

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 662.6.543

Ю.Ф. Патраков, С.А. Семенова, Н.И. Федорова

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ БУРОГО УГЛЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЕГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ПИРОЛИЗЕ

Помимо ценных марок каменных углей в Кузнецком угольном бассейне имеются достаточно крупные для промышленной разработки месторождения низкотемпературных гумусовых бурых углей. Химический состав бурых углей свидетельствует о возможности их использования не только для энергетической переработки, но и в качестве природного сырья для получения удобрений, сорбентов, бензолкарбоновых кислот, биологически активных веществ, буроугольного воска и других продуктов [1, 2]. В связи с этим представляется перспективным выявление оптимальных способов модификации буроугольного сырья с целью более эффективного использования его природного потенциала посредством переработки в ценную химическую продукцию¹.

Для модификации углей с целью повышения их реакционной способности в различных процессах углепереработки перспективны энергосберегающие низкотемпературные физико-химические

гетероатомам (серы, кислорода) [3], а также механохимическую активацию в различных средах, при которой наряду с диспергированием частиц осуществляются структурно-химические преобразования органического вещества угля [4].

Цель данного исследования - охарактеризовать изменение химического состава бурого угля в результате озонолитического воздействия и механохимической обработки в аппарате ударно-сдвигового принципа действия и выявить влияние модификации на поведение угля при пиролизе.

В качестве объектов исследования использовали гумусовый бурый уголь марки Б2 месторождения Барадатское Кемеровской области (разрез «Кайчакский»), имеющий следующие характеристики, %: зольность A^d – 8.9; выход летучих веществ V^{daf} – 48.0; влажность W^a – 6.7.

Озонирование образцов (фракция 0-0.063 мм) проводили при комнатной температуре во вращающемся реакторе на термостатируемой лабора-

Таблица 1. Изменение химического состава бурого угля в результате модификации*

Образец угля	Элементный состав, % на daf			H/C	O/C	Функциональный состав, мг-экв/г			Кислород в группах, %	
	C	H	N+S+O			COOH	OH	CO	O _{акт}	O _{неакт}
	1	70.2	5.2	24.6	0.89	0.23	0.46	2.40	1.43	6.46
2	68.1	4.3	27.4	0.76	0.28	2.01	2.17	2.02	11.52	13.68
3	71.7	4.5	23.8	0.75	0.23	0.29	1.97	2.01	5.69	15.61

* 1 – исходный; 2 – озонированный; 3 – механоактивированный образец угля

методы активации, обеспечивающие селективное воздействие на определенные группы атомов и типы связей. К таким методам, например, можно отнести обработку углей озоном, который является активным реагентом по отношению к полиядерным ароматическим структурам и некоторым

торной установке; концентрация озона в озоно-кислородной смеси 1-1.5 об. %. Механоактивацию в воздушной среде проводили в центробежно-планетарной мельнице АГО-2.

Количество кислородсодержащих групп определяли: карбонильных – по реакции с гидроксилином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных – ионным обменом с гидроксидом натрия. ИК-спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре Tensor-27 фирмы «Bruker». Термический анализ проводили на тер-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 07-08-96019 р_урал_a.

