



ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 662.743

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ УГЛЯ УЛУГ-ХЕМСКОГО БАССЕЙНА*Куликова М.П.**Тувинский государственный университет,
Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, г. Кызыл***INVESTIGATION OF THE COAL PROPERTIES IN THE UIUG-KHEM BASIN***Kulikova M.**Tuvan state university,
Tuvan Institute for Exploration of Natural Resources SB RAS, Kyzyl*

Приведены данные о физико-химических свойствах углей Улуг-Хемского бассейна, особенностях химического состава угля, влиянии вещественного состава угля на структурные параметры, а также результаты термических исследований угля, алкилирования угля, растворимости угля и влияния механической активации на термическую деструкцию угля. Закономерности изменения структуры и свойств угля при комбинированном воздействии на него различными методами могут быть использованы в процессах переработки твёрдого топлива.

Ключевые слова: каменный уголь, физико-химические свойства угля, химический состав угля, термическая деструкция угля, алкилирование угля, брикетирование, механическая активация угля.

The article presents the data on the physico-chemical properties of coals in the Ulug-Khem basin, the characteristics of the chemical composition of coal, the influence of the material composition of coal on the structural parameters. The results of studies deal with coal alkylation, the coal solubility, the thermal decomposition of coal and the effect of mechanical activation on the properties of coal. The regularities changing the structure and properties of the coal for the combined effect can be used in processing of the solid fuel.

Key words: coal, physico-chemical properties of coal, the chemical composition of coal, thermal decomposition of coal, alkylation of coal, solubility of coal, briquetting of coal, mechanical activation of coal.

Многие исследователи в разное время рассматривали Улуг-Хемский бассейн как потенциальный источник хорошо спекающихся углей и возможность улучшения за счёт него сырьевой базы коксования. Изучались и перспективы использования тувинских углей и в качестве сырья для химической промышленности. Для каменных углей Улуг-Хемского бассейна в целом характерны: низкая зольность и малосернистость, высокие показатели спекаемости и содержания летучих компонентов, относительная чистота по тяжёлым металлам и токсичным элементам. Элементный состав органической массы угля отличается повышенным содержанием углерода и особенно водорода по сравнению с подобными углями других бассейнов. Теплота сгорания угля составляет 7000-8300 ккал/кг, низшая теплота сгорания угля 6080-6250 ккал/кг. Изучением спекаемости и коксуемости углей установлено, что по ряду свойств и поведению в процессе пиролиза они отличаются от жирных углей других бассейнов. Для улуг-хемских углей характерна низкая температура перехода в пластическое состояние (~290 °С), широкий температурный интервал пластичности, высокий показатель спекаемости, что определяет их хорошую сочетаемость в качестве спекающей основы в смесях с разными типами тощих углей [1-3].

1. Исследование влияния вещественного состава углей на структурные параметры

Количественный петрографический анализ характеризует угли пласта 2.2-Улуг как однородные витринитовые. Однако их изучение в проходящем свете показало, что витринит по составу не является однородным и можно выделить три его разновидности: структурный витрен, комковатую основную массу и бесструктурный витрен, который преобладает над другими разновидностями. Структурный витринит сосредоточивается в наиболее лёгких фракциях. Выявлены структурные особенности органической массы, обуславливающие уникальность свойств улуг-хемских углей, таких как большая структурная однородность с преобладанием фрагментов с относительно небольшой длиной цепи эффективного сопряжения, отсутствие сильных межмолекулярных взаимодействий. С использованием методов термографии, ИК и ЭПР-спектроскопии изучено влияние вещественного состава углей на структурные параметры (табл. 1), в частности влияние на структурные параметры липоидных компонентов [4, 5].

Таблица 1

Фракционный состав улуг-хемских углей

Фракция			R ₀ , %	Петрограф. состав, %		Технический анализ, %			Элементный состав, %				
№	Плотность, кг/м ³	Выход, %		L	V _t	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	N	O	S
I	< 1300	-	0,76	2	98	1,4	2,7	41,9	85,09	5,86	1,49	7,26	0,30
II	1300-1280	10,6	0,75	5	95	1,7	9,5	39,5	85,28	5,56	1,58	7,19	0,39
III	1280-1260	51,9	-	2	98	1,4	2,0	40,1	85,20	5,75	1,49	7,29	0,27
IV	1260-1240	28,0	0,75	3	97	1,0	1,5	41,0	84,91	5,75	1,50	7,56	0,28
V	1240-1225	9,0		6	94	0,8	1,3	43,0	85,00	5,85	1,60	7,24	0,31
VI	≤1225	0,5	0,73	13	87	0,5	1,4	43,7	85,20	6,13	1,47	6,87	0,33

R₀ - показатель отражения витринита; L – липтинит; V_t – витринит.

