

УДК 662.87

## Реакционная способность углей различных стадий метаморфизма в процессах термоокислительной деструкции

Т. С. ЮСУПОВ<sup>1</sup>, Л. Г. ШУМСКАЯ<sup>1</sup>, А. П. БУРДУКОВ<sup>2</sup>, В. А. ЛОГВИНЕНКО<sup>3</sup><sup>1</sup>Институт геологии и минералогии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: yusupov@uiggm.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт теплофизики Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 1, Новосибирск 630090 (Россия)<sup>3</sup>Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 22.09.10; после доработки 29.09.10)

### Аннотация

Изучено изменение реакционной способности механоактивированных углей различных стадий метаморфизма в процессах термоокислительной деструкции с использованием метода термического анализа. Термогравиметрические кривые, полученные при разных скоростях нагрева, обработаны с использованием компьютерной программы Model Free. Показано, что интенсивная механическая обработка углей разных стадий метаморфизма (длиннопламенного и тощего) приводит к повышению их реакционной способности, что проявляется в снижении энергии активации по всему температурному интервалу термоокислительной деструкции. Установлено, что наиболее реакционноспособный из исследованных углей при горении в воздушной среде – механоактивированный низкометаморфизованный длиннопламенный уголь.

**Ключевые слова:** уголь, длиннопламенный, тощий, термоокислительная деструкция, механическая активация

### ВВЕДЕНИЕ

На фоне непрерывного роста цен на нефть и газ во всем мире возрос интерес к углю как альтернативному источнику энергии. В настоящее время основное количество добываемого угля используется для энергетических целей.

Ценность энергетических углей марок Д, ДГ, Г, СС, ТС и Т в основном определяется их энергетическим потенциалом, о котором судят по показателю теплоты сгорания и реакционной способности при горении. При этом статистические и динамические (кинетические) характеристики горения угля существенным образом зависят от степени его метаморфизма и петрографического состава. Показано, что при повышении стадии метаморфизма реакционная способность при горении снижается, и удельная скорость сгорания частиц различных углей может различаться в 5–7 раз [1].

Проведенными ранее исследованиями на примере угля марки Б установлена зависимость увеличения его реакционной способности в процессах термоокислительной деструкции от интенсивности механических воздействий [2–4], что связано с происходящими процессами преобразования относительно высокомолекулярных составляющих органической массы угля.

Цель данной работы – изучение изменения реакционной способности в процессах термоокислительной деструкции (ТОД) механоактивированных углей более высоких стадий метаморфизма (длиннопламенных и тощих).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны образцы углей Кузнецкого угольного бас-

сейна марок Д и Т с зольностью  $A^c = 6.46$  и  $6.15\%$  и выходом летучих компонентов ( $V^{daf}$ ), равным  $41$  и  $12.4\%$  соответственно. Пробы подвергались активационному измельчению в мельницах с различным типом механических воздействий: в дезинтеграторе, для которого характерно ударное разрушение, и в центробежно-планетарной мельнице типа М-3 с истирающе-раздавливающим видом воздействия. Соотношение массы мелющих тел и массы угля составляло  $10 : 1$ . С использованием тяжелых органических жидкостей была получена легкая фракция углей ( $d < 1.4 \text{ г/см}^3$ ).

Термический анализ проведен с использованием термовесов TG 209 F1 (Netzsch). Держатели образца – стандартные корундовые тигли. Для приближения состава газа к составу воздуха использовали смесь аргона и кислорода (проток  $40$  и  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$  соответственно). Массы образцов варьировали в пределах  $5\text{--}20 \text{ мг}$ .

Термогравиметрические данные обработаны с использованием компьютерной программы Netzsch Thermokinetics 2 (version 2004.05). Специальный программный модуль Model Free позволяет обрабатывать совместно несколько термоаналитических кривых ТГ, полученных при разных скоростях нагрева, без предварительной информации о кинетических топочимических уравнениях. Программы Friedman Analysis и Ozawa–Flinn–Wall Analysis позволяют рассчитать энергию активации в каждой экспериментальной точке (в интервале степеней превращения  $0.0005 < \alpha < 0.9995$ ). Программа Friedman Analysis базируется на анализе зависимости между скоростью превращения и обратной температурой, программа Ozawa–Flinn–Wall Analysis – на анализе зависимости между скоростью нагрева и обратной температурой. Далее тот же набор экспериментальных данных используется для поиска топочимического уравнения (выбор из 16 уравнений: химической реакции на межфазной поверхности, зародышеобразования и диффузии). Для начальной части расчета используется дифференциальный метод линейной регрессии.