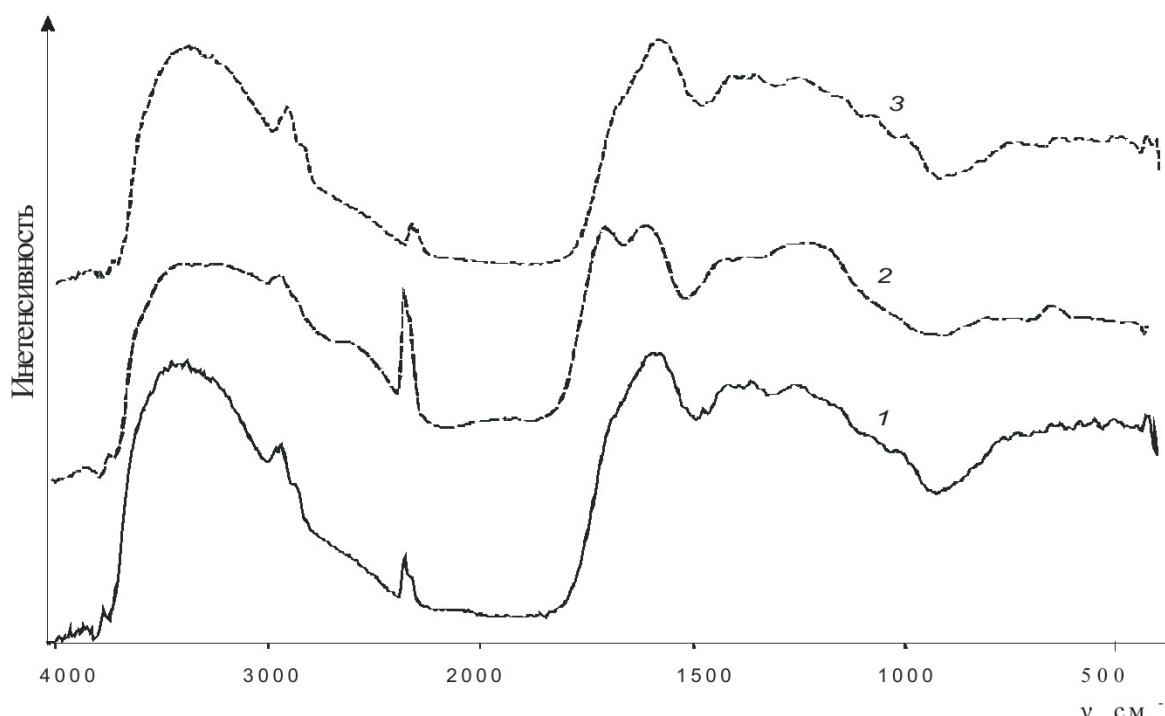


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1), озонированного (2) и механообработанного (3) образцов бурого угля

моанализаторе STA 409 фирмы «Netzsch».

Изменение химического состава исследуемых углей в результате их активации приведено в табл. 1.

Озонирование бурого угля, структура которого характеризуется повышенным содержанием алкильных и кислородсодержащих заместителей, способствует дополнительному насыщению его органической массы (ОМУ) кислородом за счет большего прироста «активных» (карбоксильных и карбонильных) групп. Уменьшение при этом атомного отношения Н/С возможно за счет развития процессов дегидратации при стимулировании озоном радикальных реакций окисления фенольных групп и «неактивных» форм кислорода (эфирных, гетероциклических) (табл. 1) [3].

Методом ИК-спектрального анализа для озинированного угля (рис. 1) установлено уменьшение полос поглощения алифатических CH_x-связей (2925, 2850, 1460, 1380 cm⁻¹), ароматических CH- (3040, 740-870) и C=C-групп (1580-1600), а также OH-групп фенолов (3400-3600 и 1100 cm⁻¹). При этом заметно увеличивается интенсивность полос поглощения карбоксильных групп (2500-2800, 3200, 1700 cm⁻¹), сложных эфиров (1730, 1260 cm⁻¹) и хинонов (1650 cm⁻¹).

Результатом механоактивации является уменьшение содержания кислорода и водорода в ОМУ (табл. 1). Это может быть возможно как за счет деструкции углерод-углеродных и углерод-кислородных связей, так и за счет декарбоксилирования и дегидратации групп кислотного характера, что приводит к некоторому повышению количества карбонильных групп (кетонных, сложно-эфирных). В ИК-спектре механоактивированного угля (рис. 1) фиксируется уменьшение интенсивности полос поглощения ароматических CH- и C=C-связей (3040, 770-870, 1600 cm⁻¹), фенольных (3400, 1260 cm⁻¹) и карбоксильных (3200, 2500-2700, 1700 cm⁻¹) групп. Полосы поглощения карбонильных групп кетонов (1650 cm⁻¹), C=O- и C-O-групп сложных эфиров (1740, 1050, 1160 cm⁻¹) становятся более отчетливо различимыми. Незначительные изменения интенсивности полос поглощения CH_x-алифатических групп (2925, 2850, 1460, 1380 cm⁻¹) могут быть следствием уменьшения доли CH₂-групп в составе алифатических мостиков, боковых цепях и одновременного увеличения доли концевых CH₃-групп [4].

Согласно результатам термогравиметрического анализа (рис. 2, табл. 2), термическая деструкция бурого угля характеризуется как минимум

Таблица 2. Результаты термогравиметрического анализа бурого угля*

Образец угля	T ₁ , °C	T ₂ , °C	T _{max} , °C	V _{max} , %/мин	Δm (160-700 °C), %
Исходный	342	527	440	1.20	36.3
Озонированный	346	521	443	1.31	37.0
Механоактивированный	359	519	444	1.15	31.5

* T₁ и T₂ – начальная и конечная температуры основного периода интенсивной деструкции ОВ; T_{max} – температура максимальной скорости разложения; V_{max} – скорость разложения в точке перегиба; Δm – потеря массы.

