УДК 662.737

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА БУРОГО УГЛЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ СМЕСИ УГОЛЬ-ВОДА

Сурков В.Г.[1], Головко А.К.[1], Сидор А.М.[2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия*
[2]*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

Работа выполнена в рамках программы Сибирского отделения РАН V.36.4.2.

АННОТАЦИЯ

Изучено изменение состава органической части бурого угля при механической обработке смеси уголь-вода в условиях повышенных температур (80 ÷ 200°С). Механообработка проведена на установке АГО-2 в среде аргона. Для поддержания заданной температуры в ходе проведения эксперимента использовался термостат ВТ8-2 (теплоноситель – силоксановое масло). Показано, что присутствие воды существенно интенсифицирует выделение газообразных углеводородов в процессе механообработки угля при температурах 80 – 200°С. Установлено, что в интервале температур механообработки 120 – 200°С протекает процесс конверсии метана. Показано, что механообработка угля в присутствии воды при температурах 160 и 200°С приводит к увеличению выхода битумоида. Механообработка угля в присутствии воды сопровождается значительными превращениями углеводородов, такими как деструкция, окисление и ароматизация.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений создания энергосберегающих технологий глубокой переработки бурых углей является их использование для получения водоугольных, органоводоугольных топливных композиций. Такие топливные композиции получают интенсивным измельчением угля в воде, используя различного типа шаровые мельницы и (или) кавитаторы [1]. При этом происходят превращения органической части угля, глубина и степень таких превращений, в настоящее время, недостаточно изучены.

Известно, что среда измельчения влияет на выход и состав растворимых фракций угля. Измельчение угля в среде растворителя непосредственно в барабанах вибромельницы приводит к повышению выхода экстрагируемых веществ. Например, для газового угля суммарный выход бензольного экстракта возрастает в 7,9 раза, в то время как виброизмельчение этого угля в атмосфере воздуха с последующей экстракцией бензолом даёт увеличение выхода экстракта в 2,4 раза [2].

Известно, что механообработка бурых углей изменяет их растворимость в щелочных реагентах и приводит к увеличению выхода гуминовых кислот [3].

Достаточно высокий выход углеводородных газов происходит при измельчении угля в воде и водных растворах, т.е. в тех случаях, когда свободный водород имеется в избытке.

Можно предположить, что приготовление водоугольных суспензий при повышенных температурах существенно увеличит выход экстрагируемых веществ и изменит состав экстрагируемых фракций.

Целью исследования явилось изучение химических превращений органической части бурого угля в процессе приготовления водоугольных суспензий при температуре до 200°С.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты по механохимической обработке проводились на установке АГО-2. Для получения и поддержания заданной температуры использовался термостат ВТ8-2, в качестве теплоносителя использовалось силоксановое масло марки ПМС-100. В реактор помещалась навеска угля (10 грамм) и заливалось 40 мл. воды. Выбранное соотношение уголь – вода 1:4 позволяло проводить механообработку угля в насыщенных парах воды. Свободное пространство реакторов заполнялось аргоном. Прогрев реакторов до необходимой температуры производился совместно с прогревом теплоносителя и корпуса мельницы. После достижения теплоносителем заданной температуры реактора выдерживались в термостате в течение 15 минут, затем проводили механообработку. Эксперименты выполнялись при частоте вращения реакторов 2220 об/мин (ускорение мелющих шаров 1000 м/с^2), время механообработки 5 минут. В качестве объекта исследований выбран бурый уголь Барандатского месторождения Кузбасского угольного бассейна марки 2Б. Уголь имеет следующие характеристики: A^d - 7.32%, W^d - 4.8%, V^{daf} – 46.2%. Уголь предварительно высушивался до полного удаления влаги, в экспериментах использовалась фракция с размером частиц 0,16-0,25 мм. После механообработки из угля выделялся хлороформенный битумоид, который далее разделялся на асфальтены, смолы и масла. Проводился хроматографический и ИК-спектрометрический анализ полученных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При механохимической обработке смеси угля и воды происходит выделение газообразных продуктов. Хроматографически определяются H_2, O_2, N_2, CO_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8.

На рисунке 1 показана динамика изменения содержания метана и этана в газовой среде реактора с изменением температуры механообработки сухого угля и смеси уголь-вода. Из рисунка 1 видно, что присутствие воды при механообработке угля приводит к увеличению количества метана и этана. Это связано с тем, что в условиях механообработки происходит частичная деструкция воды с образованием водорода и кислорода. Образующийся водород реагирует с углеродом с образованием метана и этана. Однако с ростом температуры количество метана снижается. Это, очевидно, связано с возможностью конверсии метана в парах воды:

$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$

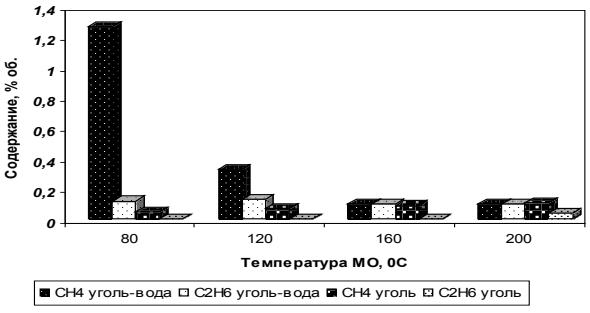

Рис.1 Влияние температуры механообработки на содержание метана и этана в газовой среде реактора

Изменение содержания неуглеводородных газов в зависимости от температуры механообработки приведено на рисунке 2, из которого видно, что наибольшее количество водорода выделяется при температуре механообработки 80°С (84% об.), с ростом температуры механообработки количество образующегося водорода снижается и при 200°С составляет 60 % об. Деструкция воды в условиях механообработки описана в работе [4], где получены сопоставимые результаты. Рост количества образующегося CO_2 с ростом температуры механообработки и практически полное отсутствие кислорода при температурах 160 – 200°С связаны с окислением углерода и окиси углерода атомарным кислородом, образующимся при деструкции воды.

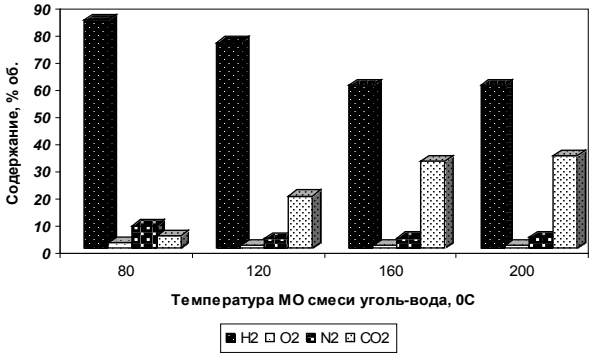

Рис.2 Влияние температуры механообработки на содержание H_2, O_2, N_2, CO_2 в газовой среде реактора

На рисунке 3 показан выход хлорформенного битумоида из сухого угля и смеси уголь-вода в зависимости от температуры механообработки (80 ÷ 200°С). Зависимость выхода хлороформенного битумоида от температуры механоообработки сухого угля и угля в присутствии воды аналогична. При температурах механообработки 80 – 120°С выход битумоида из сухого угля несколько выше, чем из угля с водой, что согласуется с результатами работы [5]. Из рисунка видно, что при увеличении температуры механообработки смеси уголь-вода от 80 до 160°С выход хлороформенного битумоида увеличивается, аналогичная зависимость прослеживается и при механообработке угля. Увеличенный выход битумоида при температурах 160 и 200°С, очевидно, связан с окислением углерода и неорганической части угля, что приводит к образованию более пористой и разрыхленной поверхности частиц угля.

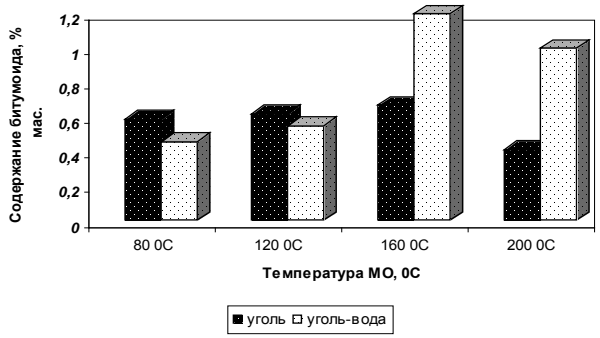

Рис.3 Влияние температуры МО на выход хлороформенного битумоида

На рисунке 4 показан выход масляной фракции из сухого угля и смеси уголь-вода в зависимости от температуры механообработки. При температурах механообработки 80 – 120°С выход масляной фракции для смеси уголь вода значительно выше, чем для сухого угля, а при температурах 160 – 200°С, наоборот, выход масляной фракции из сухого угля выше, чем из смеси угля с водой. С увеличением температуры механообработки смеси уголь-вода от 80 до 160°С количество твердых парафинов в масляной фракции увеличивается с 1,17 до 2,42 % мас., что связано с протеканием реакции удлинения углеводородной цепи по радикальному механизму. При температуре механообработки 200°С содержание твердых парафинов составляет 1,30 % мас., что значительно меньше, чем при температурах 120 и 160°С. Это можно объяснить тем, что при температуре 200°С за счет интенсивного окисления углеводородов свободные радикалы парафиновых молекул конденсируются не с линейными молекулами, а с циклическими фрагментами.