Расчетная программа позволяет оценить вклады разных ступеней многостадийных процессов. Оценка правильности выбора кинетических уравнений проводится по величине корреляционного коэффициента.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые изменения энергии активации процесса ТОД исходного и активированных в мельнице М-3 образцов длиннопламенного угля. Видно, что в случае активированного образца энергия активации резко уменьшается. При этом максимальное значение энергии активации ( $120.38 \text{ кДж/моль}$ ) для исходного угля соответствует степени превращения  $0.20\text{--}0.25$  и температуре максимума второго экзотермического эффекта (рис. 2). Для активированных образцов максимальное значение энергии активации ( $52.3 \text{ кДж/моль}$ ) наблюдается при меньших степенях превращения ( $\alpha = 0.1\text{--}0.15$ ).

Высокотемпературный эффект на кривой ДТА связан в большей степени с окислительной деструкцией конденсированной части

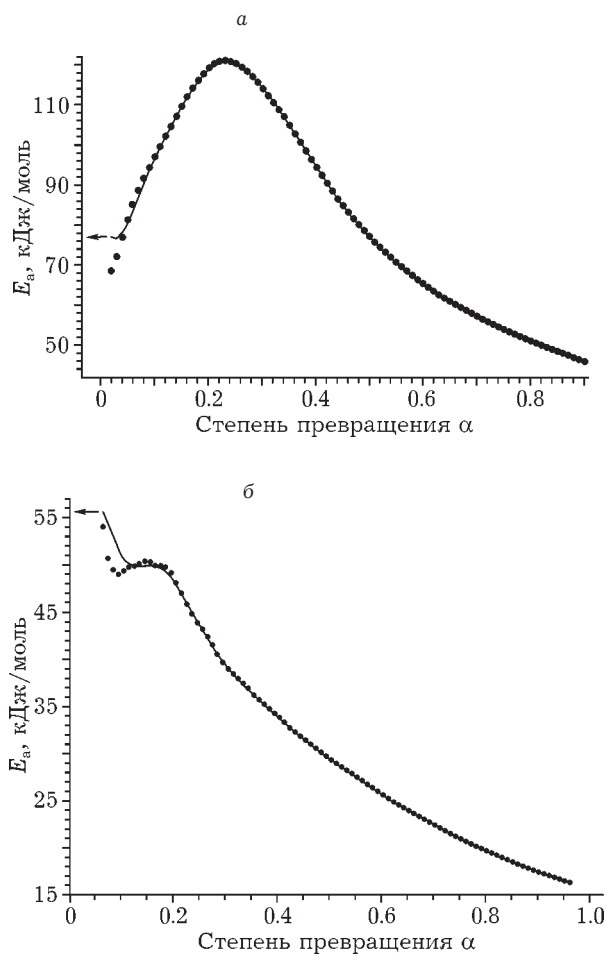


Рис. 1. Изменение энергии активации процесса термоокислительной деструкции образцов исходного (а) и активированного в мельнице М-3 (б) длиннопламенного угля.

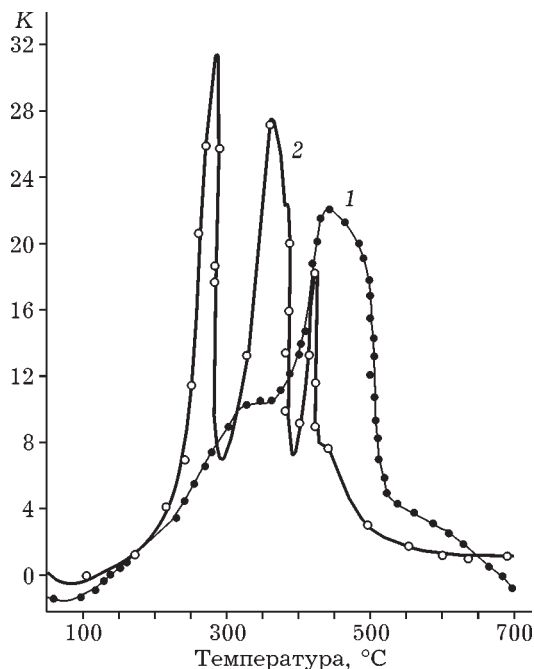


Рис. 2. Кривые ДТА образцов исходного (1) и активированного (2) длиннопламенного угля.

