УДК 662.743

Термолиз бурого угля Баганурского месторождения (Монголия)

Н. И. КОПЫЛОВ[1], Ю. Д. КАМИНСКИЙ[1], Ж. ДУГАРЖАВ[2], Б. АВИД[2]

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

E-mail: kolyubov@narod.ru

[2]Институт химии и химической технологии МАН, ул. Мира, 4, Улан-Батор 210351 (Монголия)

E-mail: dugar21mn@yahoo.com

(Поступила 05.12.12; после доработки 30.07.13)

Аннотация

Исследован процесс термолиза бурого угля Баганурского месторождения (Монголия). Установлено, что данные угли отличаются высоким содержанием газовой составляющей (до 40 %) и низким содержанием жидкой фракции (до 7 %). Разложение материала начинается при температурах примерно 200 °С. Во всем диапазоне температур нагрева (до 650 °С) материал не спекается, а конечный продукт термолиза представляет собой сыпучий графитоподобный материал.

Ключевые слова: бурые угли, Баганурское месторождение, термолиз, газовая составляющая, термический анализ, спекание

ВВЕДЕНИЕ

Ископаемые угли подразделяются на антрациты, каменные и бурые угли. В зависимости от состава, физических и технологических свойств, а также экономических, производственных, социальных и других факторов угли конкретного месторождения могут использоваться как энергетическое либо технологическое сырье. В первом случае из углей производится электроэнергия и тепло (в СССР 73 % ископаемых углей использовалось в этом качестве), во втором – металлургический кокс, химическое сырье, полупродукты для различных отраслей промышленности и других сфер деятельности [1].

Так, угли Тувинского угольного бассейна являются коксующими и представляют собой ценный продукт для металлургии, коксохимии и химической промышленности [2, 3]. Однако в силу неблагоприятных геолого-географических факторов, сложных транспортных условий, удаленности от промышленных регионов добываемый тувинский уголь используется только в качестве энергоносителя, без какой-либо предварительной обработки.

Ввиду высоких концентраций летучих компонентов и образования спеков уголь не полностью выгорает в печных агрегатах, что приводит к системному выбросу в атмосферу экологически опасных продуктов горения угля. Горный ландшафт и экстремальные климатические условия в значительной степени усугубляют неблагоприятную ситуацию (образование застойных зон, смога и т. п.), что приводит к существенному загрязнению окружающей среды канцерогенными веществами [4].

Для устранения этой негативной ситуации и рационального использования тувинских углей исследовано их термическое разложение с удалением газовых и легкоплавких фракций и получением сухого пористого материала [5–7]. На основании полученных данных на экспериментальной установке полу-

© Копылов Н. И., Каминский Ю. Д., Дугаржав Ж., Авид Б.

чены угольные топливные брикеты без газовых и легкокипящих составляющих – полукокс с развитой пористой поверхностью [8].

Аналогичная ситуация наблюдается в отношении углей Монголии, в частности, углей Баганурского и Тавантолгойского месторождений. В этой связи целесообразно исследовать термическое разложение углей этих месторождений, расположенных на смежных территориях. Хотя угли Баганурского месторождения относятся к бурым, данные по динамике их термического разложения могут быть востребованы при получении из этих углей экологически чистого топливного продукта.

В настоящей статье изложены результаты первого этапа исследования динамики термического разложения углей Баганурского месторождения с получением продуктов разложения для дальнейшего изучения их химического состава и технических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материал для исследования бурого угля Баганурского месторождения (Монголия) первоначально был предоставлен в виде разовой пробы, затем – укрупненной партии (массой около 3 кг), которая представляла собой смесь кускового материала различной крупности и мелкой сыпи.

На первом этапе динамику термического разложения изучали методом дифференциального термического анализа (ДТГА) с использованием дериватографа модели МОМ-1000 (“Паулик, Паулик–Эрдей”, Венгрия). Исходный материал предварительно разделяли на три фракции: сыпучая часть, фракция средней крупности (5–20 мм) и кусковой монолит (крупность более 20 мм). Далее материал измельчали. Масса навески составляла (1±0.2) г. Пробы нагревали до температур 650–700 °С со скоростью 10 °С/мин. Для предотвращения влияния на процесс термолиза внешней среды кварцевый тигель с пробой закрывали крышкой из пенокорунда, которая обеспечивала свободную диффузию газообразных составляющих угля, образующихся в пробе при нагреве, но исключала контакт с воздушной средой.