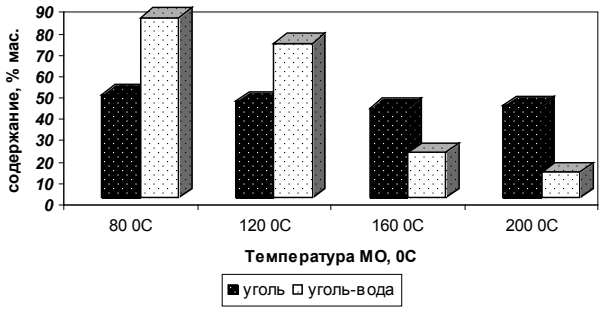

Рис.4 Влияние температуры МО на выход масляной фракции

На рисунке 5 показан выход смол из сухого угля и смеси уголь-вода в зависимости от температуры механообработки. Видно, что выход смол при механообработке сухого угля выше, чем при механообработке смеси угля с водой во всем интервале температур. Выход смол увеличивается с ростом температуры механообработки для смеси угля с водой, что очевидно связано с осмолением углеводородов в присутствии воды.

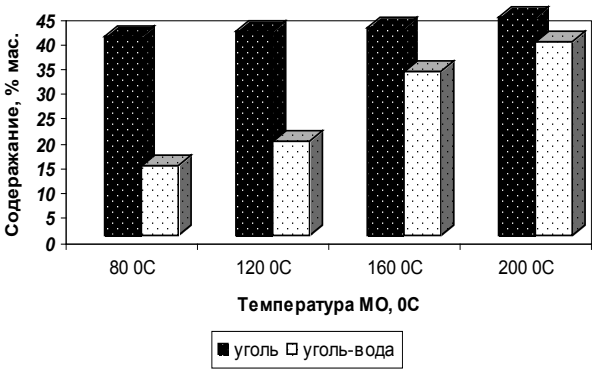

Рис.5 Влияние температуры МО на выход смол

Выход асфальтенов при температурах механообработки 80 – 120°С одинаков как для сухого угля, так и смеси угля с водой (рис.6). Резкое увеличение количества асфальтенов для смеси - уголь вода наблюдается при температурах механообработки 160 и 200°С. Очевидно, при этих температурах происходит интенсивное окисление углеводородов.

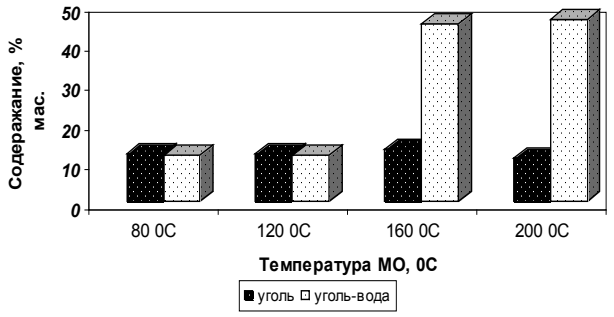

Рис.6 Влияние температуры МО на выход асфальтенов

Для оценки характера превращений смол и асфальтенов в процессе механообработки были сняты ИК-спектры и рассчитаны спектральные коэффициенты, характеризующие степень окисленности и степень ароматичности, по методике, описанной в [6]. Результаты расчетов показывают что, $К_{окисленности}$ (1,82 – 3,4) при всех температурах механообработки для смол и асфальтенов выше, чем у необработанного угля (0,9 – 1,28). $К_{ароматичности}$ для смол при температурах 80 и 120°С находится на уровне необработанного угля (0,65), а при температурах 160 и 200°С увеличивается относительно необработанного угля. $К_{ароматичности}$ асфальтенов возрастает с увеличением температуры механообработки, что свидетельствует о протекании процесса ароматизации углеводородов.

ВЫВОДЫ

Показано, что присутствие воды существенно интенсифицирует выделение газообразных углеводородов в процессе механообработки угля при температурах 80 – 200 °С.

Проведенными исследованиями показано, что механообработка угля в присутствии воды при температурах 160 и 200°С приводит к увеличению выхода битумоида. Механообработка угля в присутствии воды сопровождается значительными превращениями углеводородов, такими как деструкция, окисление и ароматизация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайденварг В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И., Нехороший И.Х. Производство и использование водоугольного топлива. / М.: Недра, 2001. - 176 с.
2. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. / М.: Недра, 1993. – 176 с.
3. Ломовский О.И. Механохимическая экстракция водорастворимых компонентов из растительного липидосодержащего сырья. / О.И. Ломовский, В.Д. Белых //Периодический сборник научных трудов «Обработка дисперсных материалов и сред». – Одесса, НПО «Вотум», 2000. - № 110. – С. 71-75.
4. Калачева Л.П., Корякина В.В., Федорова А.Ф. Получение водорода механоактивацией конденсированной фазы воды. // Нефтегазовое дело, 2009, http://www.ogbus.ru
5. Молчанов В.И., Юсупов Т.С. Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов. / М.: Недра, 1981.- 157с.
6. Калугина Н.П. Инфракрасная спектрометрия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов. / А.:Ылым, 1986. – 156с.