С использованием методики разделения пробы на узкие фракции в смеси бензола с четырёххлористым углеродом в центробежном поле показано, что с ростом плотности фракций, начиная с 1260-1240 кг/м³, в пробах возрастает содержание гладких однородных бесструктурных зёрен, которые отнесены к теллиниту. С уменьшением плотности фракций растёт содержание водорода в угле и выход летучих веществ. Это связано не только с увеличением в составе угля содержания липтинита, но и с отличиями в вещественном составе витринита лёгких фракций [6].

С помощью анализа структурных параметров (табл. 2) охарактеризованы тонкие различия вещественного состава. Так, фракция VI, характеризующаяся повышенным содержанием микрокомпонентов группы липтинита, отличается от других фракций наиболее высоким содержанием С-Н групп (2920 см⁻¹), и, соответственно, наименьшим значением параметра D₃₀₄₀/D₂₉₂₀, характеризующего степень насыщенности углей ими. Эта фракция содержит и меньше кислородсодержащих групп О-Н, С = О, С - О (3660, 1690, 1260 см⁻¹). Лёгкие фракции V и IV, отличаются от фракций III и II более высоким содержанием С-Н групп и эфирных групп, но меньшим содержанием свободных и связанной слабой водородной связью гидроксильных групп.

Исследованные методом электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) пробы улуг-хемских углей имеют низкое содержание неспаренных электронов, при этом существует отчётливая тенденция к снижению концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) с уменьшением плотности фракций. Ширина сигнала и значение g-фактора практически не меняются (табл. 2). Структурные особенности углей сказываются и на динамике их разложения. Для фракций с различной плотностью угля температура максимальной скорости потери массы T_{max} остаётся, как и показатель отражения витринита, практически постоянной. С уменьшением плотности фракции наблюдается повышение скорости R и сужение температурного интервала процесса потери массы ΔT. Более интенсивный процесс разложения углей лёгких фракций обусловлен увеличением в



органической массе количества алифатических фрагментов и более слабых кислородсодержащих групп.

Таблица 2

Структурные параметры улулг-хемских углей

Фракция		ТГ- анализ			ПараметрыЭПР- спектра			Параметры ИК - спектра				
№	Плотность, кг/м ³	T _{max} , °C	R, °C/мин	ΔT, °C	N· 10 ⁻¹⁹ , г ⁻¹	ΔH, Гс	g – фактор	D ₃₆₀₀	D ₂₉₂₀	D ₁₂₆₀	D _{3040/} D ₂₉₂₀	D _{3600/} D ₃₁₀₀
I	< 1300	488,3	8,01	99,0	2,34	7,7	2,00312	0,034	0,508	0,426	0,138	0,309
II	1300-1280	488,9	7,02	101,2	2,43	7,3	2,00310	0,047	0,380	0,364	0,158	0,398
III	1280-1260	489,3	7,24	101,8	2,30	7,6	2,00310	0,043	0,445	0,371	0,150	0,401
IV	1260-1240	487,6	7,54	101,3	2,16	7,6	2,00312	0,030	0,457	0,405	0,125	0,309
V	1240-1225	487,3	8,11	96,6	1,94	7,7	2,00312	0,026	0,496	0,403	0,105	0,252
VI	≤1225	487,8	8,60	95,4	2,07	7,6	2,00213	0,029	0,590	0,382	0,100	0,302

T_{max} – температура максимальной скорости потери массы; ΔT – температурный интервал потери массы;
- скорость изменения температуры

Проведены спектроскопические исследования фракций углей плотностью 1220-1250 кг/м³ и <1400 кг/м³ из верхнего и нижнего слоев пласта 2.2-Улулг (табл. 3). Изученные образцы углей имеют пониженное содержание кислорода и меньшую интенсивность поглощения в области колебаний карбонильных (1690 см⁻¹) и гидроксильных групп (3100 см⁻¹). Для них характерна большая интенсивность полос поглощения алифатических групп (2920 см⁻¹) [7].

Таблица 3

Структурные особенности верхнего и нижнего слоёв угля пласта 2.2-Улулг

Место отбора	Плотность фракции, кг/м ³	Технический анализ, %		Параметры спектра ДО			Оптические плотности полос поглощения в ИК-спектре, см ⁻¹				
		V _{daf}	A ^d	λ _m , нм	F _{1700/} F _{λm}	ΔV· 10 ³ , см ⁻¹	3520	3100	2920	1690	1040
Верхн. слой	1220-1250	37,3	2,1	-	-	-	0,084	0,072	0,451	0,157	0,097
	<1400	36,8	2,8	520	0,07	18,1	0,091	0,070	0,518	0,123	0,161
Нижн. слой	1220-1250	37,0	2,4	2	-	-	0,089	0,062	0,477	0,140	0,072
	<1400	36,3	2,4	-	-	-	0,097	0,060	0,516	0,131	0,109

