

Володимир Білецький,
доктор технічних наук, професор
Донецький національний технічний університет

Тетяна Шендрік,
доктор хімічних наук, професор,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України

Лариса Горобець,
доктор технічних наук, професор
Національний гірничий університет України

Василь Тамко,
кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М.Литвиненка НАН України

Олександр Красілов,
магістр, Донецький національний технічний університет

ВПЛИВ ДИСПЕРГУВАННЯ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ОЛЕКСАНДРІЙСЬКОГО РОДОВИЩА НА РЕЗУЛЬТАТИ ЙОГО ПІРОЛІЗУ

Дослідження стосується проблеми термічної переробки бурого вугілля. На прикладі бурого вугілля Олександрійського родовища України виконано порівняння вібраційного та струминного методів подрібнення вугілля перед його піролізом. Показано, що тонке подрібнення бурого вугілля приводить до змін його функціонально-групового складу, а саме до зменшення вмісту карбоксильних, карбонільних і аліфатичних груп. Ці зміни, в свою чергу, впливають на процес піролізу вугілля, що проявляється в кількісному виході і якісному складі продуктів.

Ключові слова: буре вугілля, підготовка, подрібнення, функційно-груповий склад, метод Товарова, метод ВЕТ, ІЧ-спектроскопія, піроліз.

Исследование касается проблемы переработки бурого угля. На примере бурого угля Александрийского месторождения Украины выполнено сравнение вибрационного и струйного методов измельчения угля перед пиролизом. Показано, что тонкое измельчение бурого угля приводит к изменениям его функционально-группового состава, а именно к уменьшению содержания карбоксильных, карбонильных и алифатических групп, что проявляется в количественном выходе и качественном составе продуктов.

Ключевые слова: бурый уголь, подготовка, измельчение, функционально-групповой состав, метод Товаров, метод ВЕТ, ИЧ-спектроскопия, пиролиз.

Залучення до переробки вугілля з отриманням хімічних речовин, моторного та котельного палива, енергетичного та синтетичного газу, бездимного твердого палива, сорбентів, є важливою і актуальною проблемою. Експерти вважають, що до 2030 року рідке паливо з вугілля може складати до 15-20% у структурі енергоресурсів. Для переробки вугілля використовують різні способи і прийоми, такі як: екстракція, піроліз, газифікація, гідрогенізація та ін.

Механічна обробка вугілля може суттєво впливати на його переробку. Зокрема, механічна дія на вугілля змінює його гранулометричний склад [1], зовнішню і внутрішню питому поверхню та механічну міцність [2]. В роботах [3, 4] з допомогою рентгеноструктурного аналізу показано, що диспергування вугілля приводить до порушення надмолекулярної структури, що проявляється у зменшенні ступеня упорядкування структури. При цьому знижується щільність упаковки, зменшується частка вуглецю, упорядкованого в пакети, змінюються рентгеноструктурні параметри: збільшується міжшарова відстань, зменшується число шарів у пакеті, розмір шару і число ароматичних кілець у шарі. У роботах [5, 6] показано, що при подрібненні вугілля змінюються концентрація парамагнітних центрів (ПМЦ) і форма сигналу ЕПР. Дослідження механоподрібненого вугілля з допомогою ЕПР і ІЧ-спектроскопії підтверджують радикальний характер перетворень в органічній складовій вугілля, як результат його механічної обробки. У

роботі [1] показано, що при механодиспергуванні вугілля змінюється також його функційний склад. Збільшується число фенольних гідроксилів, розриваються слабкі вуглець-кисневі, а також вуглець-вуглецеві зв'язки в аліфатичних структурах. При цьому в газову фазу виділяються продукти деструкції: CO_2 , CO , H_2 , CH_4 .

