

УДК 661.183.2

Зо Е Найнг, Клушин В.Н.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМООКСИДЕЛЬНОГО РАСПАДА ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЕЙЧИК

Зо Е Найнг, докторант кафедры промышленной экологии;

Клушин Виталий Николаевич, д.т.н., профессор, профессор кафедры промышленной экологии; e-mail:

klouch@muctr.ru; тел. 8-499-978-89-01;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Для экономики Республики Союз Мьянма актуальна оценка возможности использования ископаемых углей отечественных месторождений для производства, в частности, углеродных адсорбентов. Важную исходную информацию для такой оценки обеспечивает привлечение термографических испытаний. В работе освещены результаты таковых приготовленного в виде порошка фракции менее 400 мкм представительного образца угля месторождения Тейчик, на основании которых сформулированы рекомендации относительно температурной области целесообразного воздействия на названный уголь при его термоллизе с целью получения карбонизированного продукта.

Ключевые слова: ископаемый уголь месторождения Тейчик; термография; рекомендации относительно температурного воздействия при термоллизе

PECULIARITIES OF THERMOLYTIC AND THERMO-OXIDATIVE DISASSIMILATION OF FOSSILIZED COAL

Zaw Ye Naing, Klushin V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

For the economy of The Republic of The Union of Myanmar it is essential to evaluate the possibilities of use of fossilized coals from local fields, in particular for the production of carbonic absorbents. Important source information for such evaluation is provided by the means of thermographic tests. This work shows the results of such tests based on powder granularity of less than 400 microns of the representative specimen from Tykyit field. Based on these tests, recommendations on necessary effect on above indicated coal upon its thermolysis with the target of obtaining of carbonized product.

Key words: fossilized coal; thermography; recommendations regarding the temperature influence during thermolysis

Среди задач национальной экономики Республики Союз Мьянма одной из актуальных является оценка пригодности ископаемых углей месторождений этой страны в качестве сырья для производства товарной продукции в виде коксов, полукоксов, углеродных адсорбентов и ряда других материалов [1, 2]. Практически важную предварительную информацию для осуществления такой оценки обеспечивает использование термического анализа представительных образцов названного сырья [3]. Результаты такого анализа представительного образца угля месторождения, находящегося в районе г. Тейчик, полученные с использованием дериватографа Q-1200 венгерского производства (фирма MOM, г. Будапешт), иллюстрируют термограммы, представленные на рис. 1.

Испытания выполнены с порошком частиц угля фракции менее 1 мм в токе баллонного азота повышенной чистоты и в условиях ограниченного доступа воздуха при интенсивности нагревания образца ~9 оС/мин. до температур, близких 900 °С.

Чувствительность гальванометров ДТГ и ДТА составляла 1/10. Размер шкалы ТГ термограмм составляет 500 мг.

Данные термограммы испытанного образца, нагретого в атмосфере азота, свидетельствуют, что потеря им массы (~21 мг или 2,74 %), очевидно связанная с удалением влаги, происходит в интервале температур ~40-105 оС. Выше ~105 оС согласно кривой ТГ1 интенсивность потери образцом массы вплоть до ~185 оС максимальна и составляет ~90 мг или 11,73 %. На участке ~185-280 оС интенсивность потери образцом массы резко сокращается, соответствуя ее убыли в размере ~32,5 мг или 4,24 %. В интервале температур ~280-420 оС убыль массы (~37,5 мг или 4,89 %) вновь ускоряется, а затем вплоть до 850 оС прогрессивно и плавно замедляется, составляя ~215 мг или 28,02 %. Таким образом, в результате четырехступенчатой деструкции образец теряет ~396 мг или 51,61 % своей массы. Остаток же в тигле, остывшем в атмосфере стесненного доступа воздуха, представил собой

сократившие начальные размеры крупинки и пыль. Он составил $\sim 301,8$ мг или 39,33 % начальной массы образца, указывая на высокую (более 50 %) усадку материала, приобретшего в верхнем слое серо-коричневый цвет продуктов озоления, но ниже сохранившего черный цвет. Разница между потерей массы образца, констатированной по его остаточному весу в остывшем тигле прибора, и таковой, фиксированной кривой ТГ1 термограммы, составляет $465,5 - 396 = 69,5$ мг, что указывает на продолжающийся процесс деструкции раскаленного остатка материала при его остывании в печи дериватографа.

