УДК 662.61:662.66

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕЙ И ИХ ГАЗОВЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССАХ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

¹Монгуш Г.Р., ²Самойло А.С.¹ФГБУН «Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов» СО РАН, Кызыл, e-mail: mongush983@mail.ru;²Сибирский федеральный университет, Красноярск

С приближением отопительного сезона в Республике Тыва остро возникает проблема загазованности в городе Кызыле. Учеными было установлено, что основным источником загрязнения являются печи частного сектора, котельные промышленных предприятий, Кызыльская ТЭЦ и автотранспорт. В зависимости от исходного состава каменных углей при сжигании выделяются и выбрасываются в атмосферу различные окислы углерода, азота, серы, а также углеводороды, пары воды и другие вещества. Для решения проблемы нужны более экологически чистые топлива на основе обогащения и переработки угля. В данной работе отражены технические свойства образцов, рассмотрены особенности структуры органической массы угля методом ИК-спектроскопии. Для определения и сравнения реакционной способности выбранных образцов были применены методы термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии, с одновременной регистрацией ИК-спектров газовых продуктов при термоокислительной деструкции тувинских углей и их продуктов обогащения, а также были определены интервалы температур отдельных газов: CO₂, CH₄, NO₂, SO₂ и уксусной кислоты. В результате исследований выявлено, что наиболее реакционными способностями обладает уголь I ГЖ Каа-Хемского месторождения и его легкая фракция. Эти образцы рекомендуется сжигать в печах малыми партиями, чтобы выделяющиеся горючие газовые составляющие успевали сгорать полностью. Для получения экологически чистого топлива рекомендуется для тувинских газово-жирных углей проводить пиролиз или газификацию при температурах 550–600 °С с получением синтез-газа. После обогащения угля из концентратов можно получать активированные сорбенты или компоненты для смесей шихтования при производстве кокса. Из отходов обогащения возможно наладить производство топливных брикетов, с невысоким выходом летучих веществ и вредных выбросов.

Ключевые слова: каменный уголь, Каа-Хемское месторождение, термоокислительная деструкция, загрязнение атмосферного воздуха, термогравиметрия, ИК-спектроскопия, газы

STUDY OF BURNABILITY FOR COALS AND THEIR GAS PRODUCTS DURING THERMO-OXIDATIVE DESTRUCTION PROCESSES

¹Mongush G.R., ²Samoylo A.S.¹Tuvian Institute for Exploration of Natural Resources of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Kyzyl, e-mail: mongush983@mail.ru;²Siberian Federal University, Krasnoyarsk

The air pollution problems of Kyzyl critically arises with the approach of the heating season every year. The researchers established the main sources of the air pollution in Kyzyl are furnaces of the private sector, industrial boiler houses, CHP and motor transport. Various gases are evolved and inject smoke into the atmosphere during combustion depending on coal's original composition: oxides of carbon, nitrogen, sulfur as well as hydrocarbons, water vapour and other substances. The paper considers the technical properties of the samples, the structural features of the coal organic mass by the infrared spectrometry method. The work used thermogravimetry and differential scanning calorimetry, with simultaneous recording infrared spectra of gas products of thermal-oxidative destruction of Tuvian coals for identification and comparison of burnability of the mentioned samples as well as the temperature intervals were fixed for gas liberation such as CO₂, CH₄, NO₂, SO₂ and acetic acid. Study results demonstrate that the IGZh Kaa-Khem coal and its low-density fractions have the highest burnability. It is recommended to use the mentioned coal rank in heat-stoves in small quantities as for gas components can burn out fast enough. It is recommended to carry out pyrolysis or coal gasification processes for GZh rank coals of Tuva at 550-600 °C with resulting gas synthesis for environmentally friendly smokeless fuel. It is possible to produce activated sorbents or components for mixture making of coke production after coal enrichment from concentrates. Enrichment rejects can be used as raw material for fuel briquettes that characterizes as low volatile-matter yield and hazardous pollution emissions.

Keywords: coal, the Kaa-Khem deposit, thermo-oxidative destruction, air pollution, thermogravimetry, IR spectrometry, gases

Каждый год, с приближением отопительного сезона, в Республике Тыва наиболее актуальным вопросом становится снижение выбросов отходящих газов в атмосферу при сжигании каменного угля. Вышло Распоряжение Правительства Ре-

спублики Тыва от 7 июня 2018 г. № 242-р об утверждении Положения о конкурсе по отбору инвестиционных проектов, предлагающих лучшее технологическое решение по уменьшению выбросов загрязнения веществ в атмосферу г. Кызыла.