Механоактивацию образцов проводили в лабораторной планетарной мельнице периодического действия АГО-2 в течение 1 мин.

Дальнейшее изучение с определением количественных характеристик процесса проводили на лабораторной установке с улавливанием газовых и легкокипящих компонентов угля. Установка включала стальной реактор, в который помещался тигель с пробой. Реактор соединялся стальным патрубком с емкостью для сбора конденсируемых возгонов. Водоструйным насосом осуществлялось разряжение в системе, создавались условия для улавливания легкокипящих компонентов, содержащихся в материале угля. Масса подготовленной навески для этих опытов составляла 50–100 г. Опыты повторяли с целью проверки воспроизводимости получаемых результатов. Разброс потери массы не превышал 5 отн. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ДТГА разовой (предварительной) пробы

На рис. 1 и в табл. 1 приведены результаты исследования термического разложения различных не усредненных проб материала угля. Видно, что при общей идентичности результатов серии опытов на кривых ДТГА имеются некоторые различия в характере отдельных этапов термолиза для различных проб (см. рис. 1). Так, для кривых ДТА проб кусковой части материала (свежеприготовленной и приготовленной за 1 сут до эксперимента, опыты № 1 и 2 соответственно) отмечается небольшой эндотермический эффект при 80–150 °С. Однако в опыте № 3 с пробой, свежеприготовленной из сыпучего материала (см. рис. 1, *в*), он практически отсутствует на кривой ДТА, но резко возрастает в опыте № 4 с пробой, также приготовленной из сыпучего материала, но в разное время (см. рис. 1, *г*). На кривых ДТА для проб в опытах № 1, 2, 4 фиксируется четкий каскад эндоэффектов в интервале температур 380–600 °С, соответствующих поэтапному удалению из материала газообразных и легкокипящих продуктов разложения (см. рис. 1, *а*, *б*, *г*). Однако в случае пробы № 3 вместо каскада термических эффектов наблюдается только один крупный эндопик в температурном диапазоне 400–540 °С (см. рис. 1, *в*). Такое разнообразие хода кривых на термограммах исследуемого продук-