Коротковолновое положение максимума полосы электронного поглощения (λ_m), малая доля длинноволнового поглощения F₁₇₀₀/F_{λm}, меньшее значение ΔV - полуширины спектральной линии улулг-хемского угля - всё это говорит о том, что в его структуре преобладают сравнительно однородные полисопряжённые структуры (ПСС) с небольшой длиной эффективного сопряжения. Низкая концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) в улулг-хемском угле связывается с относительно короткой длиной упорядоченных углеродных фрагментов и отсутствием сильных межмолекулярных взаимодействий, которые могли бы вызвать распаривание (разъединение пар) электронов, делокализованных по цепи полисопряжения. Различие между углями из разных слоев пласта 2.2-Улулг оказалось незначительным. Исследователи отметили разное распределение кислорода по функциональным группам. Угли лёгкой фракции интенсивнее поглощают карбонильные и гидроксильные группы, вовлечённые в образование сильных водородных связей. Угли фракции легче 1400 кг/м³ имеют большую интенсивность полос поглощения эфирных (1040 см⁻¹) и гидроксильных (3520 см⁻¹) групп. [8]

2. Влияние восстановительного алкилирования на растворимость углей

Фракции углей подвергались восстановительному алкилированию, такая обработка способствует повышению растворимости углей [9]. Изучалась также растворимость исходных и

алкилированных углей в пиридине и при последовательной экстракции гексаном, этанолом, хлороформом и пиридином (табл. 4).

Таблица 4

Показатели растворимости угля пласта 2.2-Улуг

Угли		Плотность фракции, кг/м ³	Выход экстрактов, %					
			Экстракция пиридином	Последовательная экстракция				
				гексан	этанол	хлороформ	пиридин	суммарный
исходные	верхний слой	1220-1250 <1400	43,8 41,6	5,0 4,2	1,6 1,4	11,6 15,3	40,6 31,9	58,8 52,8
	нижний слой	1220-1250 <1400	42,4 38,1	5,0 4,3	1,9 2,1	14,0 16,7	40,1 30,6	60,9 53,7
Алкилированные	верхний слой	1220-1250 <1400	54,0 62,9	5,8 4,8	- 3,8	- 3,7	- 43,6	- 55,9
	нижний слой	1220-1250 <1400	51,3 58,6	5,4 4,1	6,5 3,6	- -	43,1 48,0	55,0 55,7

Растворение органической части углей в растворителях с донорно-водородными свойствами в сочетании с термохимическими и каталитическими воздействиями — одна из основных стадий получения из углей синтетических жидких топлив. В работе Н.Д. Русьяновой и др. [8] показано, что выход экстрактов из фракции угля плотностью 1200-1250 кг/м³ несколько выше, чем из фракции угля плотностью <1400 кг/м³ при экстракции пиридином и при последовательной экстракции гексаном, этанолом, хлороформом и пиридином. Увеличение общего выхода растворимых продуктов при последовательной экстракции достигается за счёт хлороформного и пиридинового экстрактов. В целом же угли из разных слоев пласта 2.2-Улуг по растворимости мало отличаются друг от друга.

Многочисленные исследования состава и структуры экстрактов жирных углей показали, что в составе гексанового экстракта преобладают *n*-парафины с длинными цепями; этанольный экстракт представляет собой смесь алифатических спиртов, кислот и других кислородсодержащих соединений; в хлороформном экстракте содержится больше олефиновых структур, в т.ч. с сопряжёнными связями и карбонильными группами; в пиридиновом экстракте сосредоточены ненасыщенные структуры с сопряжёнными связями, содержащие карбонильные и азотсодержащие группы. [9,10]. Н.Д. Русьяновой и др. установлено, что при последовательной обработке жирного угля гексаном, этанолом, хлороформом и пиридином в продуктах экстракции наблюдается увеличение содержания водорода и кислорода в результате возможного взаимодействия с донорами водорода и кислорода при экстракции. Угли, подвергнутые восстановительному алкилированию, присоединяют больше водорода и кислорода, по-видимому, вследствие более значительного нарушения межмолекулярного взаимодействия в результате воздействия двух факторов — введения алкильных групп и экстракции.

По мнению Н.Д. Русьяновой и др. [10] после алкилирования растворимость фракций угля плотностью <1400 кг/м³ в пиридине возрастает на 20 % и превышает растворимость алкилированной в тех же условиях лёгкой фракции. Эти различия в реакционной способности могут быть связаны с большим содержанием во фракции угля легче 1400 кг/м³ эфирных групп, которые алкилируются в первую очередь. Изучение элементного состава углей фракции плотностью <1400 кг/м³ и продуктов экстракции показало, что пиридиновые экстракты исходного и алкилированного угля обогащены водородом по сравнению с углем. Экстракция сопровождается окислением экстрактов и остаточных углей, причём в большей мере это происходит в процессе последовательной экстракции.

