход летучих веществ, S_t^d – общая сера, daf – сухое беззольное состояние образца.

ТАБЛИЦА 3

Выход продуктов полукоксования образцов углей

Марка угля	Выход продуктов полукоксования, % на daf			
	sK	T _{sK}	W _{sK}	G _{sK}
Д	67.2	10.1	7.7	15.0
ДГ	70.0	12.1	7.3	10.7
Г	70.3	13.4	7.0	9.3
Ж	73.5	11.3	2.2	13.0
К	84.3	5.6	1.5	8.6

Примечание. sK – выход полукокса, T_{sK} – выход смолы, W_{sK} – выход пирогенетической воды, G_{sK} – выход газообразных продуктов и потери.

надавливании. Из угля марки Г получен полукокк спекшийся и слабо сплавленный, из марок Ж и К – достаточно вспученный. Наименьший выход полукокса отмечен при использовании угля марки Д. С ростом стадии метаморфизма исследованных углей количество полукокса, образующегося при низкотемпературном пиролизе, увеличивается на фоне уменьшения смоляных и парогазовых продуктов.

Параметры пористой структуры, рассчитанные по изотермам адсорбции-десорбции азота, представлены в табл. 4. Видно, что образцы полукокса, полученных из углей марок Д и ДГ, обладают достаточно развитой удельной поверхностью (более 400 м²/г). Полукокк, полученный на основе более зрелого угля марки К, имеет наименьшее значение S_{БЕТ} (практически в три раза, порядка 130 м²/г). Следовательно, с ростом стадии метаморфизма углей уменьшается удельная поверхность полукокса, полученных на их основе.

ТАБЛИЦА 4

Характеристика пористой структуры исследованных образцов полукокса (ПК)

Код образца	S _{БЕТ} , м ² /г	V _Σ , см ³ /г	V _{mi} , см ³ /г	V _{me} , см ³ /г	V _{ma} , см ³ /г	V _{mi} /V _Σ , %	V _{me} /V _Σ , %	V _{ma} /V _Σ , %	D _{ср} , нм
Д	431	0.21	0.11	0.05	0.05	52.4	23.8	23.8	2.0
ДГ	415	0.19	0.11	0.03	0.05	57.9	15.8	26.3	1.9
Г	287	0.13	0.08	0.01	0.04	61.5	7.7	30.8	1.8
Ж	328	0.16	0.08	0.03	0.05	50.0	18.8	31.2	2.0
К	131	0.06	0.03	<0.01	0.03	50.0	16.7	33.3	1.9

Примечание. S_{БЕТ} – удельная поверхность; V_Σ – общий объем пор; V_{mi} – объем микропор; V_{me} – объем мезопор; V_{ma} – объем макропор; V_{mi}/V_Σ – относительное содержание микропор; V_{me}/V_Σ – относительное содержание мезопор; V_{ma}/V_Σ – относительное содержание макропор; D_{ср} – средний диаметр пор.

При низкотемпературном пиролизе пористая структура полукокса из всех исследованных марок углей формируется за счет образования преимущественно микропор (см. табл. 4), доля которых составляет порядка 50 %. Наибольшее относительное содержание микропор определено для образцов, полученных из углей марок Г (более 60 %) и ДГ (порядка 58 %). Следовательно, исследованные образцы микропористые с достаточно малым объемом мезо- и макропор. Таким образом, развитие пористой структуры при полукоксовании зависит от природы исходного сырья, так как с ростом стадии метаморфизма углей снижается удельная поверхность полукокса, полученных на их основе. Другими словами, каждый угольный предшественник при получении полукокса в процессе низкотемпературного пиролиза проявляет свои особенности формирования пористого пространства, что, вероятно, обусловлено свойствами и особенностями строения его органической массы.

Результаты исследования реакционной способности полукокса, полученных из индивидуальных углей, приведены в табл. 5. Видно, что температуры, соответствующие началу реакции (T₁) и максимальной скорости (T_{max}) реакции полукокса с кислородом, зависят от природы исходных углей: минимальные значения характерны для полукокса из низкометаморфизованных углей марок Д, ДГ и Г, максимальные – для полукокса, полученных из среднеметаморфизованных углей марок Ж и К. Таким образом, структура полукокса из среднеметаморфизованных углей менее реакционно-способна к окислительному воздействию.

