

М.И. ТУЛЕПОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ И СИЛОВЫХ РЕЖИМОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ УГЛЕЙ

Установлено, что интенсивное механическое диспергирование углей приводит к разрыву химических связей в структуре органической массы угля. Образуются непередельные двойные связи, происходит переалкилирование конденсированных ароматических ядер, образуются летучие вещества и растворимые продукты.

Основными недостатками известных технологий химической переработки углей по сравнению с технологиями нефтепереработки и нефтехимии являются относительно низкая производительность и жесткие условия их осуществления (высокие температура и давление). Для устранения указанных недостатков в углепереработке все шире применяются катализаторы, новые каталитические процессы и технологии предварительной обработки углей, позволяющие получать из угля разнообразные продукты топливного и химического назначения [1].

К разрабатываемым в настоящее время новым каталитическим и технологическим процессам химической переработки угля относятся механоактивация [2,3].

Экспериментальная часть

Для исследования применен бурый уголь Кияктинского бассейна и Шубаркольский, добываемые в промышленном масштабе и являющийся типичным представителем углей бассейна Центральных регионов Казахстана.

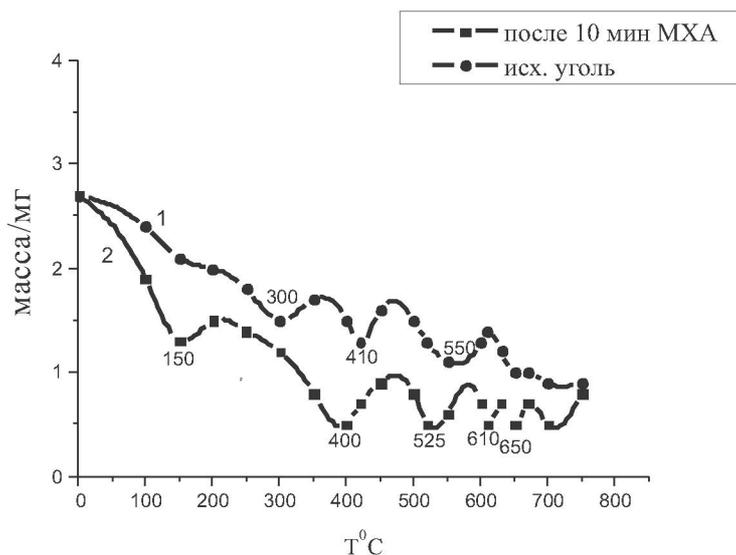
Опыты проводили при условии подачи воздуха в реактор в количестве, недостаточном для полного выгорания (60 мл/мин) и в избытке воздуха (120 мл/мин)

Результаты и их обсуждение

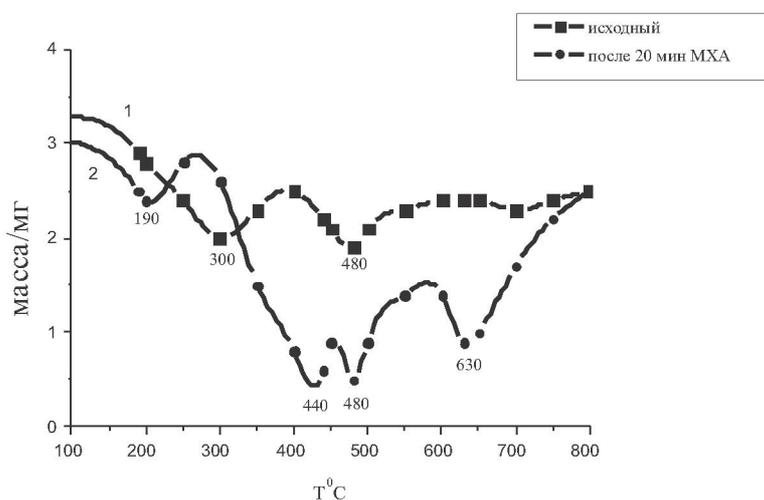
Наибольшее различие в реакционной способности разноизмельченных образцов проявляется при температуре завершения процесса выгорания образцов в случае избыточного количества

Таблица 1. Результаты выгорания углей в среде воздуха

Уголь	Убыль массы 200 °С, %	Температура, °С		Общая убыль массы, %
		начала убыли массы скорости окисления	периода высокой	
Исходный в избытке воздуха	1,0	425	500-882	90,0
Измельченный (20 мин) в избытке воздуха	1.4	425	490-780	91,5



1 – исходный уголь, 2 – уголь после 10 минут механоактивации
Рис. 1. Термическое разложение углей без доступа воздуха



1 – исходный уголь, 2 – уголь после 20 минут механоактивации
Рис. 2. Термическое разложение углей без доступа воздуха

воздуха (таблица 1). Выгорание измельченного угля заканчивается при 790 °С, а исходного при 882 °С; доля твердого остатка составляет около 10%. Снижение температуры выгорания измельченных образцов угля на 100°С указывает на их повышенную реакционную способность по срав-

нению с исходными образцами, что может иметь практическое значение при интенсификации процессов горения углей.

