

УДК 662.741

DOI: 10.15372/KhUR20170311

Термогравиметрическое исследование витринитов каменных углей различных стадий метаморфизма

Н. И. ФЕДОРОВА¹, Л. М. ХИЦОВА¹, В. Ю. МАЛЫШЕВА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Федеральный исследовательский центр 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

(Поступила 01.06.17)

Аннотация

Приведены результаты термогравиметрического исследования витринитов каменных углей различных стадий метаморфизма. Показано, что с повышением степени метаморфизма витринитов при их пиролизе в инертной атмосфере в интервале температур 300–600 °С растет температура начала потери массы, убывает скорость смоло- и газовой выделения, а максимум термического разложения угольного материала на кривой ДТГ сдвигается в область более высоких температур. При изучении влияния скорости нагрева на процесс деструкции органического вещества витринитов установлено, что при ее повышении (от 5 до 40 °С/мин) в интервале температур 300–600 °С возрастает максимальная скорость термического разложения на кривой ДТГ и температура, при которой она достигается.

Ключевые слова: каменные угли, витринит, стадии метаморфизма, термогравиметрический анализ, пиролиз

ВВЕДЕНИЕ

Угли в различных технологических процессах и, в том числе, при коксовании испытывают воздействие высоких температур. Поэтому для обеспечения более эффективного их использования необходимо определить характеристики термических свойств углей различной генетической природы и степени метаморфизма.

Ископаемые угли представляют собой сложную природную композиционную систему из органических микрокомпонентов (мацералов) и минеральных включений. Из четырех групп микрокомпонентов (витринит, семивитринит, инертинит и липтинит), слагающих органическое вещество каменных углей, определяющее значение для техноло-

гических свойств имеет витринит, который отвечает за спекаемость и коксуемость углей, растворимость в органических растворителях, физико-механические свойства и т. д. [1, 2].

Одним из наиболее быстрых и удобных методов исследования поведения веществ в условиях постоянного повышения температуры является термогравиметрический метод, с помощью которого можно выявить определенные различия в свойствах образцов, в частности петрографических составляющих углей, что представляет особый интерес для углехимиков.

Цель проведенной работы – установить зависимость температурных границ термической деструкции витринитов углей от стадии их метаморфизма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались витринитовые концентраты, которые получали путем расслоения гумусовых углей различных стадий метаморфизма в смеси четыреххлористого углерода и бензола плотностью 1.27 г/см³. Выбор плотности раствора определялся тем, что максимальное содержание витринизированных включений концентрируется во фракциях, всплывающих в жидкостях плотностью <1.3 г/см³ [2–4]. Аналитическим исследованиям подвергались пробы с размером частиц менее 0.2 мм.

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

Петрографический анализ выполняли на автоматизированном комплексе оценки марочного состава углей системы SIAMS-620 (Россия) в среде масляной иммерсии. Подсчет микрокомпонентов производился автоматически при увеличении в отраженном свете в 300 раз.

Степень ароматичности f_a рассчитана по формуле Ван-Кревелена [5, 6], выведенной применительно к каменным углям:

$$f_a = (100 - V^{\text{daf}}) \cdot 12 \cdot 100 / (1240C^{\text{daf}})$$

где C^{daf} – содержание углерода в угле, мас. %; 12 – атомная масса углерода, 1240 – условная молекулярная масса коксового остатка.

Существует несколько методов оценки степени ароматичности углей, но вышеуказанный метод, основанный на данных термогравиметрии и элементного анализа, самый простой.

ТАБЛИЦА 1

Петрографический состав исследованных образцов витринитов

Код образца	Петрографические параметры, %				Показатель отражения витринита		Стадия метаморфизма
	Vt	Sv	I	ΣОК	$R_{0,r}$, %	σ_R	
1	96	1	3	4	0.63	0.04	I
2	92	1	7	8	0.72	0.07	I–II
3	95	1	4	5	0.82	0.05	II
4	92	2	6	7	0.84	0.05	II
5	78	2	20	21	0.98	0.04	II–II
6	79	6	15	19	1.27	0.04	III–IV
7	75	9	16	22	1.31	0.05	IV
8	81	7	12	17	1.41	0.06	IV

Примечание. Vt – витринит, Sv – семивитринит, I – инертинит, ΣОК – сумма отошающих компонентов, $R_{0,r}$ – показатель отражения витринита, σ_R – стандартное отклонение.