Наблюдения за состоянием атмосферного состояния проводятся только в г. Кызыле на трех стационарных постах лаборатории по мониторингу загрязнения атмосферного воздуха Тувинского центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения «Среднесибирское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды». Основным источником загрязнения атмосферного воздуха в г. Кызыле являются печи частного сектора, котельные промышленных предприятий, Кызыльская ТЭЦ и автотранспорт [1].

Наиболее распространенные выбросы загрязняющих веществ, отходящих от стационарных источников, по Республике Тыва в 2000–2017 гг. представлены в табл. 1. [2].

В зависимости от исходного состава каменных углей при сгорании выделяются и выбрасываются в атмосферу различные газы: окислы углерода, окислы азота, окислы серы, углеводороды, пары воды и другие вещества. И образуются они по следующим основным реакциям полного сгорания топлива:

На начальных этапах разложения и горения угля выделяются газы, содержащие канцерогенные полициклические ароматические углеводороды. Особенно токсичны трех-, пятиядерные углеводороды: флуорены, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(а)пирен, перилен и др. [4].

В процессе сгорания угля выделяется два этапа:

– при термической деструкции угля выделяются и сгорают летучие вещества, давая длинное пламя и незначительное тепло;

– сгорание коксового остатка, при этом интенсивность и температура воспламенения (*реакционная способность*) зависят от степени метаморфизма угля.

При повышении степени метаморфизма угля увеличивается температура воспламенения и снижается интенсивность горения, при этом возрастает теплота сгорания. Газовые и газовой-жирные угли с высоким выходом летучих веществ и с высокой реакционной способностью быстро воспламеняются и сгорают. Для экономичного горения таких углей рекомендуется сжигать их в печах малыми партиями, чтобы выделяющиеся газы составляющие сгорали полностью [5].

Таблица 1

Выбросы наиболее распространенных загрязняющих атмосферу веществ, отходящих от стационарных источников, по Республике Тыва в 2000–2017 гг. (т)

Годы	Твердые вещества	Газообразные и жидкие вещества	Из них:				
			диоксид серы	оксиды азота (в пересчете на NO ₂)	оксид углерода	углеводороды (без летучих органических соединений)	летучие органические соединения
2000	12485	14556	2855	1205	10458	14	3
2001	11912	14200	2677	1134	10371	15	3
2002	11189	14283	2642	1137	10484	17	3
2003	14809	15077	3054	1294	10709	16	3
2004	12703	12010	2692	1087	8216	12	3
2005	10653	13424	2788	1242	9414	5	4
2006	8225	14957	2640	1156	11089	1	69
2007	7611	13819	2481	1145	10188	1	1
2008	8185	13999	2466	1197	10325	2	3
2009	7801	12493	2605	1167	8626	3	10
2010	9892	12663	2585	1175	8889	–	10
2011	6766	12384	2534	1152	8649	33	11
2012	6951	12611	2722	1081	8717	22	11
2013	6911	11985	2167	1047	8531	22	8
2014	6722	12075	2373	1206	8245	4	10
2015	7235	12472	2258	1149	8806	32	26
2016	5424	14075	2482	1410	9370	32	7
2017	6521	13838	2598	1464	9465	29	8

Добываемый в регионе уголь направляется в топливно-энергетический комплекс и коммунально-бытовой сектор без обогащения. Основным поставщиком является Каа-Хемский разрез, который принадлежит Тувинской горнорудной компании. Для снижения загазованности в г. Кызыле, нужны более экологически чистые топлива. Исследования тувинских углей в области обогащения и применимости в энергетических целях весьма недостаточны и нуждаются в изучении.

Цель данной работы – исследовать реакционную способность при термоокислительной деструкции тувинских каменных углей и их продуктов обогащения, выявить закономерности выхода из них газовых составляющих, а также сделать вывод по их применению в энергетических целях.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали товарные пробы марок углей из месторождений Республики Тыва: 1ГЖ из Каа-Хемского месторождения, 1ГЖ из Чаданского месторождения, Ж из Межегейского месторождения, Ж из Элегестского месторождения, а также продукты расслоения газово-жирного угля из Каа-Хемского разреза, в жидкостях имеющих плотность 1300, 1800 кг/м³ в водном растворе хлорида цинка, полученных в работе [6].

Технические характеристики исходных углей подвергались стандартным методам анализа (табл. 2). Термический анализ проводили на термоанализаторе SDT Q600 в среде воздуха с одновременной регистрацией газовых составляющих продуктов горения образцов в ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380. В ходе анализа регистрировались потери массы образцов в интервалах температур (табл. 3), а также интервалы температур выделения газовых составляющих (табл. 4). На рис. 2 представлен график ТГ и ДСК марки 1ГЖ Каа-Хемского месторождения.