ТАБЛИЦА 5

Реакционные характеристики лабораторных полукоксов (ПК), полученных из индивидуальных углей при 600 °С

Код образца	V_{\max} , % /min	Температурные границы основного разложения, °С				Δm , мас. %, при температурах, °С	
		T_1	T_{\max}	T_2	$\Delta t = T_2 - T_1$	$\Delta t = T_2 - T_1$	
ПК Д	4.15	344	490	600	256	80.0	
ПК ДГ	4.39	348	517	618	270	90.0	
ПК Г	4.30	367	538	640	273	87.2	
ПК Ж	4.22	386	544	660	274	88.1	
ПК К	4.34	404	569	680	276	89.2	

Примечание. T_1 – температура начала потери массы; T_{\max} – температура при которой достигается максимальная скорость окисления; T_2 – конечная температура, при которой происходит выгорание органической массы; V_{\max} – максимальная скорость окисления при T_{\max} ; Δt – температурный интервал потери массы; Δm – потеря массы в соответствующем температурном интервале.

Известно, что реакционная способность кокса связана с его химическим составом и физико-химическими свойствами [19–22]. Например, авторы [21] показали, что резкое изменение скорости окисления, сопровождаемое выгоранием коксов, зависит от пористой структуры и химических свойств реакционной поверхности.

На рис. 1 приведены графические зависимости температуры начала потери массы процесса окисления T_1 и температуры максимальной скорости потери массы T_{\max} исследованными образцами полукоксов от их удельной

поверхности. Наблюдается общая тенденция уменьшения T_1 и T_{\max} с увеличением $S_{\text{ВЕТ}}$ исследованных образцов. Графические зависимости носят линейный характер. Анализ уравнений и их статистической оценки показывает, что приведенные взаимосвязи характеризуются высокими коэффициентами корреляции (0.92 и 0.94 соответственно) и детерминации (0.86 и 0.88). Известно, что из углей средних стадий метаморфизма (переходящих при нагревании в пластическое состояние) образуется кокс с высокой степенью упорядочен-

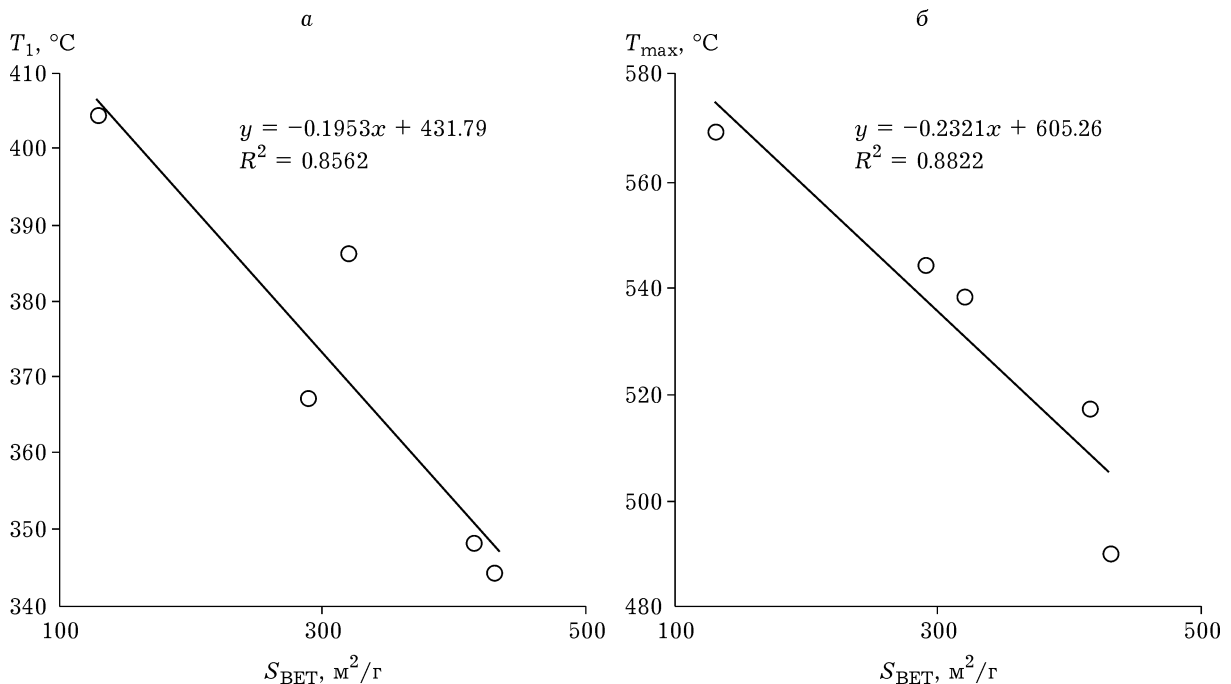


Рис. 1. Взаимосвязь удельной поверхности полукоксов, полученных из индивидуальных углей, с температурой начала потери массы процесса окисления T_1 (а) и температурой максимальной скорости потери массы T_{\max} (б).