ТАБЛИЦА 2

Характеристика исследованных образцов витринитов

Код образца	Технический анализ, %			Элементный состав, % на daf			Атомное отношение		f_a
	W^a	A^d	V^{daf}	C	H	(O + N + S)	H/C	O/C	
1	1.9	3.6	43.0	82.2	6.0	11.8	0.88	0.11	0.66
2	1.1	2.8	42.2	83.2	6.0	10.8	0.87	0.10	0.67
3	0.9	4.9	39.1	85.3	6.0	8.7	0.84	0.08	0.69
4	0.9	4.6	36.2	85.7	5.9	8.4	0.83	0.07	0.72
5	0.8	4.4	35.7	86.3	5.8	7.9	0.81	0.07	0.72
6	0.5	1.4	22.5	88.7	5.3	6.0	0.72	0.05	0.85
7	0.5	1.7	22.6	88.6	5.3	6.1	0.72	0.05	0.85
8	0.8	1.5	21.5	88.5	5.3	6.2	0.72	0.05	0.86

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

Термический анализ проводили на термоанализаторе фирмы Netzsch STA 409 в следующих условиях: масса образца 20 мг; тигель платиново-иридиевый; нагрев до 1000 °С в среде гелия с различной скоростью нагрева – 5, 10, 20 и 40 °С/мин. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ) и скорость потери массы (ДТГ). Для характеристики термического разложения использовали следующие показатели: T_{\max} – температура максимальной скорости разложения, V_{\max} – скорость разложения в точке перегиба. Температурный интервал основного пика разложения на кривой ДТГ устанавливали, используя метод касательных: T_1 – начало процесса, T_2 – конец основного термического разложения. Потерю массы Δm рассчитывали в интервалах температур наиболее интенсивного разложения образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика исследованных витринитовых концентратов приведена в табл. 1 и 2. Аналитические данные показывают, что исследовались витринитовые концентраты от стадии I до стадии IV метаморфизма с показателями отражения витринита ($R_{0,r}$) от 0.63 до 1.41 %. С ростом стадии метаморфизма (увеличение показателя $R_{0,r}$) в угольных образцах растет степень ароматичности их органической массы, уменьшаются выход летучих веществ и атомные отношения Н/С и О/С (см. табл. 2).

Характерные термогравиметрические кривые для изученных образцов витринитовых концентратов (на примере образцов № 1, 6 и 9 с $R_{0,r}$, равным 0.63, 0.98 и 1.41 %) представлены на рис. 1. Термическое разложение для всех образцов характеризуется несколькими стадиями, что и определяет наличие нескольких максимумов на кривой скорости убыли массы ДТГ. Первый пик на ней соответствует удалению влаги; при более высоких температурах (в интервале 300–600 °С) происходит основная потеря массы образцами, обусловленная деструкцией углерод-углеродных связей с выделением летучих продуктов и формированием полукокса. В высокотемпературной области (750–900 °С) потеря массы образцами незначительная и явного пика на кривой ДТГ не наблюдается.