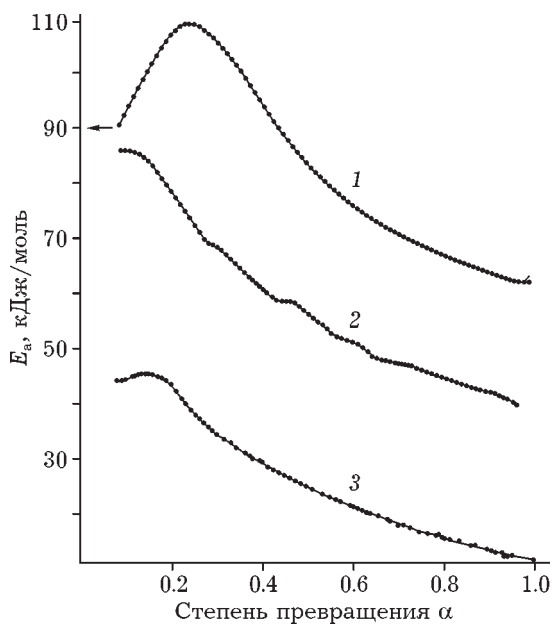


Рис. 3. Зависимость энергии активации от степени превращения образцов угля марки Д: 1 – исходный, 2 – легкая фракция ( $d < 1.4 \text{ г/см}^3$ ), 3 – то же, активированная в мельнице М-3.

“ядер” в структуре угля [5]. Отличительная особенность термоокислительной деструкции заключается в совместном (параллельном) протекании процессов низкотемпературного окисления углеродной основы топлива и отщепления периферийных соединений основных структурных единиц органической массы. В этой связи можно полагать, что горение летучих компонентов и последующая инициализация ими процесса горения нелетучей коксовой основы для активированных образцов характеризуются меньшим энергетическим барьером, а следовательно, большей реакционной способностью угольного вещества по отношению к кислороду. Об этом также свидетельствуют

снижение температурных показателей процесса ТОД (конечной температуры выгорания; температуры, соответствующей максимальной скорости потери массы), сужение температурного интервала горения (табл. 1).

Экспериментальные данные (рис. 3) также свидетельствуют о существенном различии в кинетике процесса ТОД обогащенной легкой фракции угля ( $d < 1.4 \text{ г/см}^3$ ) и ее активированной части. На это указывает уменьшение энергии активации: кривые  $E = f(\alpha)$  сдвинуты в область меньших значений. Выраженные максимумы, связанные с процессами преобразования угольного вещества, в обоих случаях отсутствуют.

ТАБЛИЦА 1

Параметры термического разложения образцов исходного и активированного угля марки Д

| Образцы                       | Температурный интервал максимального разложения, °С | Конечная температура выгорания, °С | Температура максимума основного выгорания, °С | $\Delta m^*$ , % |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------|
| Длиннопламенный исходный      | 200                                                 | 635                                | 484                                           | 37               |
| Активированный в М-3, 5 мин   | 240                                                 | 600                                | 475                                           | 50               |
| То же, 20 мин                 | 220                                                 | 590                                | 469                                           | 54               |
| Обработанный в дезинтеграторе | 235                                                 | 600                                | 484                                           | 43               |

\*Потеря массы образца, соответствующая максимальной скорости разложения.

Снижение энергии активации легкой фракции по сравнению с исходным углем обусловлено изменениями мацерального и минерального состава, наблюдающимися при разделении длиннопламенных углей по плотности в процессе обогащения. При этом в тяжелых фракциях концентрируется в основном инертинит I, имеющий повышенную плотность, а легкие продукты обогащаются витринитом Vt и мацералами группы L при заметном содержании липтинита в исходном угле. Для группы липтинита, органическое вещество которого содержит большое количество водорода, характерна наибольшая химическая активность при горении. Витринит по реакционной способности занимает промежуточное положение среди мацералов. Это объясняется тем, что его органическая масса имеет более ароматическую структуру по сравнению с липтинитом, но менее конденсированную – по сравнению со структурой органического вещества инертинита. С учетом этого по реакционной способности при горении угля основные группы мацералов составляют следующий ряд:  $L > Vt > I$ . В этом ряду повышаются температурные характеристики процесса и ухудшаются теплотехнические показатели [5].