Таким чином, механічна дія на вугілля повинна впливати і на його переробку в ті чи інші продукти. У роботах [7, 8] показано вплив вібраційного диспергування вугілля на процес його екстракції. Показано, що частка речовин, які екстрагуються із подрібненого вугілля, значно більша ніж із природного вугілля. При цьому змінюється також і якісний склад речовин. В роботах [1, 9] показана позитивна дія механічного диспергування бурого вугілля на вихід гумінових кислот. Показано, що із подрібненої вуглецево-лужної суміші на основі бурого вугілля Олександрійського родовища вихід гумінових кислот збільшується із 62,2 до 85,3%. Механічну обробку вугілля можна також використовувати як підготовчий етап при гідрогенізації [1, 10]. Показано, що інтенсивне подрібнення вугілля із пастоутворювачем підвищує глибину перетворень органічної складової вугілля в рідкі продукти при деструктивній гідрогенізації.

Мета роботи – вивчити можливості різних методів механічного диспергування бурого вугілля Олександрійського родовища та вплив диспергування на його піроліз.

Дослідження проведені на лабораторній базі Донецького національного технічного університету, Національного гірничого університету (м. Дніпропетровськ) та Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії НАН України. Для досліджень використовували вихідне буре вугілля із Морозівського розрізу – із зольністю 9,8% і вологістю 20%. Для порівняння при подрібненні взяте донецьке газове вугілля зольністю 10%, вологістю 15%. Крупність бурого і газового вугілля складала 0-3 мм, що досягалося його попереднім дробленням на лабораторній шоківій дробарці.

Лабораторні та стендові дослідження подрібнення як основного процесу підготовки бурого вугілля до термічної переробки

На першому етапі досліджували подрібнення вихідного вугілля на принципово різних подрібнювачах:

1. Лабораторному вібраційному подрібнювачі типу 75Т-ДРМ Теплогірського заводу вібраційного обладнання. Тривалість механохімічної активації вугілля у подрібнювачі – 3 хв. Частота вібрацій, виміряна строботометром складає $1200 \pm 100 \text{ хв}^{-1}$.

2. Лабораторному струминному млині ЛСМ продуктивністю 0,3...1,0 кг/год, тиск енергоносія складає 0,3...0,6 МПа.

Подрібнене вугілля піддавали ситовому аналізу. Результати досліджень представлені у таблицях 1 та 2.

Таблиця 1. – Ситовий склад вугілля після подрібнення у вібраційному подрібнювачі

Клас крупності, мм	Буре вугілля, вихід, %	Газове вугілля, вихід, %
0,5 – 1	0	0
0,25 – 0,5	0	1,78
0,125 – 0,25	11,51	14,51
0,063 – 0,125	18,97	38,27
0,045 – 0,063	32,64	36,02
– 0,045	36,88	9,37
Разом	100	100

Таким чином, після подрібнення у вібраційному подрібнювачі основна маса вугілля представлена класом крупності $< 0,063$ (69,52%) для бурого і $0,045-0,125$ (74,29%) для газового вугілля.

У табл. 2 представлено ситовий склад вугілля після подрібнення у лабораторному струминному млині.

Таблиця 2. – Ситовий склад вугілля після подрібнення у струминному млині

Клас крупності, мм	Буре вугілля, вихід, %	Газове вугілля, вихід, %
--------------------	------------------------	--------------------------

0,5 – 1	0	0
0,25 – 0,5	0	1,57
0,125 – 0,25	0	2,77
0,063 – 0,125	0,51	38,81
0,045 – 0,063	2,47	31,57
– 0,045	97,02	25,28
Разом	100	100

Після подрібнення у лабораторному струминному млині основна маса вугілля представлена класом крупності -0,045 (97,02%) для бурого і -0,125 (95,66%) для газового вугілля. Таким чином, глибина подрібнення бурого і газового вугілля із застосуванням струминного млина значно більша глибини подрібнення на вібраційному подрібнювачі. Для класу крупності -0,045 мм вихід вугілля, подрібненого у струминному млині, перевищує у 2,5 рази аналогічний вихід вугілля, подрібненого у вібраційному подрібнювачі.

Паралельно з проведенням ситового аналізу вихідного і подрібненого вугілля визначалися його зовнішня і загальна питома поверхні методом Товарова і БЕТ. Одержані дані наведені у табл. 3.