ности его углеродистого скелета и удельной поверхностью, связанной с макро- и микропористостью [1, 19]. Следовательно, показатель T_1 для исследованных полукоксов определяется двумя противодействующими факторами: совершенствование их структуры способствует увеличению данного показателя, а возрастание удельной поверхности – снижению T_1 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы пористая структура и реакционная способность по отношению к кислороду полукоксов, полученных из индивидуальных углей различных стадий метаморфизма, с показателем отражения витринита ($R_{o,r}$) 0.58–1.01 %. Установлено, что развитие пористой структуры при полукоксовании зависит от природы исходного сырья, так как с ростом стадии метаморфизма углей наблюдается тенденция к снижению удельной поверхности полукоксов, полученных на их основе. Максимальная удельная поверхность определена у полукокса, полученного из угля технологической марки Д (431 м²/г). Согласно данным ТГА, полукоксы, полученные из индивидуальных углей более высокой степени метаморфизма, характеризуются пониженной реакционной способностью: для них характерны более высокие значения T_1 и T_{max} . Выявлена взаимосвязь температуры начала потери массы (T_1) и температуры максимальной скорости потери массы (T_{max}) в процессе окисления исследованными образцами полукоксов от их удельной поверхности. Показано, что с ростом удельной поверхности полукоксов показатели T_1 и T_{max} снижаются. Таким образом, каждый угольный предшественник при получении полукоксов проявляет свои особенности в формировании как пористого пространства, так и реакционной способности по

отношению к кислороду, что в первую очередь обусловлено строением и свойствами его органической массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Грязнов Н. С. Основы теории коксования. М.: Металлургия, 1976. 312 с.
- 2 Макаров Г. Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых. М.: Химия, 1986. 496 с.
- 3 Звягинцева Е. В., Скрипченко Г. Б. // Химия тв. топлива. 2000. № 6. С. 61–72.
- 4 Базегский А. Е., Денисов Ю. М., Волынкина Е. П. // Кокс и химия. 2000. № 11–12. С. 15–17.
- 5 Мирошниченко Д. В., Улановский М. Л. // Кокс и химия. 2004. № 5. С. 21–31.
- 6 Гюльмалиев А. М., Султангузин И. А., Бологова В. В. // Химия тв. топлива. 2012. № 2. С. 22–24.
- 7 Гуляев В. М., Барский В. Д., Рудницкий А. Г., Кравченко А. В. // Кокс и химия. 2013. № 1. С. 23–27.
- 8 Жуй Го, Чжан Сунь, Вэнь-цзя Ху, Ин-хуа Лян // Кокс и химия. 2014. № 11. С. 11–14.
- 9 Хуань Чэн, Ци Ван, Сон Чжан, Син Хань // Кокс и химия. 2015. № 9. С. 12–23.
- 10 Федорова Н. И., Манина Т. С., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 3. С. 385–391.
- 11 Федорова Н. И., Дудникова Ю. Н., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2018. № 4. С. 29–33.
- 12 Нечаева Т. С., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2017. № 6. С. 25–29.
- 13 Родькин С. П., Белихмаер Я. А. // Химия тв. топлива. 1978. № 2. С. 82–85.
- 14 Смуткина З. С., Фролова Н. В., Добровольский Н. Н., Скрипченко Г. Б. // Химия тв. топлива. 1979. № 3. С. 17–20.
- 15 Звягинцева Е. В., Скрипченко Г. Б. // Химия тв. топлива. 2000. № 5. С. 67–78.
- 16 Зорин М. В., Матюхин В. И., Матюхина А. В., Яшманова Н. В. // Кокс и химия. 2016. № 5. С. 20–27.
- 17 Федорова Н. И., Хицова Л. М., Мальшева В. Ю., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 3. С. 321–326.
- 18 Федорова Н. И., Хицова Л. М., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 2. С. 217–224.
- 19 Скляр М. Г. Интенсификация коксования и качество кокса. М.: Металлургия, 1976. 255 с.
- 20 Скляр М. Г., Слободской С. А., Данг В. Х., Гамазина Г. А. // Кокс и химия. 1988. № 3. С. 9–11.
- 21 Егорочкин В. М., Кириленко М. Г., Оренбах М. С. // Химия тв. топлива. 1986. № 3. С. 119–122.
- 22 Мирошниченко Д. В., Улановский М. Л. // Кокс и химия. 2004. № 5. С. 21–31.