Снижение энергии активации процесса ТОД на всем его протяжении свидетельствует о повышении реакционной способности легких фракций угля, что связано с различным вкладом основных групп мацералов органической массы и уменьшением содержания минеральных компонентов угля при горении. Количественное соотношение фракций представляет особый интерес при энергетическом использовании угля, что связано с различной реакционной способностью микрокомпонентов при горении и более высокой теплотой сгорания.

Еще более высокую активность в процессе горения проявляет легкая фракция угля, активированная в центробежной мельнице. Этот факт обусловлен процессами механодеструкции угольного вещества в условиях интенсивных механических воздействий.

Для образца длиннопламенного угля, подвергнутого обработке в дезинтеграторе, где основным видом механического воздействия является свободный удар, изменения энергии активации не столь значительны, как в случае использования центробежной мельницы,

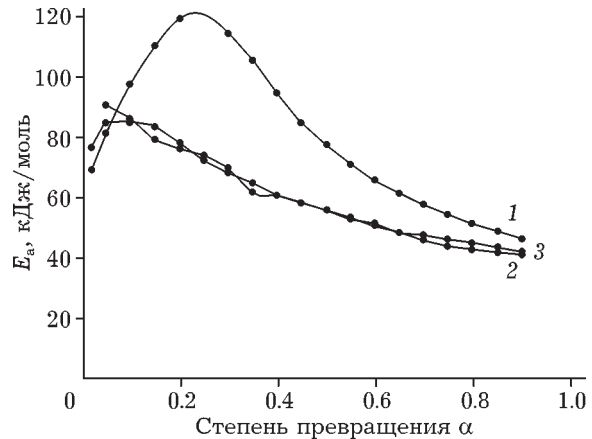


Рис. 4. Изменение энергии активации процесса термоокислительной деструкции образцов длиннопламенного угля: 1 – исходный, 2 – обработанный в дезинтеграторе, 3 – легкая фракция ( $d < 1.4 \text{ г/см}^3$ ).

но близки к данным для обогащенной неактивированной легкой фракции угля (рис. 4).

Процесс термоокислительной деструкции высокометаморфизованного угля марки Т характеризуется большими значениями энергии активации по сравнению с длиннопламенным углем, что свидетельствует о его меньшей активности в процессах окисления (рис. 5). Известно, что наиболее реакционноспособны по отношению к кислороду низкометаморфизованные угли (показатель отражения витринита  $R_0 < 0.8 \%$ ). В то же время, начиная со стадии жирных углей, скорость взаимодействия с кислородом существенно замедляет-

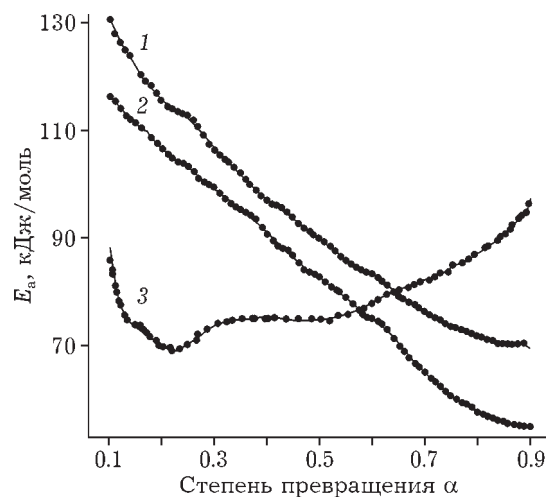


Рис. 5. Изменение энергии активации процесса термоокислительной деструкции образцов угля марки Т: 1 – исходный, 2 – обработанный в дезинтеграторе, 3 – активированный в центробежной мельнице.

ТАБЛИЦА 2

Результаты кинетического анализа процесса горения образцов длиннопламенного и тощего угля