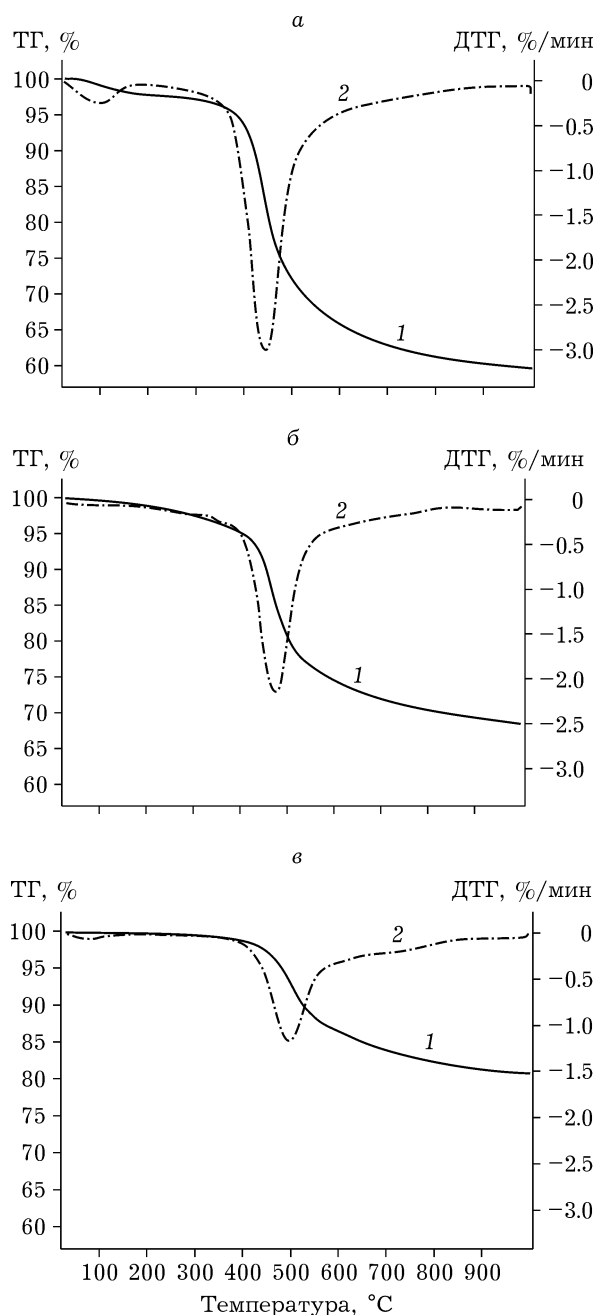


Рис. 1. Термогравиметрические кривые витринитов различных стадий метаморфизма. $R_{0,r}$ %: 0.63 (а), 0.98 (б), 1.41 (в); 1 – кривая потери массы ТГ, 2 – скорость потери массы ДТГ.

Результаты термогравиметрического анализа образцов витринитовых концентратов, осуществленного при скорости нагрева 10 °С/мин, приведены в табл. 3.

Характерным для пиролиза указанных образцов витринитов является тот факт, что по мере повышения степени метаморфизма убывает скорость газо- и смоловыделения, по-

ТАБЛИЦА 3

Результаты термогравиметрического анализа образцов витринитов, проведенного при скорости нагрева 10 °С/мин

Код образца	V_{\max} , %/мин	Температурные границы основного разложения, °С				Δm , мас. %, при температурах, °С	
		T_1	T_{\max}	T_2	$\Delta t = T_2 - T_1$	$\Delta t = T_2 - T_1$	260–900
1	3.21	404	446	506	102	31.6	37.4
2	3.05	412	458	514	102	30.1	35.5
3	2.61	423	471	526	103	25.3	31.7
4	2.50	427	472	530	103	24.4	29.5
5	2.29	430	474	537	107	21.5	29.0
6	1.43	449	486	566	118	16.0	19.4
7	1.29	446	494	568	122	14.7	19.1
8	1.21	451	496	576	125	14.3	18.1

Примечание. T_1 – температура начала основного разложения; T_{\max} – температура максимального разложения, T_2 – конечная температура основного разложения, Δt – температурная область основного разложения, V_{\max} – максимальная скорость потери массы в интервале температур основного разложения, Δm – потеря массы в соответствующем температурном интервале.

вышается температура начала потери массы T_1 , а максимум термического разложения T_{\max} угольного материала сдвигается в область высоких температур. Следует отметить, что при этом температурный интервал основного разложения ($\Delta t = T_2 - T_1$) увеличивается с ростом степени метаморфизма. Температура максимума T_{\max} на кривой ДТГ, вероятно, имеет вполне определенный физический смысл: представляет собой количественную меру термостойкости органического вещества витринитовых концентратов. Действительно, из данных рис. 2. видно, что сущест-

вует пропорциональная связь между показателем отражения витринита и температурой максимума ДТГ. Для исследованных витринитов эта зависимость может быть выражена уравнением 1-го порядка. Графический анализ также показал, что четкая прямолинейная зависимость существует и между $R_{0,r}$, с одной стороны, и максимальной скоростью основного периода потери массы – с другой (рис. 3).

Отражательную способность витринитов ($R_{0,r}$, %) сопоставляли с убылью массы, определенной на термогравиметрической кривой в интервале температур 260–900 °С

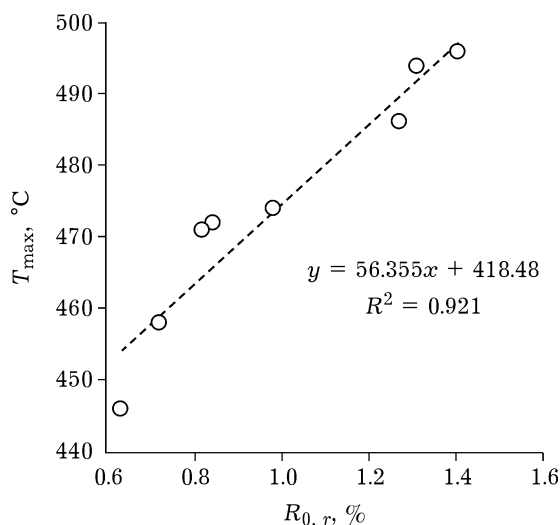


Рис. 2. Зависимость между температурой максимума (T_{\max}) потери массы на кривой ДТГ и стадией метаморфизма витринитов ($R_{0,r}$).