При изучении спектров ЭПР продуктов экстракции исследуемого угля было установлено, что концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) убывает в ряду: остаточный уголь → исходный уголь → пиридиновый экстракт. Суммарная концентрация ПМЦ в продуктах экстракции,



рассчитанная по аддитивности, близка к концентрации, найденной в исходном угле. Этим подтверждается, что в структуре исследуемого угля отсутствуют неспаренные электроны, которые существуют благодаря межмолекулярным взаимодействиям. Изменяя межмолекулярное взаимодействие, можно модифицировать свойства углей, в частности, повлиять на их спекаемость. способствует возникновению трёхмерных непластичных веществ [9]. Чтобы воспрепятствовать дестабилизации структуры после нарушения межмолекулярного взаимодействия, в малометаморфизованных углях следует разрушать водородные связи, используя нагревание в восстановительной среде; в высокометаморфизованных — можно ожидать, что вещества, способные разрушать ассоциаты между фрагментами угля, вступают с ними в электроно-донорноакцепторное взаимодействие (ЭДА), а присутствие в добавках доноров водорода должно стабилизировать лабильную систему после нарушения существовавших в ней ассоциатов. Таким образом, исследование межмолекулярного взаимодействия и его влияния на технологические свойства углей позволят получить новые сведения о реакционной способности углей и обосновать подходы к их переработке.

3. Термические исследования углей

Угли Улуг-Хемского бассейна с народнохозяйственной точки зрения являются не только эффективным энергоносителем для топливной энергетики, но и представляют собой ценнее сырьё для коксохимической и химической промышленности. Поэтому изучение их поведения в процессе нагрева представляет практический интерес. Координаты исследуемых угольных проб представлены в таблице 5, а характеристики — в таблице 6.

Таблица 5

Координаты угольных проб

Участок	Привязка места отбора пробы	Индекс пробы	Опробов. мощность пласта, м	Глубина отбора, м
Пласт Чаданский	пр. 12+90, сев. фланг	05-03	8,0-8,5	60-65
	пр. 15+65, сев. фланг	06-03	6,5-7,0	60-65
	пр. 7+00, юж. фланг	07-03	5,0	55
Пласт 2.2-Улуг	пр. 0+30, сев. фланг	08-03	4,5-5,0	43-45
	пр. 40+50, юж. фланг	09-03	6,5	23-25
	пр. 40+70, юж. фланг	10-03	6,5	23-25
	пр. 15+50, центр, часть	11-03	5,5-6,0	45-47

Таблица 6

Характеристика угля

Участок	Место отбора	Индекс пробы	Технический анализ, %				Элементный анализ на органическую массу, %					Марка угля
			W ^a	A ^d	W ^{daf}	S ^d	C	H	N	O	S	
пласт Чаданский	сев. фланг	05-03	0,6	10,8	39,8	0,52	87,22	5,61	1,04	5,53	0,60	Ж
	сев. фланг	06-03	0,4	9,2	40,8	0,21	88,46	5,58	0,99	4,73	0,24	Ж
	юж. фланг	07-03	0,8	5,2	35,2	0,20	87,66	5,20	0,95	5,97	0,22	Ж
пласт 2.2-Улуг	сев. фланг	08-03	1,2	6,4	47,6	0,17	83,9	5,73	1,11	9,09	0,17	Г
	юж. фланг	09-03	1,2	5,9	48,9	0,19	84,00	5,52	1,08	9,19	0,21	Г-ГЖ
	юж. фланг	10-03	1,2	9,0	48,6	0,17	83,63	5,70	1,19	9,29	0,19	Г-ГЖ
	центр. часть	11-03	1,2	6,0	47,6	0,14	83,02	5,97	1,27	9,59	0,15	г

Угли характеризуются достаточной стабильностью по большинству показателей: они низкосольные, малосернистые, характеризуются высоким выходом летучих веществ. Элементный состав органической массы отличается повышенным содержанием углерода и, особенно, водорода по сравнению с подобными углями из других бассейнов.

Опыты проводились на дериватографе MOM-1000 (Венгрия). Динамика термического разложения изучалась в пределах температур: до 420, 520, 600, 700, 800 и 1000 °С при скорости нагрева около 10 град./мин, без выдержки и с выдержкой до 2-х часов при максимальной температуре в условиях собственной газовой среды. Для создания последней уплотнённая проба угля в тигле покрывалась слоем инертного материала (золы от сгорания угля), который уплотнялся до создания верхней защитной корки толщиной 1,5-2,0 мм. Для предотвращения воспламенения пробы и создания условий безвзрывного удаления легкокипящих компонентов угля навеска проб ограничивалась 600 мг (по данным реперных опытов), на дно тигля помещался буфер (прокалённый оксид алюминия, около четверти от навески пробы). Тигель закрывался науглероженной крышкой из пенокорунда, которая предотвращала свободный доступ воздуха из печного пространства и, в то же время, пропускала образующиеся в пробе газообразные продукты термолитиза.

На рис. 1 представлены данные, полученные методом термического анализа для исходных углей.