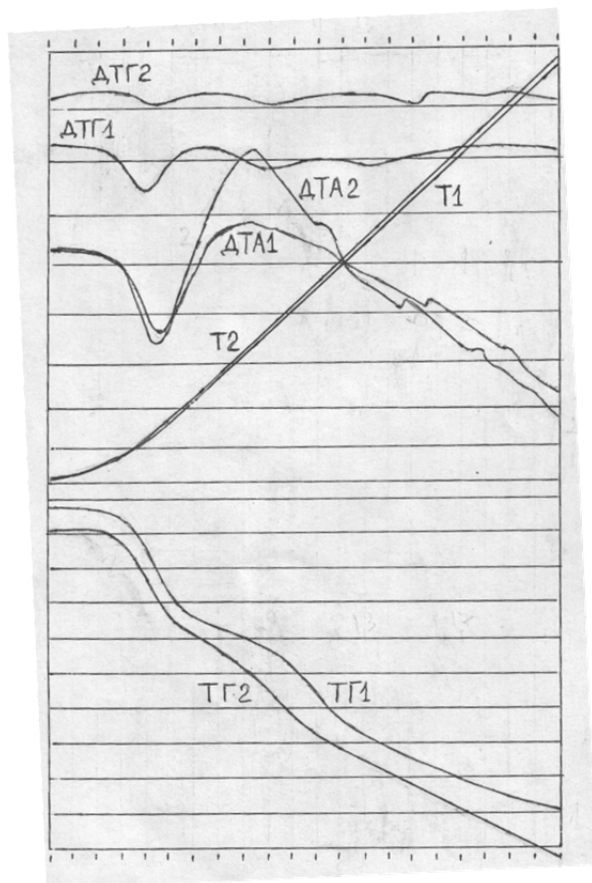


Рис. 1. Термограммы ископаемого угля месторождения Тейчик в атмосферах азота (1, навеска 767,3 мг) и воздуха (2, навеска 737,5 мг)

Кривая ДТГ1, имеющая отклонения вниз от основной линии с достаточно четко выраженными минимумами при ~ 120 , 400 и 595 °С, подтверждает охарактеризованный выше трехступенчатый характер термической деструкции испытуемого образца.

Табл. 1 характеризует потери массы испытанного образца при температурах, кратных 100 °С.

Таблица 1. Значения потери массы ископаемого угля (Δ , % от начальной) при различных температурах (t , °С) его нагревания в атмосфере азота

t	100	200	300	400	500	600	700	800	~ 900
Δ	2,6	15,0	19,5	29,3	34,4	43,0	47,5	50,1	54,7

Кривая ДТА1 демонстрирует в интервале температур от комнатной до ~ 180 °С существенный эндотермический эффект с четким минимумом при ~ 150 °С, перекрываемый также существенным и имеющим абсолютный максимум при ~ 350 °С экзотермическим превращением в области ~ 180 -500 °С. Нисходящая ветвь этого экзотермического эффекта имеет слабый перегиб при ~ 480 °С и плавно трансформируется в районе ~ 500 °С в эндотермическое превращение, продолжающееся до конца испытания и характеризующееся рядом перегибов при ~ 610 , 620, 720, 760 и 815 °С.

Совокупность охарактеризованных фактов позволяет констатировать, что область термического воздействия на образец в температурном интервале ~ 20 -500 °С связана с удалением влаги и наиболее летучих продуктов его термической деструкции, приводящим к более глубокому обуглероживанию обрабатываемого материала. При температурах выше ~ 500 °С имеют место эндотермические превращения остатка с повышенным содержанием углерода, приводящие к его дальнейшему обезуглероживанию и, вероятно, формированию пористой структуры [4].

Условия ограниченного (стесненного) доступа воздуха в находящийся в тигле прибора угольный порошок характеризуемого образца существенно меняют картину термоокислительного распада по сравнению с пиролитической деструкцией.