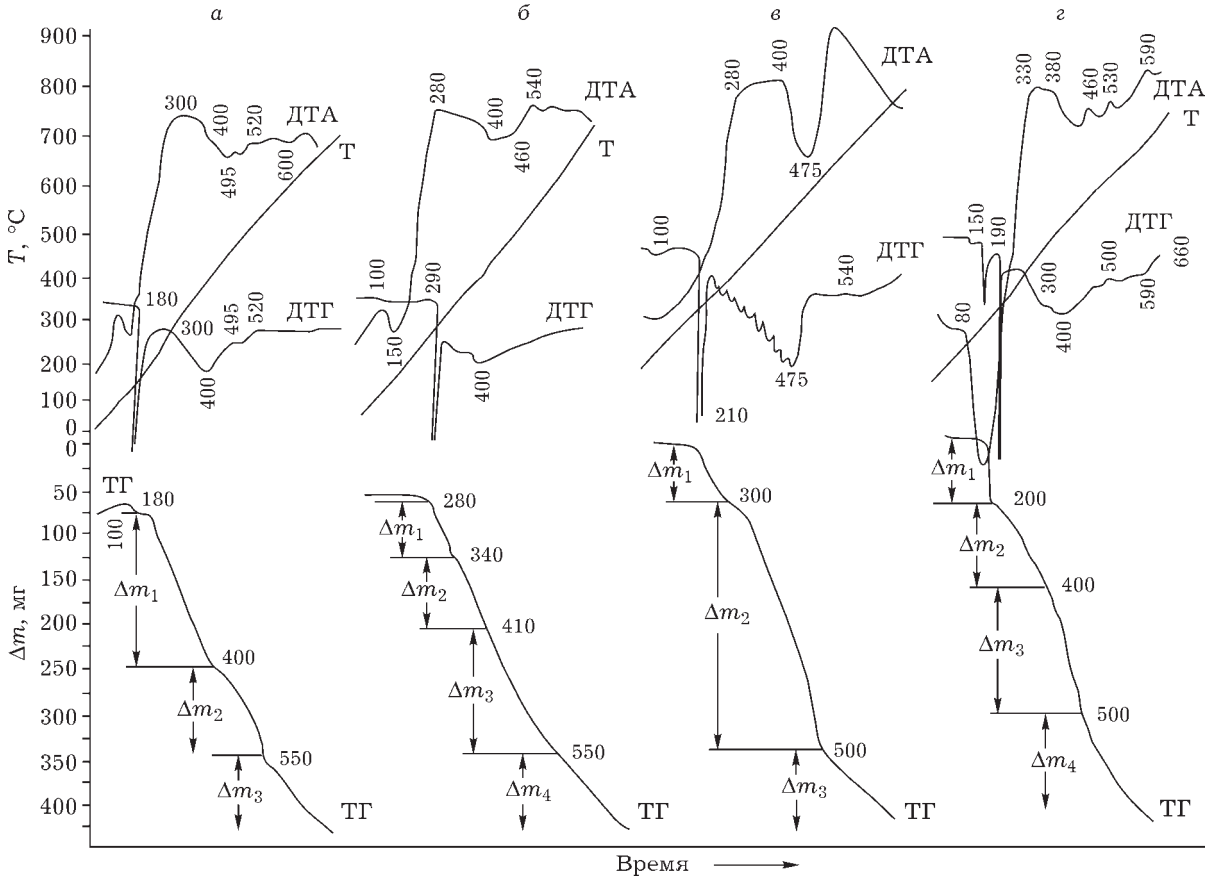

Рис. 1. ДТГА разовой (исходной) пробы угля: *а–г* – опыты № 1–4 соответственно (см. табл. 1).

та на начальной стадии нагрева, по-видимому, связано с неоднородностью фазового состава проб исходного материала и с различной крупностью. Тем не менее, последовательность термического разложения одинакова для всех проб: процесс начинается взрывным выделением газообразного компонента угля при относительно низких температурах (опыт № 1 – в пределах 180–210 °С, опыт № 2 – 280 °С) в количестве 5.5–7.0 % от исходной навески. В опытах № 1 и 4 этот процесс не выделяется в отдельный этап и объединяется либо с последующим (опыт № 1), либо с предыдущим этапом (опыт № 4). Общая потеря массы в исследуемом интервале температур варьирует в пределах 36.1–42.5 % в зависимости от конечной температуры опыта (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Термическое разложение бурого угля Баганурского месторождения

Этапы	Исходная проба								Механоактивированная проба			
	Номер опыта								Номер опыта			
	1		2		3		4		1		2	
	T, °C	Δ*m*, %	*T*, °C	Δ*m*, %	*T*, °C	Δ*m*, %	*T*, °C	Δ*m*, %	*T*, °C	Δ*m*, %	*T*, °C	Δ*m*, %
1	80–100	0.2	100–150	0.5	100	–	80–150	5.5	20–200	0.5	20–50	0.5
2	180–300	17.1	280–300	6.5	210–300	7.0	150–200		200–280	9.5	180–200	5.1
3	300–400		300–400	10.5	300–400	27.5	200–400	11.2	280–400	10.9	200–290	4.0
											290–410	12.4
4	400–550	10	410–500	21.5	400–500		400–500	12.4	400–600	17.6	410–660	19.9
5	550–700	12	500–700		500–700	8.0	500–650	7.0				
Σ	700	~39	700	~40	700	~42.5	650	~36.1	600	~38.5	660	~42.0