В следующей серии экспериментов исследовалось термическое разложение механоактивированных углей без доступа воздуха (рису-

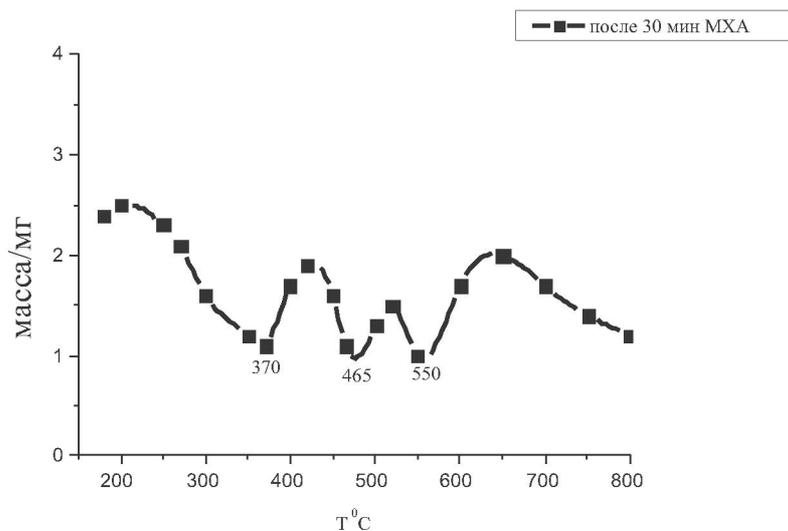
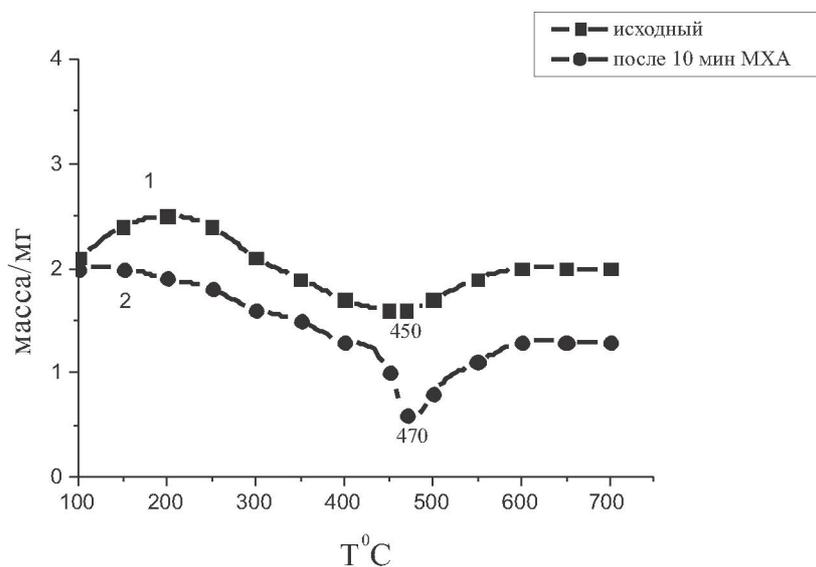


Рис. 3. Термическое разложение углей без доступа воздуха после 30 минут механоактивации



1 – исходный уголь, 2 – уголь после 10 минут механоактивации

Рис. 4. Термическое разложение Шубаркольского углей без доступа воздуха

нок 1). При тонком измельчении изменялся характер термического разложения.

На кривых исходных и диспергированных углей в интервале температур 95-125°C проявлялся максимум потери массы, который связан с удалением влаги. На кривых видно, что при диспергируемом и исходном Кияктинском буром угле (рисунок 1) наблюдалось резкое увеличение потери массы в интервале температур 400-500 °C. Процесс этот достигал максимума при 525 °C для диспергируемого угля. По мере диспергирования максимум при 580 °C исчезал и наблюдалось появление двух пиков с максимумами при 610 и 650 °C. Видно, что через 20 минут диспер-

гирования угля (рисунок 2) эти максимумы становились более интенсивными и сдвигались в область более низких температур (440-480 °C). При этом максимальная потеря массы при 400 °C для последнего угля возрастала до 70%.