Кривая ТГ2 демонстрирует небольшую убыль массы практически с началом нагревания образца, приводя к ее потере в размере ~ 5 мг ($\sim 0,68$ %) к ~ 75 °С, когда распад приобретает максимальную интенсивность, составляя к ~ 170 °С еще ~ 90 мг ($\sim 12,2$ %). На участке ~ 170 -280 °С интенсивность потери массы несколько падает (убыль соответствует ~ 40 мг или $\sim 5,42$ %), а в интервале ~ 280 -440 °С вновь возрастает, обеспечивая убыль массы в размере ~ 120 мг ($\sim 16,27$ %). В области ~ 440 -490 °С скорость убыли веса прогрессивно замедляется, обуславливая потерю еще ~ 40 мг ($\sim 5,42$ %), а затем демонстрирует до конца нагревания линейную интенсивность потери массы в размере ~ 170 мг ($\sim 23,05$ %). Таким образом, в данном случае образец характеризует шестиступенчатая деструкция, в результате которой он теряет ~ 465 мг или 63,05 % своей массы. Остаток же в тигле, остывшем в атмосфере стесненного доступа воздуха, так же представил собой крупинки и пыль сократившихся размеров. Он составил $\sim 148,6$ мг или 36,05 % начальной массы образца, демонстрируя а высокую (около 75 %) усадку материала, приобретшего в верхнем слое грязно-бежевый цвет продуктов окисления, но ниже так же сохранившего черный цвет. Разница между остаточной массой образца по данным кривой ТГ1 термограммы и его массой в остывшем тигле прибора составляет $272,5 - 148,6 = 123,9$ мг (16,8 %),

свидетельствуя о продолжающейся при остывании раскаленного остатка его деструкции.

Кривая ДТГ2 фиксирует ряд отклонений вниз от основной линии в соответствии с охарактеризованными изменениями кривой ТГ2.

Табл. 2 отражает потери массы испытанного образца при температурах, кратных 100 °С.

Табл. 1. Значения потери массы ископаемого угля (Δ , % от начальной) при различных температурах (t , °С) его нагревания в условиях ограниченного доступа воздуха

t	100	200	300	400	500	600	700	800	~900
Δ	6,8	14,9	21,0	32,2	42,0	46,8	52,9	59,7	69,2

Сопоставление данных табл. 1 и 2 указывает на вполне очевидную закономерность: потеря образцом массы в окислительной среде больше таковой в защитной атмосфере.

Зависимость от температуры кривой ДТА2 в области до ~200 °С практически идентична таковой для кривой ДТА1. Однако выше этой температуры при сохранении общей тенденции развития обеих кривых имеются значительные отличия. Кривую ДТА2 характеризует экзотермическое отклонение с четко выраженным максимумом при ~350 °С и нисходящей его ветвью с рядом перегибов при ~430, 475, 500, 535, 635, 645, 730 и 820 °С. Эти особенности кривых ДТА наряду с таковыми кривых ТГ указывают на различия в механизмах процессов термической и

термоокислительной деструкции характеризуемого угля.

Наряду с изложенным выше фактами полученные данные позволяют ориентировочную оценку как последствий несанкционированного поступления воздуха в реактор пиролиза ископаемого угля, так и уровня температурного воздействия на этот материал при его пиролизе с конечной целью получения углеродных адсорбентов и часто необходимым при этом предварительном окислении [5].

Список литературы

1. Колокольцев С. Н. Природные энергоносители и углеродные материалы: Состав и строение. Современная классификация. Технологии производства и добыча. –М.: ЛЕНАНД, 2017. – 224 с.
2. Получение углеродных материалов. <http://www.studfiles.ru/preview/578077> (дата обращения 11.02.2017).
3. Топор Н. Д., Огородова Л. Н., Мельчакова Л. В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 1987. – 190 с.
4. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с немец. под ред. Т. Г. Плаченова и С. Д. Колосенцева Л.: Химия, 1984. – 215 с.
5. Removing Petroleum Products from Coke-Plant Wastewater by Means of Coal Concentrates and Coking Products // Coke and Chemistry, 2011 vol. 54, No. 4, pp. 129-132.