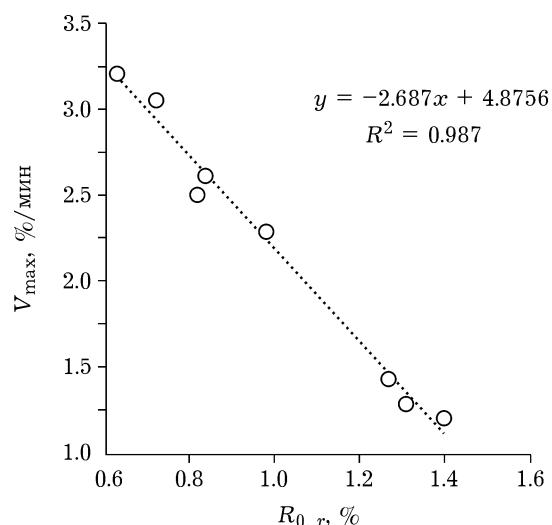


Рис. 3. Зависимость между максимальной скоростью основного периода потери массы (V_{\max}) и стадией метаморфизма витринитов ($R_{0,r}$).

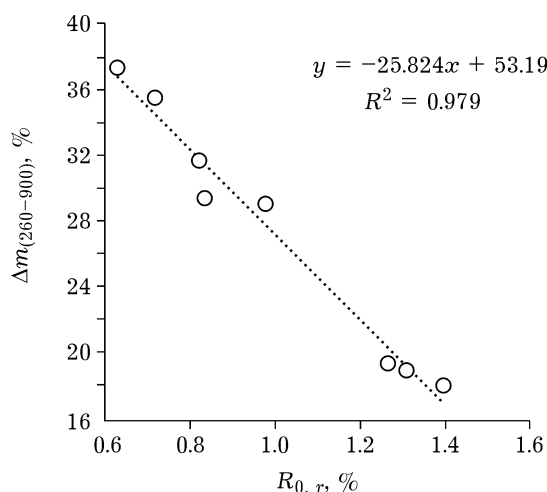


Рис. 4. Зависимость между потерей массы (Δm) в интервале температур 260–900 °С и стадией метаморфизма витринитов ($R_{0,r}$).

(рис. 4). Анализ показал, что между данными параметрами наблюдается прямая зависимость (коэффициент корреляции равен 0.979).

Для изучения влияния скорости повышения температуры процесса пиролиза на характеристики термограмм определяли следующие показатели: температуру (T_{max}), скорость деструкции в максимуме (V_{max}) и температурный интервал основного разложения ($\Delta t = T_2 - T_1$). Результаты обработки термогравиметрических кривых, полученных при различных скоростях нагрева (5, 10, 20 и 40 °С/мин), приведены на рис. 5.

Анализ полученных данных показывает, что увеличение скорости подъема температуры при термической деструкции всех образцов витринитовых концентратов приводит к увеличению максимальной скорости термического разложения V_{max} (рис. 4, 5, а) и температуры T_{max} , при которой она достигается (см. рис. 4, 5, б). Кривые зависимости температурного интервала от скорости нагрева имеет более сложную форму (см. рис. 4 и 5, в). При скорости нагрева 10 °С/мин для всех образцов витринитовых концентратов наблюдается расширение температурного интервала основного разложения их органической массы. Однако при более высоких скоростях нагрева (20 и 40 °С/мин) отмечается тенденция к снижению его величины. Максимальное сужение температурного интервала наблюда-