Таблиця 3. – Зовнішня і загальна поверхня вугілля (м²/г)

Матеріал	Зовнішня питома поверхня (за Товаровим)	Загальна питома поверхня (за БЕТ)
Вихідне буре вугілля	0,1	0,3
Буре вугілля подрібнене у струминному млині	1,3	2,5

Порівняно незначна різниця між зовнішньою і внутрішньою питомою поверхнею вугілля, визначеною методами Товарова і БЕТ, може бути пояснена невеликою пористістю подрібненого вугілля. Невелика абсолютна величина загальної поверхні за БЕТ очевидно пояснюється фактором вологості вугілля.

Дослідження піролізу бурого вугілля

Механічну обробку вугілля перед піролізом здійснювали у вібраційному подрібнювачі типу 75Т-ДРМ Теплогірського заводу вібраційного обладнання. Перед завантаженням у подрібнювач вугілля дробили до крупності 0-3 мм на лабораторній шоківій дробарці. Тривалість механохімічної активації вугілля у подрібнювачі – 3 хв. Маса проби – 100 г. Крупність одержуваного подрібненого вугілля – 100 мкм.

Піроліз досліджуваних проб вугілля проводили в автоклаві об'ємом 0,5 л. У автоклав завантажували пробу вугілля в кількості 80 г, з допомогою вакуумного насоса відкачували повітря і нагрівали до 800 °С із швидкістю 10-12 °С/хв. з наступною витримкою при 800 °С 30 хв. Парогазову суміш пропускали через систему холодильників, де її розділяли на рідкі продукти і газ. Після закінчення процесу заміряли об'єм газу, а також кількість рідких і твердих продуктів, які утворилися із проб вугілля при піролізі. Якісний і кількісний склад газової суміші вивчали з допомогою хроматографії. Вплив механічного диспергування бурого вугілля на його хімічний функційний склад вивчали з допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри записані на спектрометрі "Specord-75IR", таблетки, які готували відповідно з методикою [11].

На рис.1 приведені ІЧ-спектри вихідного і подрібнено бурого вугілля. Інтерпретацію ІЧ-спектрів проводили за [12-14]. В ІЧ-спектрах вихідного і подрібненого бурого вугілля можна бачити наступні відмінності. Так, в ІЧ-спектрі вихідного вугілля присутнє дуже інтенсивне, слабоздільне поглинання в області 1750-1600 см⁻¹, яке обумовлене коливаннями карбоксильної групи і коливаннями С=С зв'язку в бензольному кільці. В ІЧ-спектрі подрібненого вугілля поглинання при 1750-1600 см⁻¹ значно звужується і зміщується в область низькохвильових чисел. Це свідчить про те, що при механічній обробці бурого вугілля значна частка карбоксильних груп змінюється при механодеструкції, яка однак не впливає на бензольні кільця (поглинання при 1600 см⁻¹) та хіноїдні групи (поглинання при 1620 см⁻¹). Поряд з цим, в ІЧ-спектрі подрібненого вугілля інтенсивність смуг поглинання при 2915 та 2845 см⁻¹ значно менша, ніж в ІЧ-спектрі вихідного вугілля. Це свідчить про те, що при механічній обробці вугілля відбувається також механодеструкція аліфатичних структур. Значні відмінності в ІЧ-спектрах помічено також в області 800-600 см⁻¹, які характеризують заміщення в бензольному кільці [15].

Таким чином, механічна дія на буре вугілля приводить до значних змін у складі функційних груп вугілля. Такі зміни можуть значно впливати як на піроліз бурого вугілля, так і на кількісний вихід і якісний склад утворюваних при цьому продуктів.

В табл. 4 приведені результати досліджень піролізу зразків із бурого вугілля. Дані табл. 4 показують, що механічне стирання бурого вугілля впливає на його термодеструкцію. При цьому глибина деструкції органічної маси (ОМВ) подрібненого вугілля збільшується, в основному, за рахунок збільшення рідких речовин. Так, вихід рідких продуктів із подрібненого вугілля складає 22,3% від органічної маси вугілля, що на 5,3% (абс.), або на 31% (відн.) більше, чим їх утворюється із вихідного вугілля.

Таблиця 4. Вихід продуктів піролізу дослідних проб бурого вугілля Морозівського розрізу, при 800 °С і часу ізотермічної витримки 30 хв.