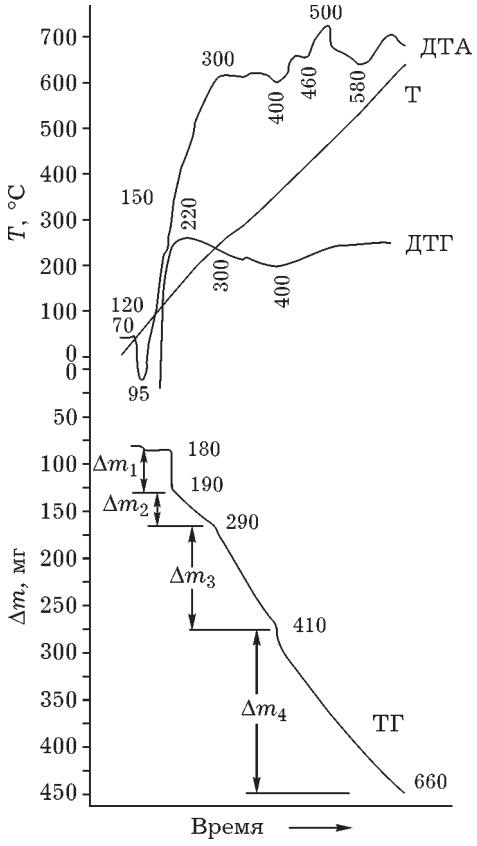

Рис. 2. ДТГА механоактивированной в течение 1 мин пробы угля.

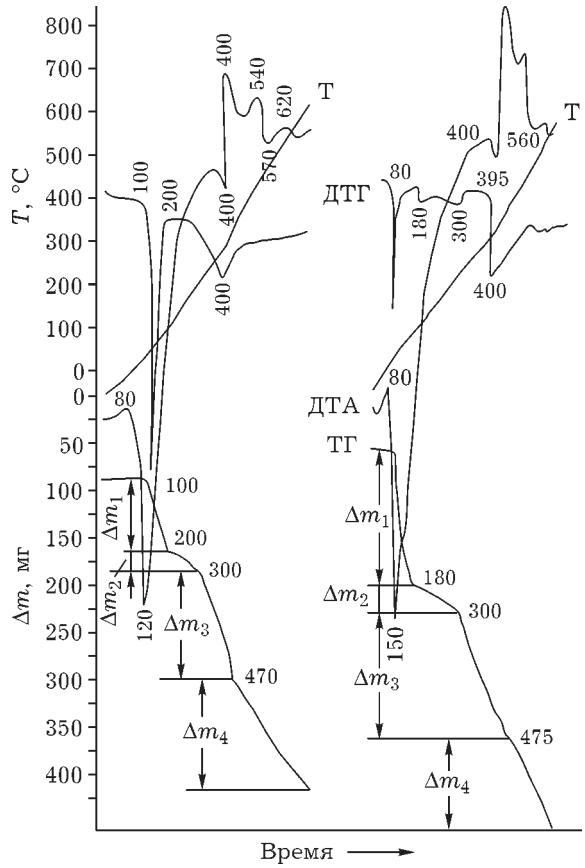

Рис. 3. ДТГА пробы укрупненной партии угля.

Результаты термического анализа пробы, предварительно подвергнутой механоактивации (в течение 1 мин), представлены на рис. 2 и в табл. 1. Видно, что процесс термолиза также характеризуется низкотемпературным взрывным началом при 150–200 °С с потерей массы в пределах 8–9 %. В дальнейшем наблюдается монотонная убыль массы суммарно в пределах 38.5 % при нагреве до 600 °С и суммарно в 42.0 % при нагреве до 660 °С. Таким образом, краткосрочная активация исходной пробы существенно не влияет на динамику поведения пробы в ходе термолиза, но способствует повышению сорбционной активности материала. Продукты сорбции удаляются из пробы в самом начале нагрева, на что указывает эндоэффект на кривой ДТА в пределах 70–95 °С.

Следует отметить, что предварительные данные ДТГА указывают на высокое содержание в угле летучих и легкокипящих компонентов, а конечный продукт термолиза не спекается и остается в виде сыпучего материала.

ДТГА проб укрупненной партии

Результаты проведенных опытов с пробами укрупненной партии углей хорошо согласуются с таковыми для разовой пробы. Отдельные незначительные отклонения, возможно, связаны с различной плотностью материала в тигле, что могло повлиять на диффузию образующихся при нагреве возгонов. Динамика термолиза показана на рис. 3.