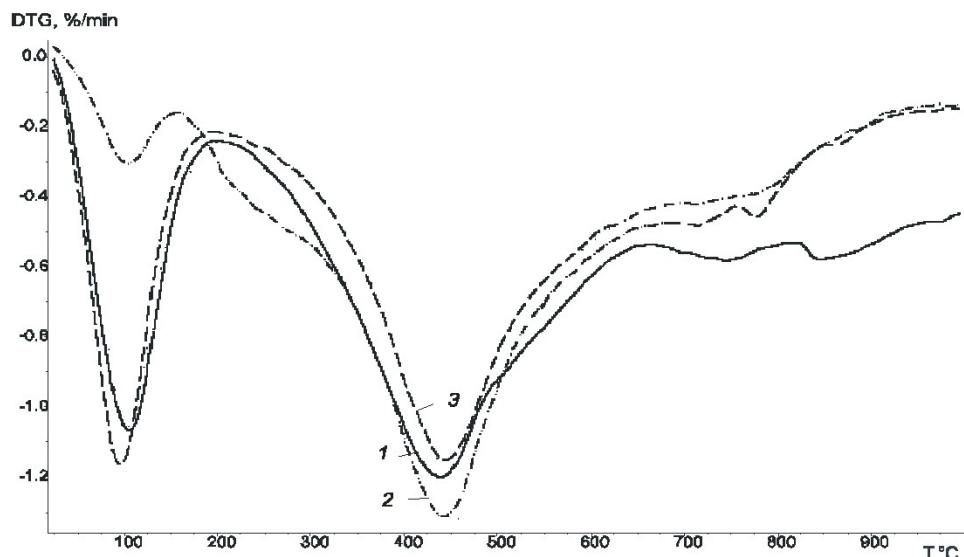


Рис. 2. Кривые скорости потери массы при термической деструкции исходного (1), озонированного (2) и механообработанного (3) образцов бурого угля

тремя стадиями разложения угольного вещества. Первая стадия – до температуры 160 °С – обусловлена главным образом десорбцией гигроскопической влаги и иммобилизованных в порах углеводородных веществ. Вторая стадия в интервале 220-650 °С определяется разложением фрагментов, составляющих основу ОМУ. Третий интервал разложения, находящийся в зоне более высоких температур (650-800 °С и выше), очевидно, связан как с процессами структурирования углеродного остатка, протекающими с выделением низкомолекулярных газов (CO , H_2 , CH_4), так и с разложением неорганических соединений (силикатов и карбонатов), входящих в состав минеральной части угля. Наличие относительно широкого интервала основного разложения может быть обусловлено присутствием в структуре бурого угля фрагментов, представляющих различные классы органических соединений (алифатических, нафтоароматических, гетероциклических и т.д.), связанных «мостиковыми» связями с разной термической устойчивостью.

На ход процесса термической деструкции модифицированных углей накладывают отпечаток преобразования в их органическом веществе при физико-химическом воздействии. Например, у озонированного угля наблюдаются сдвиг начала процесса термодеструкции в низкотемпературную область и увеличение скорости процесса в интервале основного разложения, что способствует большей потери массы угольного вещества до 700 °С (табл. 2, рис. 2).

Увеличение скорости газовыделения в интервале (160-320) °С может быть обусловлено влиянием процессов дегидратации и декарбоксирования концевых функциональных О-групп (главным образом, карбоксильных) с выделением H_2O и CO_2 , а в области максимального разложения (по аналогии с термодеструкцией низкометаморфизо-

ванных озонированных каменных углей [5]) – удалением более высокомолекулярных кислородсодержащих летучих (смолистых) продуктов. Источником дополнительного образования последних могут служить как сформированные в ОМУ в ходе озонолиза более термостойкие карбонилсодержащие (сложнозифирные, хиноидные) фрагменты, так и продукты частичной внутримолекулярной поликонденсации, сопутствующей термической деструкции находящихся в орто-положении карбоксильных групп [6].

Отличительной особенностью пиролиза механоактивированного угля является уменьшение потери массы образца в интервале (200-400) °С и сдвиг процесса термического разложения угля в зону более высоких температур (табл. 2, рис. 2). Очевидно, удаление при механодиспергировании угля периферийных О-групп кислотного характера (табл. 1), разлагающихся в низкотемпературной области процесса [6], способствует образованию в ОМУ более устойчивых к температурным воздействиям структурных фрагментов, включающих C=O- и C-O-группы. При этом уменьшение скорости потери массы в интервале основного разложения, вероятно, обусловлено формированием в ОМУ новых, относительно крупных структурных блоков, которые при пиролизе участвуют в поликонденсационных процессах, увеличивая тем самым выход углеродного остатка (табл. 2). Косвенным подтверждением этому может служить увеличение доли асфальтенов (высокомолекулярных углеводородных фракций) при термическом растворении механоактивированного бурого угля [7].