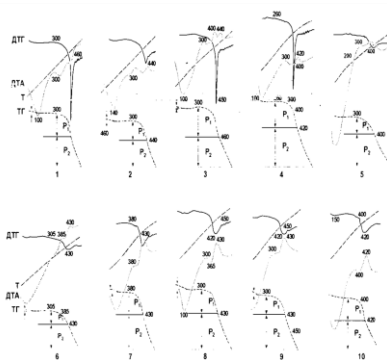


Рис.1. Дериватограммы углей Каа-Хемского и Чаданского месторождений

Общий характер поведения всех исследуемых проб углей при нагреве можно считать идентичным. Характерное интенсивное разложение всех проб начинается при температуре ~300 °С с незначительного окисления материала за счёт поверхностного сорбированного кислорода, содержащегося в пробе. На кривых ТГ это отражается чуть заметным увеличением массы ($\leq 1\%$ от исходной). Далее процесс термолитиза развивается последовательно в режиме возможного образования жидкой и газовых фаз, что отмечается на кривой ДТА эндотермическим эффектом на начальной стадии процесса, при резком изменении скорости процесса в узком интервале температур (до 420-460 °С). На кривой ДТГ это отмечается для проб разреза Чаданский (№ 1-4, см. рис.1) резкими всплесками в виде иглообразного интенсивного пика, а для проб разреза Каа-Хемский и пробы южного фланга разреза Чаданский (№5-10) - слегка размытым чашеобразным провалом. На эндотермический эффект разложения накладывается экзотермический эффект, фиксируемый на кривых ДТА (в интервале температур около 400 °С). Вероятно, он обусловлен теплотой горения выделяющихся из пробы газообразных продуктов [3, 10].

Потеря массы на стадии первичного термического разложения (температура от 300 до 460 °С) составляет от 8 до 17 %. При температуре ~500 °С первичное разложение материала с образованием газообразных продуктов термолитиза более интенсивно протекает в углях Чаданского месторождения (пробы с номерами 05-03 и 06-03), для которых потеря массы находится в пределах 12,5-16,0 %, а потеря массы в углях Каа-Хемского месторождения (пробы с номерами с



08-03 по 11-03) составляет 10,6-13,1 %. При последующем нагревании или выдержке при температурах до 700 °С происходит монотонная убыль массы за счёт «сухого» коксования углей. Независимо от условий опыта и температуры, на кривых ДТГА изменения отмечаются лишь на кривой ТГ, где фиксируется монотонная убыль массы:

- для проб угля Чаданского месторождения при выдержке 2 часа (при 420 °С) убыль массы в сумме варьирует в пределах 28,75-36,9 %, а для проб угля Каа-Хемского месторождения - 40,0-50,6 %;

- при 500-520 °С без выдержки для проб угля Чаданского месторождения (пробы 05-03 и 06-03) убыль массы составляет от 25,2 до 35,0 %; для пробы Чаданского месторождения «юг» (№ 07-03) - 20,5-26,9 % и для проб угля Каа-Хемского месторождения - 28,2-32,9 %;

- при 600 °С потеря массы пробы угля участка Чаданский (№ 06-03) без выдержки составила 38,1 %, а пробы угля Каа-Хемского месторождения (№ 10-03) при выдержке 2 часа 15 мин. - 73,8 %;

- при 700 °С (± 20 °С) потеря массы проб угля без выдержки колебалась в пределах от 32,8 до 46,9% (минимальные значения имела проба №07-03 Чаданского месторождения «юг» — 32,8-35 %; а максимальные — проба № 05-03 — 46,9 % и проба № 11-03 — 45,0 %);

- при выдержке 1 час 55 мин. (при 700 °С) потеря массы пробы № 11-03 составила 65,6 %.

Изучение термоллиза углей Каа-Хемского и Чаданского месторождений в условиях собственной газовой среды показали, что в них происходит первичное разложение с образованием спёков при температурах в пределах 400-460 °С. В большей степени это характерно для проб угля Чаданского месторождения, в меньшей — для проб угля Каа-Хемского месторождения. Образовавшийся спёк при последующем нагревании постепенно разрушается с отгонкой газообразных компонентов, образованием пористого и, в конечном итоге, сыпучего материала [10].

4. Механическая активация углей

Одним из возможных способов модификации углей и повышения эффективности процесса переработки углей является механическая активация. Известно, к примеру, что предварительная механоактивационная обработка бурых углей существенно изменяет их состав и свойства. Процессы механодеструкции органических веществ протекают легко, и для получения существенных изменений его химического строения требуются небольшие затраты механической энергии. После механического диспергирования происходит изменение молекулярно-массового распределения фракций в сторону увеличения низкомолекулярных, появляются новые функциональные группы, повышается растворимость углей в органических и неорганических растворителях. Изменяются и параметры термического разложения углей: снижается температура максимума основного разложения и увеличивается скорость разложения. Закономерности изменения структуры и свойств углей могут быть использованы в ряде процессов переработки твёрдых топлив.