Термическое разложение материала отчетливо проявляется на кривой ДТА с температур 80–100 °С в виде мощного эндоэффекта с максимальной точкой пика при ~120 °С и выходом из него при ~300 °С. Далее наблюдается резкий небольшой экзоэффект с максимальной точкой пика при ~400 °С, после чего следует резкий экзотермический подъем с переходом в эндоэффект с пиком при ~500 °С. Последующие небольшие эндоэффекты термического разложения отмечаются при температурах 540–570 и 620 °С.

ТАБЛИЦА 2

Результаты термолиза бурого угля с нагревом и выдержкой при 600–650 °С

Номер опыта	Материал	T, °С	Время выдержки, ч	Потеря массы, %	Примечание
1	Мелочь из пакета	460–525	3	8.6	Спека нет
2	Средняя из пакета	600	2	47.65	То же
3	Проба из монолита	650	1	41.58	То же
4	Мелочь из пакета	650	1	38.02	То же
5	Среднее*	600–650	1–2	42.42	

* Среднее суммы опытов № 2–4.

Положение кривых ТГ и ДТГ указывает на то, что изменение массы проб при их нагреве происходит поэтапно, при 80–200 и 300–470 °С. Первый этап в температурном диапазоне 80–200 °С (Δm_1) соответствует 9.4 % потери массы. При переходе к следующему этапу фиксируется небольшая потеря массы (Δm_2), равная 2.7 %. Уменьшение массы пробы на этапе в температурном интервале 300–470 °С (Δm_3) составляет в среднем 14.7 %. При дальнейшем нагреве монотонная потеря массы (Δm_4) достигает 14.1 %. Таким образом, суммарная потеря массы пробы достигает почти 41 %, а в отдельных опытах – 47 %.

Определение агрегатного и количественного состава продуктов разложения угля

Опыты по определению состава продуктов разложения проб бурых углей проводились при различных режимах: 1) при равномерном и непрерывном нагреве до температур 600–650 °С и последующей выдержке при конечной температуре в течение 1–2 ч; 2) при поэтапном нагреве до максимальной температуры опыта (600–650 °С) с выдержками продолжительностью 2 ч через каждые 100 °С.

Результаты проведенных опытов представлены в табл. 2, 3.

При непрерывном нагреве проб до температуры 460–650 °С и выдержке при этой температуре (см. табл. 2) потеря массы материала составляет 8.6–47.65 % и зависит от конечной температуры нагрева, времени выдержки при заданной температуре, а также от физического и агрегатного состава исходной пробы (крупности материала, наличия мелкой фракции, монолитных кусков и т. п.). Так, при нагреве пробы до 460–525 °С и выдержке при этой температуре (см. табл. 2, опыт № 1) потеря массы составила лишь 8.6 % от исходной навески, а нагрев и выдержка при 600 °С сопровождаются потерей массы до 47.65 % (см. табл. 2, опыт № 2). Для пробы, приготовленной дроблением цельного куска угля, характерна более значительная потеря массы (см. табл. 2, опыты № 3, 4) при выдержке при температуре 650 °С (41.58 %) по срав-

ТАБЛИЦА 3

Результаты термолиза бурого угля с поэтапной температурной выдержкой (продолжительность каждого этапа 2 ч)

T, °С	Опыт № 1 (проба из монолита)			Опыт № 2 (проба средняя из пакета)		
	Δm, %	Конденсат, %	Газовая фракция, %	Δm, %	Конденсат, %	Газовая фракция, %
200	18.73	0.28	18.44	9.5	6	3.5
300	9.3	1.5	7.54	10.04	4.04	6
400	10.2	3.65	6.6	9.74	4.14	5.6
500	6.58	0.64	5.94	7.7	2	5.7
600	5.03	0.37	4.66	–	–	–
650	–	–	–	5.05	1.9	3.15
Σ	49.94	6.39	43.55	42.03	18.08	23.95

Примечание. Прочерк – не определяли.