Дослідна проба	Вихід продуктів піролізу									
	рідких				газу				твердого залишку	
	%, на суху пробу	%, на ОМВ	кг/т сухої проби	кг/т ОМВ	%, на суху пробу	%, на ОМВ	м ³ /т сухої проби	м ³ /т ОМВ	%, на суху пробу	кг/т сухої проби
Вихідне буре вугілля, після подрібнення на щоківній дробарці	15,6	17,4	156	174	26,9	29,9	220	245	57,3	573
Буре вугілля, після стирання	20,1	22,3	201	223	26,6	29,6	256	285	53,4	533

Кількість ОМВ, яка при піролізі перетворюється на газ, практично однакова як для вихідного, так і для подрібненого вугілля і складає близько 30%. Проте, об'єм газу, який утворюється із подрібненого вугілля, більший, ніж із вихідного. В перерахунку на 1 т органічної маси вугілля, об'єм газової суміші, який може утворитися при піролізі подрібненого вугілля, складає 285 м³, що на 40 м³ або на 16% більше, чим при тих же умовах із вихідного вугілля.

Виходячи з цього можна припустити, що механічна активація бурого вугілля справляє вплив і на якісний склад газової суміші, яка утворюється при його піролізі.

Таблиця 5. Якісний склад газових сумішей піролізу дослідних проб бурого вугілля при 800 °С і $\tau = 30$ хв.)

Дослідна проба	Склад газових сумішей							
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Вихідне буре вугілля після подрібнення на щоківній дробарці	3,7	12,1	44,2	25,0	7,0	-	4,0	4,0
Буре вугілля після стирання	14,2	17,0	30,4	22,5	6,1	3,4	3,1	3,5

В табл. 5 приведені результати досліджень якісного складу газових сумішей, які утворюються при піролізі дослідних проб бурого вугілля. Дані табл.2 показують, що механічне стирання бурого вугілля впливає на якісний склад газу піролізу. Так, в газовій суміші із подрібненого вугілля збільшується кількість водню та монооксиду вуглецю, а кількість діоксиду водню та вуглеводнів зменшується. Поряд з цим, в газовій суміші з'являються ненасичені вуглеводні (C₂H₂).

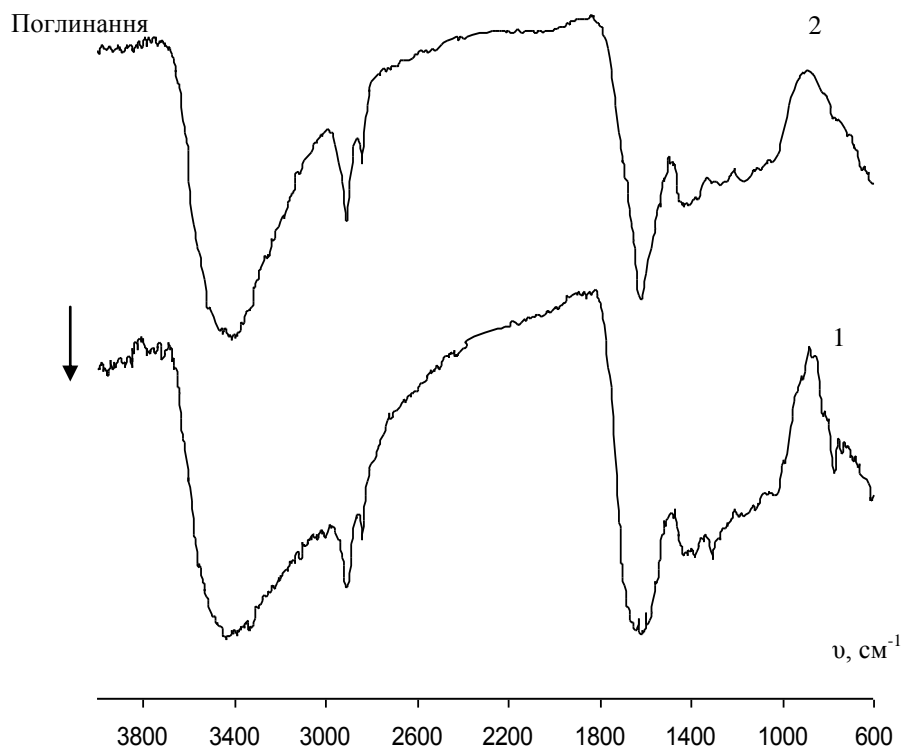


Рис. – ІЧ-спектри проб вихідного та подрібненого вугілля:
1 – вихідне вугілля; 2 – подрібнене вугілля