Наиболее полно результаты основополагающих работ по механической активации угля обобщены Т.М. Хренковой [11]. Вследствие наложения механической нагрузки происходит увеличение внешней и внутренней поверхности угля; разрыв химических связей органических веществ угля, изменение молекулярно-массового распределения, образование растворимых продуктов и летучих веществ, а также появление свободных радикалов, интенсивных электрических полей. Основной причиной электризации считается разрушение угольного вещества, сопровождающееся разрывом химических связей и перестройкой структуры молекулы угля. Экспериментально подтверждена возможность изменения реакционной способности угля в процессе термического растворения в результате предварительной механической активации. Степень конверсии активированного угля увеличивается в низкотемпературной области в 2,5-3 раза. Доля асфальтенов в жидких продуктах возрастает в 1,5-2 раза. Изменение реакционной способности органического вещества угля является следствием механохимических процессов,

установлено увеличение содержания в механоактивированном угле фенольных гидроксиллов, спиртовых и алкильных групп и изменение характера замещения связей С-Н ароматических колец [3, 10, 11].

Пробы углей перед проведением опытов ДТГА были подвергнуты механохимической обработке на планетарной мельнице в течение 1 и 30 мин. Механическую активацию угля проводили в планетарной мельнице АГО-2, имеющей 3 барабана вращающихся вокруг центральной оси и одновременно вокруг собственных осей в противоположном направлении. Планетарная мельница представляет собой машину типа барабанных шаровых мельниц, где воздействие гравитационного поля на рабочее тело (мельющие шары) заменено центробежной силой. В качестве воздействующих тел использованы стальные шары диаметром 8 мм; загрузка барабана – реактора соответствовала ударно-стирающему режиму работы, обеспечивая максимальное воздействие мельющих тел на объект исследования. Объем барабана АГО-2 равен ~80 см³, количество воздействующих шаров в барабанах при указанной загрузке составляло 60 штук. При нагреве угольных проб после активирования отмечается изменение термической деструкции угля, что отражается на кривых ДТГА (рис. 2).

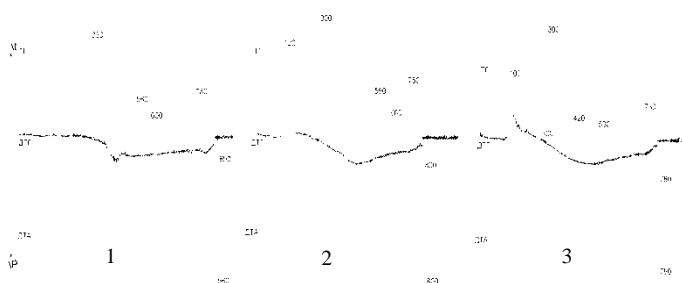


Рис. 2. Дериватограммы угля пласта 2.2-Улуг

1 - исходный уголь, 2 - активированный (планетарная мельница -1 мин), 3 - активированный (-3 мин)

По данным термической деструкции углей после их активации практически на всех кривых ДТА и ДТГ сохраняются лишь реликты эффектов термограмм неактивированных проб углей, хотя кривые ТГ носят сопоставимый характер и величина убыли массы идентична убыли массы неактивированных проб. Кроме характерного снижения величин высокотемпературных эффектов на кривых ДТА и ДТГ, на термограммах активированных проб (в большей степени для 3 минутной, в меньшей степени для 1 минутной активации) более четко проявляется эндозффект на начальном этапе нагрева (при температурах до 200-250 °С). Для этого интервала температур отмечается также некоторое увеличение потери массы (~3,5%). Материал активированных проб углей значительно отличается от исходных после их термографирования. Если материал термографирования исходных углей имеет несколько спекшийся коксообразный продукт, то в материалах активированных проб после термографирования нет спекания, а значительную часть занимает озоленный материал светло-коричневого цвета. Чем выше температура и больше интервал выдержки, тем больше зольность пробы. При нагреве в условиях собственной нейтрально-восстановительной среды при температурах > 350-400 °С угольные образцы подвергаются умеренному спеканию, сопровождающемуся удалением в газовую среду низкокипящих составляющих. При росте температуры материал пробы коксует, становится пористым и при длительном обжиге при повышении температуры до 700 °С представляет собой пористую массу. Потеря массы может достигать ~ 60-70 %. Содержащиеся в составе углей Тувинского месторождения низкоплавкие и легколетучие фракции определяют поведение и свойство материала при его пиролизе. В зависимости от состава в пробе при нагреве возможна последовательность стадий плавления и возгонки легколетучей фракции угля. Это характерно для



проб Чаданского разреза, отвечающих углям марки Ж. Их плавление проходит в интервале от 380...400 до 460...500 °С, а возгонка ("вскипание") в интервале от 540... 560 до 575...600 °С. При пиролизе проб разреза Каа-Хемский, пласт Улуг, относящихся к маркам углей "Г" и "Г-ГЖ", происходит наложение температурных интервалов стадий плавления и возгонки.