Таким образом, показано, что предварительное воздействие на органическое вещество бурого угля механоактивацией и озонированием способствует преобразованию его химического состава и изменению реакционной способности в процессе термической деструкции. Очевидно, озонолитиче-

ская модификация углей низкой стадии химической зрелости будет способствовать интенсификации процесса пиролиза в области полукоксования за счет выделения дополнительного количества кислородсодержащих летучих веществ. Предварительное механодиспергирование низкометамор-

физованных углей, сопровождающееся дегазацией OH- и COOH-групп и «сшивкой» радикальных фрагментов ОМУ, напротив, будет благоприятствовать формированию при термической деструкции угля высокомолекулярных нелетучих углеродных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кухаренко Т.А. / Теория и технология процессов переработки топлив. М: Недра, 1966. С. 25.
2. Аронов С.Г., Скляр М.Г., Тютюнников Ю.Б. / Комплексная химико-технологическая переработка углей. Киев: Техника, 1968. С. 78.
3. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.
4. Хренкова Т.М. Механо-химическая активация углей. – М.: Недра, 1993. 176 с.
5. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А. // Химия твердого топлива, 2004. № 2. С. 71.
6. Сапунов В.А., Рудаков Е.С., Чуприна В.С., Кучеренко В.А. / Физико-химическая активация углей. Киев: Наук. Думка, 1989. С. 90.
7. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Денисов С.В.// Химия твердого топлива, 2001. № 2. С. 56-61.

□ Авторы статьи:

Патраков
Юрий Федорович
-докт. хим. наук, зав. лаб. химии и
химической технологии угля
Института угля и углехимии
СО РАН

Семенова
Светлана Александровна
-канд. хим. наук, доц. каф. химиче-
ской технологии твердого топлива и
экологии КузГТУ, с.н.с. лаб. химии
и химической технологии углей
Института угля и углехимии
СО РАН

Федорова
Наталья Ивановна
- канд. хим. наук., с.н.с. лаб. химии и
химической технологии углей
Института угля и углехимии
СО РАН

УДК 662.6.543

Н.И. Федорова, С.А. Семенова, Ю.Ф. Патраков

ИЗМЕНЕНИЕ ВЫХОДА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ОКИСЛЕННЫХ УГЛЕЙ

Замена нефти и газа на дешевое местное топливо особенно актуальна в Сибири и в частности в Кузбассе, где угольные запасы оцениваются миллиардами тонн, а значительная часть потребителей все еще используют жидкое и газообразное природное топливо, цена которого в будущем неизбежно будет возрастать. Следовательно, создание экологически чистых видов топлива на основе угля – одна из актуальных проблем современной энергетики.

К таким видам топлива принадлежат высококонцентрированные водоугольные суспензии (ВВУС) с весовым содержанием твердой фазы выше 60%, основным преимуществом которых является возможность их скважания без предварительного обезвоживания. Однако ВВУС с содержанием угля выше 60% характеризуется низкой текучестью. Для увеличения текучести данных суспензий необходимо применять пластифицирующие добавки, малые количества которых значительно снижают вязкость и начальное напряжение сдвига, а также увеличивают их агрегативную и седиментационную стабильность [1,2].

Среди подобного рода добавок наиболее перспективными представляются гуматы натрия, так как они положительно влияют на реологические характеристики водоугольных суспензий, и в частности на их устойчивость и снижение эффективной динамической вязкости [3-5].

Известно, что молекулы гуминовых веществ (ГВ) в своем составе имеют функциональные кислотные группы, которые претерпевают диссоциацию в водных растворах, заряжая молекулы отрицательно, в результате чего они отталкиваются друг от друга.

При внесении в водоугольную систему макрочастицы ГВ создают механический барьер для сближения угольных частиц, тем самым, исключая их ассоциацию. При этом, обладая высокой гидрофильностью, ГВ создают равномерное распределение молекул воды между частицами, и водоугольная система приобретает текучие тиксотропные свойства, сохраняемые длительное время.

В настоящее время возрастает интерес к гуминовым кислотам, получаемых из торфов, низкометаморфизованных и природноокисленных углей,