нению с пробой, полученной из мелкой крупки, которая была набрана непосредственно из пакета (38.02 %). Такое различие, по-видимому, связано с частичной потерей газообразных составляющих данного типа угля за счет диффузионного выветривания при его хранении в условиях свободного контакта с окружающей средой.

Следовательно, потеря массы угля при термолизе происходит за счет отгонки из материала как газовой составляющей, так и возгонов легкокипящих фракций, содержащихся в данном типе угля. Визуально доля конденсата возгонов может быть незначительной в суммарной убыли массы угля. Конденсат имеет темный, с густо малиновым оттенком (до черного) цвет, а при хранении на его поверхности отслаивается небольшое количество темной смолянистой фракции.

Результаты опытов с поэтапным нагревом и выдержкой проб несколько различаются, но в целом коррелируют с данными предыдущих опытов (см. табл. 3). Так, в случае, когда исходная проба представляла собой свежеприготовленный кусковой монолит (опыт № 1), наблюдалась значительная потеря массы (18.73 %) уже при 200 °С, причем в основном в виде газовой составляющей. В то же время в опыте с усредненной пробой, состоящей из смеси исходной мелочи и растертых в ступке небольших размеров кускового материала (опыт № 2), при температуре выдержки 200 °С потеря массы равна 9.5 %. Преимущественно она связана с отгонкой конденсируемых возгонов, и лишь в малой степени – с удалением газовой составляющей. Выдержки на последующих температурных этапах в обоих опытах сопровождаются сопоставимой потерей массы, которая различается только величиной убыли газообразных составляющих. Как следствие, конечные результаты опытов с поэтапными выдержками разнятся лишь за счет потерь массы на этапе выдержки при 200 °С. Общая потеря массы в опыте № 1 после конечного (при 600 °С) этапа с выдержкой составила 49.94 % и определяется преимущественно удалением газовой составляющей (43.55 %). В опыте № 2 общая потеря массы почти на 8 % меньше (42.03 %) и практически в равной мере определяется величиной конденсируемых возгонов (18.08 %) и образованием газообразных составляющих (23.95 %), при этом количество последних почти вдвое меньше по сравнению с аналогичными данными для опыта № 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование термолиза бурых углей Баганурского месторождения показало, что для них характерно высокое содержание (>40 %) газообразных составляющих, которые удаляются из материала при нагреве до температур почти 200 °С, незначительные концентрации жидкотекучих компонентов (до 7 %) и отсутствие вяжущих составляющих. В результате материал не спекается во всем диапазоне температур термолиза в пределах до 650 °С. Матричный твердофазный продукт термолиза представляет собой сыпучий графитообразный материал, который можно брикетировать только за счет введения вяжущих составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Горная энциклопедия, Т. 5. М.: Сов. энцикл., 1991. С. 227–228.
2 Соднам Н. И., Щипко М. Л., Кузнецов Б.Н. // ХТТ. 1987. № 6. С. 12–14.
3 Соднам Н. И., Бондаренко О. Д., Шкляев А. А. // ХТТ. 1989. № 1. С. 22–28.
4 Шибанов В. И., Яковлев И. Ю. // ХТТ. 1989. № 6. С. 52–55.
5 Каминский Ю. Д., Копылов Н. И., Куликова М. П. // Научн. труды ТувИКОПР СО РАН. Кызыл, 2005. Вып. 8. С. 123–128.
6 Копылов Н. И., Каминский Ю. Д., Куликова М. П. // Хим. технология. 2008. Т. 9, № 4. С. 168–172.
7 Копылов Н. И., Каминский Ю. Д. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 3. С. 319–327.
8 Каминский Ю. Д., Полугрудов А. В., Куликова М. П., Копылов Н. И., Кара-сал Б. К., Котельников В. И., Соян М. К., Бурдин Н. В., Молдурушку Р. О., Каминская Н. А. Создание технологий и оборудования высокоэффективной экономически безопасной переработки минерального сырья и техногенных отходов (на примере объектов горно-промышленной агломерации Тувы и сопредельных регионов) // Сводный отчет по конкурсному проекту СО РАН № 28.4.8 (2004–2006). Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2006. 116 с.