Предварительная механическая активация углей изменяет их состав и свойства. При механической активации происходят значительные фазовые преобразования с разложением материала и насыщением за счет сорбции на его активной поверхности кислорода. Предварительная механическая активация углей месторождений Тувы приводит к понижению температуры плавления низкоплавкой фракции угля до температур 300...310°С. Однако, при этом смещаются и температуры начала возгонки ("вскипания") и происходит наложение на расширенную стадию возгонки ("вскипания"). Тем не менее, при этом интервал температур от начала плавления (300...310°С) до начала возгонки (480...555°С) может быть достаточен для проведения операции брикетирования. Это может быть проиллюстрировано на примере пробы разреза Каа-Хемский, пласт Улуг, где при минимально возможном режиме активации (одноминутный режим активирования) могут быть обеспечены условия низкотемпературного (в пределах 300...460°С) получения спекающейся массы и осуществления брикетирования [3, 10].

5. Брикетирование углей

Практические вопросы брикетирования улуг-хемских углей требуют детального рассмотрения динамики термического разложения углей в пределах температур спекания и возгонки их низкокипящих компонентов. При проведении исследования по выявлению характеристических температур спекания и «вскипания» проб углей Чаданского и Каа-Хемского месторождений, получены данные, что пробы угля с северного и южного флангов Чаданского разреза, характеризуются чётким рельефным эндотермическим эффектом плавления низкоплавкой компоненты угля. Температура начала образования жидкой фазы колеблется в пределах 360-400 °С, а окончания - 460-500 °С. При этом масса пробы угля практически не меняется, потеря веса составляет в среднем всего ~1,0 %.

Эндотермический эффект вскипания легколетучих фракций угля на термограммах (ТГ-кривые) продуктов этого месторождения также чётко выражен и определяется температурами начала эффекта 540-560 °С и окончания - 580-600 °С. Начало эффекта сопровождается резким изломом кривой изменения веса. После завершения «вскипания» легкокипящих составляющих процесс газовыделения продолжается практически с постоянной скоростью вплоть до температур 700-1000 °С. Суммарная потеря массы при этом составляет 16,7-17,0 % от исходной. Термограммы проб пласта 2.2—Улуг сходны с термограммами угля пласта Чаданский. Однако здесь наибольшая активность в ходе термолитиза проявляется на стадии «вскипания» легколетучих фракций. Начало вскипания смещается вплотную к температурам окончания плавления низкоплавких составляющих углей. Процесс «вскипания» зачастую носит взрывной характер. Начало и завершение первого эффекта (плавления) происходит в интервалах температур 380-470 °С, 500 °С. Убыль веса при этом составляет в среднем 1,5 %. Начало второго эффекта (кипения) отмечается в пределах 540-570 °С, а завершение эффекта - при 580-600 °С. Между первым и вторым эффектами имеется небольшой, но чёткий дополнительный эффект (при 510-540 °С) - процесс отгонки легкокипящих фракций. На кривой изменения веса (ТТ) он проявляется резким начальным падением веса уже при температурах завершения плавления. Далее монотонное падение веса не прерывается и плавно переходит в стадию отгонки в режиме коксования. Суммарная убыль веса в этих пробах значительно выше, чем в пробах Чаданского разреза и составляет 24,5-33,3 %.

Исследования показали, что угли Каа-Хемского разреза могут быть использованы для получения из них брикетов, а наиболее успешно эта операция может быть осуществлена на углях Чаданского разреза. Для углей пласта 2.2-Улуг температурные режимы брикетирования необходи-

мо ограничить пределами, близкими температурам начала их плавления [3,10]. Закономерности изменения свойств угля могут быть использованы в процессах переработки твердого топлива.

Библиографический список

1. Куликова, М.П., Лебедев, В.И., Каминский, Ю.Д., Котельников В.И. Энергохимическая переработка каменных углей Тувы – основа устойчивого развития Республики// Химия в интересах устойчивого развития,- Новосибирск, 2004.- Т.12.-С.541-554.
2. Куликова, М.П., Соян, М.К., Каминский, Ю.Д. Перспективы развития угольной отрасли Республики Тыва// Новые технологии добычи и переработки природного сырья в условиях экологических ограничений: Материалы Всерос. науч.-техн.конф.- Улан-Удэ, 2002.- С.106-109.
3. Копылов, Н.И., Каминский, Ю.Д., Куликова, М.П. Пиролиз угля Тувинского месторождения// Химическая технология, Т.9, № 4,-2008.- с.168-172.
4. Русьянова, Н.Д., Максимова, Н.Е., Полякова, И.А. и др. Изучение состава и свойств продуктов экстракции и восстановительного алкилирования улуг-хемского угля// ХТТ.-1989.- № 2.- С.32.
5. Максимова, Н.Е., Полякова, И.А., Русьянова, Н.Д. и др. Влияние вещественного состава органической массы улуг-хемского угля на его структурные параметры// Кокс и химия.- 1992.-№ 11.-С.2
6. Гагарина, Л.М., Жданов, В.С., Русьянова, Н.Д. Реакционная способность и структура углей Кузбасса//ХТТ.-1986.-№ 1.- С.1.
7. Русьянова, Н.Д. и др. Изучение состава и структуры экстрактов восстановительного алкилирования жирных углей// ХТТ.-1984.-№ 3.- С.3.
8. Русьянова, Н.Д., Максимова Н.Е., Полякова И.А. Вещественный состав органической массы углей ряда метаморфизма// ХТТ.-1988.-№ 1.-С.33-36.
9. Русьянова, Н.Д., Максимова, Н.Е., Жданов, И.А. и др. Структура и реакционная способность углей// ХТТ.-1991.-№ 3.-С.3-11.