Висновки

1. Глибина подрібнення бурого і газового вугілля із застосуванням струминного млина значно більша глибини подрібнення на вібраційному подрібнювачі. Після подрібнення у вібраційному подрібнювачі основна маса вугілля представлена класом крупності $-0,063$ (69,52%) для бурого і $0,045-0,125$ (74,29%) для газового вугілля. Після подрібнення у струминному млині основна маса вугілля представлена класом крупності $-0,045$ (97,02%) для бурого і $-0,125$ (95,66%) для газового вугілля. Для класу крупності $-0,045$ мм вихід вугілля, подрібненого у струминному млині, перевищує у 2,5 рази аналогічний вихід вугілля, подрібненого у вібраційному подрібнювачі.

2. Тонке подрібнення бурого вугілля приводить до змін його функціонально-групового складу, а саме до зменшенням вмісту карбоксильних, карбонільних і аліфатичних груп. Ці зміни, в свою чергу, впливають на процес піролізу вугілля, що проявляється в кількісному виході і якісному складі продуктів.

Напрямки подальших досліджень. Необхідно продовжити дослідження для одержання компаративних результатів піролізу бурого вугілля подрібненого різними методами. Крім того, відкритим залишається питання можливої втрати органічної маси у вигляді низькомолекулярних летких сполук при його диспергуванні.

ЛІТЕРАТУРА

1. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – 175 с.
2. Лебедев В.В., Головин Г.С., Чередкова К.И. Изменение пористости углей при вибропомоле // Химия твердого топлива, 1978, 5, 43-44.
3. Кирда В.С., Хренкова Т.М., Кричко И.Б. Влияние тонкого измельчения на строение и свойства углей. // Химия твердого топлива, 1983, 6, 45-52.

4. Лебедев В.В., Кирда В.С., Хренкова Т.М. Исследование изменений тонкой структуры диспергированных углей. // Химия твердого топлива, 1983, 5, 134-139.
5. Саранчук В.И., Рекун В.В., Пашенко Л.В. Изменение свойств углей в процес се підготовки к дроблению. // Химия твердого топлива, 1981, 1, 99-103.
6. Думбай И.Н., Кулебакин В.Г., Гирина Л.В. Влияние механоактивации на экстрагирование гуминовых кислот из бурого угля // Тезисы докл. VIII Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. – Таллин, 1981. – С.177.
7. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Каницкая Л.В. Экстракция механоактивированных углей. // Химия твердого топлива, 1988, 6, 49-54.
8. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Каницкая Л.В. Изучение влияния механоактивации угля в гидродинамическом роторно-пульсационном аппарате на состав экстрактов. // Химия твердого топлива, 1989, 2, 39-47.
9. Гирина Л.В., Думбай И.Н., Дуленко В.И. Интенсификация процесса извлечения гуминовых кислот из бурого угля при экстрагировании. // Химия твердого топлива, 1985, 6, 59-65.
10. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Каницкая Л.В. // Химия твердого топлива, 1989, 4, 85-90.
11. Беллами А. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 184 с.
12. Никаниси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 279 с.
13. Смит А. Прикладная инфракрасная спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
14. Орлов Д.С., Осипова Н.К. Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов. М.: Изд-во МГУ, 1988. – 90 с.
15. Вплив механічного подрібнення бурого вугілля Олександрійського родовища на його піроліз // Василь Тамко, Володимир Білецький, Тетяна Шендрік, Ігор Швець, Олександр Красілов. // Донецький вісник НТШ. Серія „Хімія”. Т. 21. 2009. С. 97-103.