После 30 минут механоактивации (рисунок 3) появлялись пики при 370, 465 и 550 °C, видно, что с увеличением времени диспергирования максимумы разложения сдвигаются в более низкотемпературные области, что непосредственно может быть связано с образованием новых фазовых составляющих Кияктинского бурого угля и с химическим взаимодействием компонентов угля непосредственно во время механоактивации.

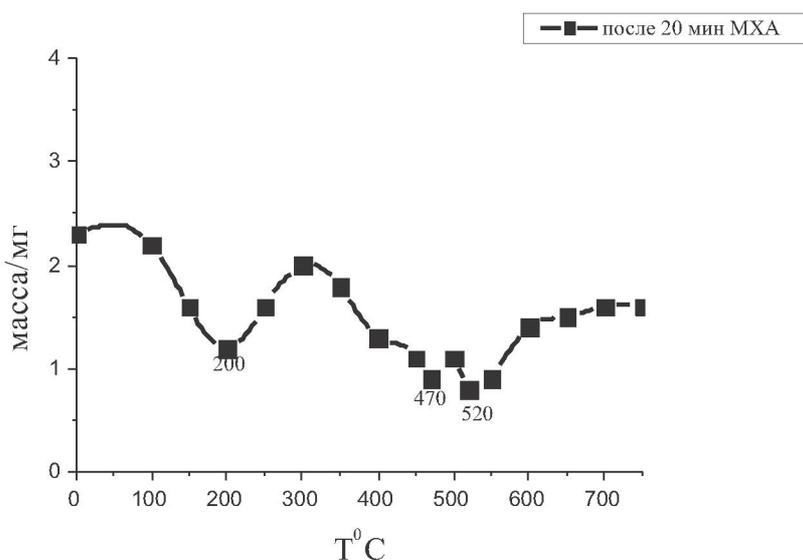


Рис. 5. Термическое разложение Шубаркольского угля без доступа воздуха

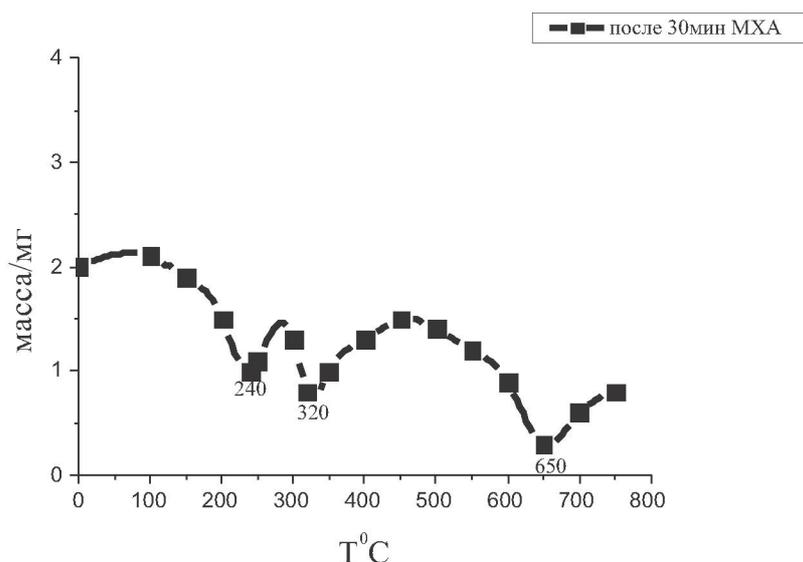


Рис. 6. Термическое разложение Шубаркольского угля без доступа воздуха

Такая же картина наблюдалась для каменного угля Шубаркольского месторождения (рисунок 4). Для исходного угля максимум основного разложения наблюдали при 470 °С. Через 20 минут диспергирования намечалось два новых пика при 470 и 520 °С (рисунок 5). Они несколько увеличивались после 30 минут диспергирования (рисунок 6) и сместились в более низкотемпературную область при 240 и 320 °С. При этом появлялся дополнительный пик при температуре 290 °С. Потеря массы при 400 °С возрастала до 50%.

Отличительной особенностью кривых бурого угля Кияктинского месторождения являлось так-

же смещение основного экзотермического пика при 350 °С в сторону более высокой температуры 370 °С и появление нового пика при 550 °С через 30 минут диспергирования (рисунок 3). Через 30 минут диспергирования на кривой появлялись новые пики при 330, 465 и 550 °С и исчезал пик при 510 °С. Эти экзотермические эффекты соответствуют областям наивысшей скорости потери массы. Первый из этих максимумов отвечает удалению сорбированной влаги, второй - основному разложению угля, а третий - вторичному разложению, связанному с выделением H₂ и углеводородных газов.