10. Создание технологий и оборудования высокоэффективной экологически безопасной переработки минерального сырья и техногенных отходов (на примере объектов горнопромышленной агломерации Тувы и сопредельных регионов): Сводный отчет по Конкурсному проекту СО РАН № 28.4.8 (2004-2006 гг.) Научн. руководитель к.т.н. Ю.Д.Каминский - Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2006.-116 с.

11. Хренкова, Т.М. Механохимическая активация угля.- М.: Недра, 12993.-176 с.

Библиографический список

1. Kulikova, M.P., Lebedev, V.I., Kaminskiy, Yu.D, Kotelnikov, V.I. Energokhimicheskaya pererabotka kamennykh ugley Tuvy – osnova ustoychivogo razvitiya Respubliki// khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya.- Novosibirsk, 2004.- Т.12.-S.541-554.
2. Kulikova, M.P, Soyana, M.K., Kaminskiy, Yu.D. Perspektivy razvitiya ugolnoy otrasli Respubliki Tyva.// Novye tekhnologii dobychi i pererabotki prirodnogo syrya v usloviyakh ekologicheskikh ogranicheniy: Materialy Vseros. Nauchn-tekhn.konf.- Ulan-Ude, 2002.- S.106-109.
3. Kopylov, N.I., Kaminskiy, Yu.D. Kulikova, M.P. Piroлиз uglya Tuvinskogo mestorozhdeniya// Khimicheskaya tekhnologiya, T.9, № 4,-2008.- S.168-172.
4. Rusanova, N.D., Maksimova, N.E., Polyakova, I.A. Izuchenie sostava i svoystv produktov ekstratsii i vosstanovitel'nogo alkilirovaniya ulug-khemskogo uglya// KHТТ.-1989.- № 2.- S.32.
5. Maksimova, N.E., Polyakova, I.A., Rusanova, N.D. Vliyaniye veschestvennogo sstava organicheskoy massy ulug-khemskogo uglya na ego strukturnye parametry.// Koks i khimiya.- 1992.-№ 11.-S.2 .
6. Gagarinova, L.M., Zhdanov, V.S., Rusanova, N.D. Reaktsionnaya sposobnost i struktura ugley Kuzbassa.// KHТТ.-1986.-№ 1.- S.1.
7. Rusanova, N.D. i dr.Izuchenie sostava i struktury ekstraktov vosstanovitel'nogo alkilirovaniya zhirnykh ugley.// KHТТ.-1984.-№ 3.- S.3.
8. Rusanova, N.D., Maksimova, N.E., Polyakova, I.A. Veschestvennyy sostav organicheskoy massy ugley// KHТТ.-1988.- № 1.-S.33-36.
9. Rusanova, N.D., Maksimova, N.E., Zhdanov, V.S. Struktura i reaktsionnaya sposobnost ugley// KHТТ.-1991.-№ 3.-S.3-11.
10. Sozdaniye tekhnologii i oborudovaniya vysokoeffektivnoy ekologicheskii bezopasnoy pererabotki mineralnogo syrya i tekhnogennykh otkhodov (na primere obektov gornopromyshlennoy aglomeratsii Tuvy i sopredelnykh regionov): svodnyy otkhet po konkursnomu proektu SO RAN № 28.4.8 (2004-2006 g.) Nauchnyy rukovoditel k.t.n. Kaminskiy Yu.D. - Kyzyl: TuvIKOPR SO RAN, 2006.-116 s.
11. Khrenkova,T.M. Mekhanokhimicheskaya aktivatsiya uglya.- М.: Nedra, 12993.-176 s.

Куликова Марина Петровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии Тувинского государственного университета; старший научный сотрудник Тувинского института комплексного освоения природных ресурсов СО РАН, г. Кызыл, E-mail: mpkulikova@mail.ru

Kulikova Marina – Candidate of Chemistry, Assistant Professor of the the Chemistry Department, the Tuvan State University; Senior Research Assistant in the Department of Chemical and Technological Research, Tuvan Institute for Exploration of Natural Resources SB RAS, Kyzyl, E-mail: mpkulikova@mail.ru