| Образцы угля                                | Лучшие варианты многостадийных процессов | Уравнения, соответствующие этим процессам                                                                       | $E_a$ , кДж/моль |
|---------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Исходный, марки Д                           | A → B                                    | $f_{AB}(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} \ln(1 - \alpha)^{0.61}$ (уравнение Аврами – Ерофеева An)                    | 43.2±0.7         |
|                                             | C → D                                    | $f_{CD}(\alpha) = (1 - \alpha)^{1.0}$ (порядковое уравнение Fn)                                                 | 95±5             |
|                                             | E → F                                    | $f_{EF}(\alpha) = (1 - \alpha)^{2.0}$ , (порядковое уравнение Fn)                                               | 150±2            |
| Активированный в мельнице М-3 уголь марки Д | Коэффициент корреляции = 0.99997         |                                                                                                                 |                  |
|                                             | A → B                                    | $f_{AB}(\alpha) = (1 - \alpha)^{0.66} / [1 - (1 - \alpha)^{0.33}]$ (уравнение трехмерной диффузии по Яндеру D3) | 56±5             |
|                                             | C → D                                    | $f_{CD}(\alpha) = (1 - \alpha)^{0.66} / [1 - (1 - \alpha)^{0.33}]$ (уравнение трехмерной диффузии по Яндеру D3) | 67±6             |
|                                             | Коэффициент корреляции = 0.99986         |                                                                                                                 |                  |
|                                             | A → B                                    | $f_{AB}(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} \ln(1 - \alpha)^{0.61}$ (уравнение Аврами – Ерофеева An)                    | 140±6            |
|                                             | C → D                                    | $f_{CD}(\alpha) = (1 - \alpha)^{0.69}$ (порядковое уравнение Fn)                                                | 49±1             |
| Обработанный в дезинтеграторе уголь марки Д | Коэффициент корреляции = 0.99995         |                                                                                                                 |                  |
|                                             | A → B                                    | $f_{AB}(\alpha) = (1 - \alpha)^{0.70}$ (порядковое уравнение Fn)                                                | 56±2             |
|                                             | C → D                                    | $f_{CD}(\alpha) = (1 - \alpha)^{0.54}$ (порядковое уравнение Fn)                                                | 79±3             |
| Исходный, марки Т                           | A → B                                    | $f_{AB}(\alpha) = (1 - \alpha)^{0.72} \alpha^{0.001}$                                                           | 127±7            |
|                                             | B → C                                    | $f_{BC}(\alpha) = (1 - \alpha)^{0.68}$ (уравнение Праула – Томпкинса Bn и порядковое уравнение Fn)              | 48±2             |
|                                             | A → B                                    | $f_{AB}(\alpha) = (1 - \alpha)^{1.2} \alpha^{0.2}$                                                              | 82±2             |
| Коэффициент корреляции = 0.9999             |                                          |                                                                                                                 |                  |
| Активированный в мельнице М-3 (марка Т)     | A → B                                    | $f_{AB}(\alpha) = (1 - \alpha)^{0.72} \alpha^{0.001}$                                                           | 127±7            |
|                                             | B → C                                    | $f_{BC}(\alpha) = (1 - \alpha)^{0.68}$ (уравнение Праула – Томпкинса Bn и порядковое уравнение Fn)              | 48±2             |
|                                             | A → B                                    | $f_{AB}(\alpha) = (1 - \alpha)^{1.2} \alpha^{0.2}$                                                              | 82±2             |
| Коэффициент корреляции = 0.9999             |                                          |                                                                                                                 |                  |

ся. Это обусловлено происходящими в процессе углефикации структурно-химическими преобразованиями, в результате которых возрастает доля углерода ароматического характера, повышаются плотность и прочность структуры [6]. Энергия активации при горении легкой фракции этого угля ( $d < 1.4 \text{ г/см}^3$ ) уменьшается незначительно (в пределах 10 кДж/моль).

Более существенные различия в кинетике горения отмечены для активированного в мельнице М-3 угля марки Т (см. рис. 5). При этом процесс протекает не только при меньших значениях энергии активации, но изменяется и ход кривой  $E = f(\alpha)$ . Это может быть связано с особенностями процесса механической активации тощего угля, затрагивающего в некоторой степени и ароматические системы органического вещества ввиду сравнительно малого количества неароматических фрагментов в его структуре.

Таким образом, энергия активации при горении в атмосфере воздуха не является постоянной величиной и зависит от степени выгорания угля, т. е. изменяется по мере протекания процесса, что подтверждает многостадийность процесса окисления угля. Последовательно-параллельное протекание процессов не позволяет достаточно точно их дифференцировать. Необходимо отметить, что энергию активации в данном случае следует рассматривать как эффективный параметр формальной кинетики, характеризующий многостадийный брутто-процесс взаимодействия окислителя с углеродной основой.