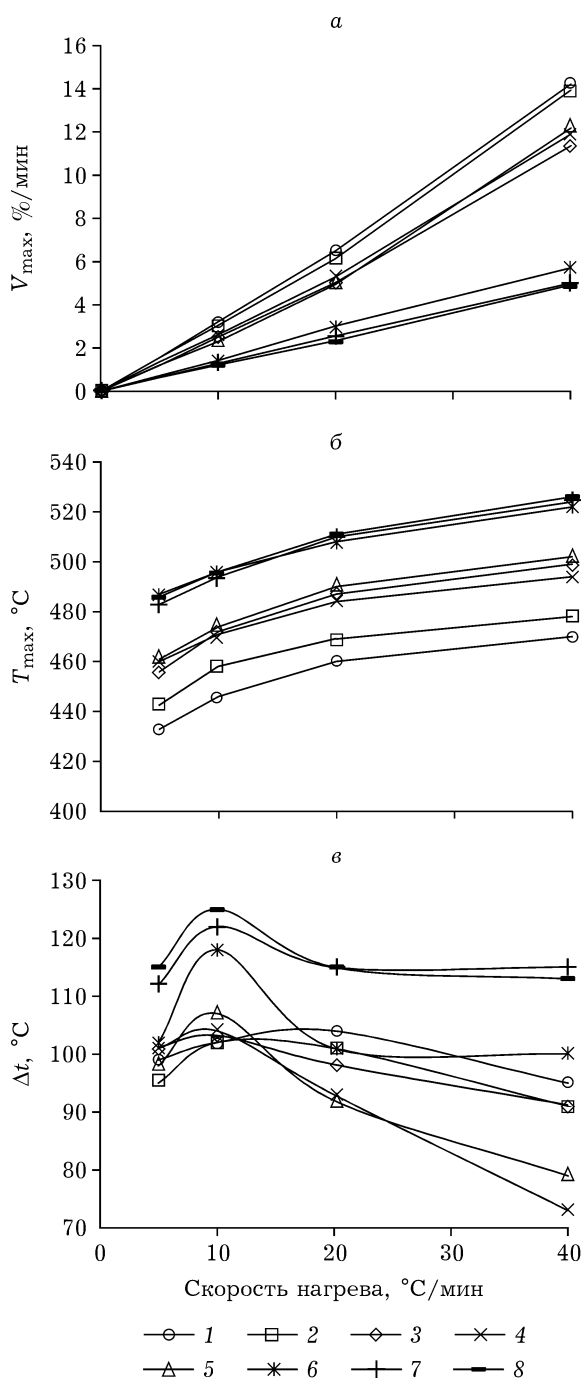


Рис. 5. Влияние скорости нагрева на максимальную скорость (а), температуру достижения максимальной скорости (б) и температурный интервал основного разложения (в) при термической деструкции органической массы витринитов различных стадий метаморфизма (номер кривой соответствует номеру образца в табл. 1).

ется для витринитовых концентратов образцов № 4 и 5 с показателем $R_{0,r}$ равным 0.82 и 0.84 % соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено термогравиметрическое исследование восьми образцов витринитовых концентратов, выделенных из углей различных стадий метаморфизма. Показано, что по мере повышения степени метаморфизма витринитов при их пиролизе в инертной атмосфере в интервале температур 260–600 °С повышается температура начала потери массы, убывает скорость основного периода смоло- и газовой выделения, а максимум термического разложения угольного материала на кривой ДТГ сдвигается в область более высоких температур.

При изучении влияния скорости нагрева на процесс деструкции органического вещества витринитов было установлено, что при ее повышении (от 5 до 40 °С/мин) в интервале температур 260–600 °С происходит увеличение максимальной скорости термического разложения на кривой ДТГ и температуры, при которой она достигается. При этом величина температурного интервала основного разложения органической массы при скоростях нагрева 20 и 40 °С/мин для всех образцов имеет тенденцию к снижению.

Зависимость максимальной скорости основного периода смоло- и газовой выделения от степени метаморфизма можно использовать как основу для предварительной оценки углей новых месторождений. Полученные закономерности в целом важны при прогнозировании поведения углей и их петрографических составляющих в различных процессах их переработки (слоевое коксование, получение формованного кокса, среднетемпературное коксований и др.).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Грязнов Н. С. Основы теории коксования. М.: Металлургия, 1976. 311 с.
- 2 Еремин И. В. Петрография и физические свойства углей. М.: Недра, 1980. 263 с.
- 3 Гагарин С. Г., Головин Г. С., Гюльмалиев А. М. // Химия тв. топлива, 2006. № 1. С. 12–39.
- 4 Федорова Н. И., Семенова С. А., Исмагилов З. Р. // Химия тв. топлива, 2013. № 4. С. 51–56.
- 5 Van Krevelen D. V. Coal. Amsterdam etc.: Elsevier Publ. Co., 1961. 514 p.
- 6 Смуткина З. С., Секриеру В. И., Титова Т. А., Скрипченко Г. Б. // Химия тв. топлива. 1982. № 1. С. 59–64.