Таблица 2. Результаты термического анализа Кияктинского бурого угля, измельченного на ЦПМ

Образец	Область максимального разложения (T_1 - T_2), °C	T_{\max} , °C	Потеря массы, мг	
Исходный бурый уголь Кияктинского месторождения	372-518 (146)	440	1,44	
Без катализатора: об/мин				
$M_{\text{п}}/M_{\text{ш}}$ - 1/4	400	345-490 (145)	405	1,99
	800	335-434 (99)	400	1,61
	12 00	360-500 (140)	422	1,21
$M_{\text{п}}/M_{\text{ш}}$ - 1/7	400	360-480 (120)	410	1,64
	800	360-475 (115)	410	1,80
	12 00	345-500 (420)	420	1,39
С катализатором:				
$M_{\text{п}}/M_{\text{ш}}$ - 1/4	400	370-504 (134)	410	1,48
	800	364-490 (126)	410	1,60
	12 00	373-500 (127)	427	1,50
$M_{\text{п}}/M_{\text{ш}}$ - 1/7	400	360-490 (130)	410	1,67
	800	323-458 (135)	400	1,84
	1200	350-490 (140)	420	1,58

Подобные изменения термоэффектов наблюдали и при деструкции диспергированных образцов каменного Шубаркольского угля (рисунок 4). Однако интенсивности пиков, образующихся на кривых для диспергированных углей, выражены менее ярко. Полученные данные об изменении интенсивности тепловых эффектов и появление новых экзоэффектов связаны, по-видимому, с протеканием различных химических реакций и свидетельствуют о том, что в результате диспергирования углей происходят глубокие изменения химической структуры

Существенные изменения в характере термического разложения бурого угля в результате механоактивации проявлялись в области основного разложения. Для образца бурого угля, измельченного в мельнице в течение 5 мин, максимум основного разложения соответствует температуре 425 °C, т. е. смещается в область более низких температур на 20 °C по сравнению с исходным неизмельченным углем. При времени измельчения 10 мин максимум основного разложения (430 °C) также смещается в область более низкой температуры, но на меньшую величину (15 °C). Дальнейшая продолжительность измельчения до 20 и 30 мин приводит к повышению температуры максимума основного разложения.

Основное изменение процесса термического разложения проявляется в изменении скорости и области разложения, а также температуры

максимума основного разложения (T_{\max}) (таблица 2). Выявлены общие закономерности. Измельчение угля в среде воздуха при $M_{\text{п}}/M_{\text{ш}}=1/4$ и $M_{\text{п}}/M_{\text{ш}}=1/7$ в присутствии катализатора и без него приводит к наибольшему снижению области температуры максимума основного разложения на 30-40 °C при частоте вращения 800 мин⁻¹ по сравнению с неизмельченным углем.

В зависимости от условий механического воздействия температура максимума основного разложения T_{\max} изменяется от 440 °C для исходного до 400 °C для угля, измельченного при 800 мин⁻¹. Дальнейшее увеличение частоты вращения до 12 00 мин⁻¹ приводит к увеличению T_{\max} до 440 °C. Максимальное значение скорости основного разложения, рассчитанное для точки перегиба (T_{\max}), наблюдалось при 400 и 800 мин⁻¹. Температурный интервал максимального разложения ($T_1 - T_2$), определенный по полуширине максимума основного разложения - наименьший при частоте вращения 800 мин⁻¹.

Таким образом, главным проявлением механохимического воздействия на характер термического разложения угля является снижение температуры максимума основного разложения. Из анализа результатов термического разложения механообработанного бурого и каменного углей следует, что основные изменения процесса разложения проявляются в изменении скорости и области основного разложения. Среда и время измельчения влияют на эти параметры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кусумано Дж., Делла-Бетта Р., Леви Р. Катали- тические процессы переработки угля. М.: Химия, 1984. 128 с.
2. Тулепов М. Термическая обработка углей после ме- ханоактивации // Поиск. 2010. №1(1). С. 6-8.
3. Сороко Т.Я., Дмитриева В.Я. Изменение физико- химических характеристик угля под воздействием упругих деформаций // Химия тв. топлива. 1985.- № 3. С. 11-16.

Summary

It is established that intensive mechanical dispersion of coals leads to destruction of chemical bonds in structure of organic masses of coal. Nonlimiting double connections are

formed, occurs alkylation of the condensed aromatic nucleus, flying substances and soluble products are formed.

Резюме

Көмірді қарқынды механикалық бөлшектеуде кө- мірдің органикалық массасының құрылысындағы хи- миялық байланыстардың үзілуіне әкеліп соғатыны анық- талды. Шексіз қос байланыстар түзіліп, конденсация- ланған ароматты ядроларды қайта алкилдеу, сондай-ақ, ұшқыш заттар мен ерігіш өнімдер пайда болады.

*АО «Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В.Сокольского»*

г. Алматы

Поступила 07.10.2010 г.