При изучении горения углей появление неразрешенных (неразделенных) ступеней на кривых потери массы, по-видимому, может быть связано с наличием в образце нескольких фракций зерен, каждая из которых окисляется по своему кинетическому закону в определенном температурном интервале. Эти процессы горения нескольких фракций должны быть не последовательными, а параллельно-последовательными реакциями. Такой подход и был применен при дальнейшем кинетическом анализе с поиском кинетического уравнения.

При этом использовали разные варианты многостадийных процессов, в частности (A → B → C), (A → B → C → D) с различными кинетическими уравнениями. Анализ методом наименьшей регрессии позволил выделить наилучшие варианты (табл. 2).

Таким образом, кинетический анализ с поиском кинетического уравнения дал информацию о топохимических уравнениях. Найденные “порядковые” уравнения

$$\{f(\alpha) = (1 - \alpha)^n\}$$

как правило, соответствуют химической реакции горения на межфазной поверхности ( $n = 0.50, 0.66$ ). Уравнение первого порядка  $\{f(\alpha) = (1 - \alpha)\}$

и уравнение Авраами – Ерофеева

$$\{f(\alpha) = (1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^n\}$$

описывают процессы зародышеобразования.

Уравнение Праута – Томпкинса

$$\{f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m\}$$

должно описывать автокаталитический процесс, в котором наличие продукта реакции ускоряет процесс разложения. Однако формально оно иногда описывает процессы разложения, которые сопровождаются изменением объема образца при нагревании. Кроме того, описание процесса горения набором параллельных реакций дополнительно указывает на наличие в образцах (и до, и после механоактивации) нескольких фракций зерен с различной способностью к горению.

Учитывая тот факт, что уголь представляет собой смесь мацералов, естественно предположить, что этими фракциями являются мацералы угольного вещества, различающиеся по скорости взаимодействия с кислородом. В процессе горения углей органические вещества мацералов группы витринита выгорают более интенсивно по сравнению с мацералами группы инертинита, и остатки обогащаются несгоревшим инертинитом. Кроме этого, на кинетику горения большое влияние оказывает увеличенная в несколько раз удельная поверхность активированных проб угля.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что механическое активирование углей разных стадий метаморфизма марок Д и Т приводит к снижению температурных показателей процесса термоокислительной деструкции (конечной температуры выгорания; температуры, соответствующей мак-

симальной скорости потери массы), сужению температурного интервала горения, что свидетельствует об увеличении реакционной способности и интенсификации процесса выгорания топлива.

Существенное влияние на повышение реакционной способности, проявляющееся в снижении энергии активации по всему температурному интервалу термоокислительной деструкции, оказывает степень метаморфизма углей. При этом для низкометаморфизованного длиннопламенного угля степень снижения этого показателя существенно выше.

Установлено, что при горении в воздушной среде максимальную реакционную способность демонстрирует низкометаморфизованный длиннопламенный уголь, обработанный в мельнице М-3. Для этого образца угля характерно наиболее значительное снижение энергии активации, что объясняется механо-деструкцией макромолекул угольного вещества.

В ходе анализа процесса горения установлено, что образцы легкой фракции длиннопламенного угля и угля, обработанного в дезинтеграторе, близки между собой по кинетике окисления. Благодаря более низкой по сравнению с исходным углем энергии активации процесса термоокислительной деструкции, эти образцы можно рассматривать в качестве потенциального высококачественного сырья для энергетического использования.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-05-00448) и интеграционного проекта № 101.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Щадов М. И., Артемьев В. Б., Щадов В. М., Гагарин С. Г., Еремин И. В., Климов С. Л., Нецветаев А. Г. Природный потенциал ископаемых углей. Рациональное использование их органического вещества. М.: Недра коммюникейшнс ЛТД, 2000. С. 422.
- 2 Юсупов Т. С., Шумская Л. Г. // Химия тв. топлива. 2008. № 5. С. 47.
- 3 Юсупов Т. С., Шумская Л. Г., Бурдуков А. П. // Горение и плазмохимия. 2006. № 4. С. 267.
- 4 Бурдуков А. П., Попов В. И., Ломовский О. И., Юсупов Т. С. // Химия уст. разв. 2009. Т. 17, № 1. С. 47.
- 5 Алаев Г. П., Нелюбин Б. В., Арзаева Л. А. // Горение тв. топлива: материалы Всесоюз. конф. Новосибирск, 1974. Т. 2. С. 101–107.
- 6 Гагарин С. А., Гюльмалиев А. М. // Химия тв. топлива. 2009. № 1. С. 22.