Таблица 2

Характеристика образцов

№ п/п	Наименование	Зольность, A ^d	Влага рабочая, W _t ^r	Аналитическая влага	Выход летучих веществ V ^{daf} , %	Содержание серы, S ^d , %	Низшая теплота сгорания, ккал/кг
				W ^a			
1	1ГЖ (Каа-Хем)	6,8	1,8	1,6	46,6	0,32	7152
2	Ж – (Элегест)	10,2	2	0,8	35,9	0,51	6489
3	1ГЖ (Чадан)	6,9	1,9	0,7	36,4	0,7	7423
4	Ж – (Межегей)	8,7	1,9	0,8	39,2	0,6	5613

Рис. 1. Графики ТГ и ДСК процесса термоокислительной деструкции каменного угля 1ГЖ Каа-Хемского месторождения

ИК-спектры исходных углей регистрировали на спектрометре Tensor 27 фирмы «Bruker» (рис. 2). Для этого образцы разбавлялись с калий бромом (содержание образцов 0,5 %) и прессовались в таблетки при давлении 10 МПа.

Исходные данные (выгруженные из программного обеспечения ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 – OMNIC™) ИК-спектров газовых составляющих были обработаны и совмещены в графиках (помощью инструментов Microsoft Excel) (рис. 3, 4).

Результаты исследования и их обсуждение

Из табл. 2 видно, что угли малозольные (до 10 %), со средним выходом летучих веществ и с высокой теплотворной способностью. Исключение составляет уголь марки 1ГЖ с высоким выходом летучих веществ. Содержание общей серы в углях составляет доли процента (до 0,7 %), следовательно, они являются низкосернистыми.

На полученных дериватограммах образцов (например, рис. 2), было выявлено наличие на кривых дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) эндоэффекты при температуре 90–150 °С, что соответствует температуре выделения гигроскопической влаги угля. При дальнейшем повышении температуры до 660 °С ($T_{\text{сгорания ОМУ конечная}}$) происходит непрерывно с экзотермическим эффектом – разложение и сгорание органической массы угля (ОМУ). Вероятно, что выделение (в виде скачков) в линии ДСК в интервалах 250–350 °С соответствует периоду деструкции и сгоранию алифатических и алициклических фрагментов угля, а интервал 320–440 °С – разрушению ароматических структур [7], при температуре 300 °С углеродная масса незначительно увеличивается за счет спекающихся свойств угля (+m), а интервал 440–660 °С соответствует догоранию ОМУ. В интервале температур 660–800 °С происходит разложение и окисление неорганиче-

ских соединений (силикатов, карбонатов) минеральной части угля [8], после чего формируется зола (остаток).

Из табл. 3 видно, что для всех марок углей можно отметить три стадии разложения и сгорания ОМУ:

– до 160 °С идет десорбция гигроскопической влаги и иммобилизованных углеводородных частиц в порах;

– интервал температур 200–400 °С, характеризуется выделением кислородсодержащих функциональных групп (кислые группы при 200 °С, карбонильные ближе к интервалу температур основного разложения) [8];

– последняя стадия протекает в интервале температур 400–800 °С и идет с интенсивным выделением и сгоранием ОМУ.

Наиболее интенсивный процесс разложения и сгорания угля до 600 °С показал образец марки 1ГЖ (Каа-Хем), что обусловлено увеличением в ОМУ количества алифатических CH_x связей метиленовых групп (2922, 2853, 1445 см^{-1}) и слабых кислородсодержащих функциональных групп (рис. 2).

Угли 2Г (Чадан), Ж (Элегест), Ж (Межегей) догорают равномерно в интервалах 400–600 °С и более до 800 °С. При этом 80 % от массы углеродного материала (1ГЖ) сгорает в интервалах температур 600–800 °С.

Методом ИК-спектрального анализа каменных углей (рис. 2) установлено, что для всех образцов характерны полосы поглощения алифатических CH_x -связей метиленовых (2922–2923, 2853–2854, 1448, 1383 см^{-1}), ароматических CH – (3048–3051, 750–874 см^{-1}) и $\text{C}=\text{C}$ групп (1608–1610 см^{-1}), OH -групп фенолов (3400–3600 см^{-1}), ароматических кислот (1730, 1260 см^{-1}), сложных (1160, 1169, 1168 см^{-1}) и простых (1024–1030 см^{-1}) эфиров. При 468, 541 см^{-1} регистрируются полосы поглощения минеральных частиц угля.

Таблица 3

Результаты термогравиметрического анализа

№ п/п	Образец	Потеря массы m, %, в интервале температур, °С				Остаток, %	Т сгорания ОМУ конечная, °С	+m в интервале 200–400, °С
		До 200	200–400	400–600	600–800			
1	1ГЖ (Каа-Хем)	1,9	5,6	62,5	26	4	660	0,8
2	Углеродный материал (1ГЖ)	2	1,5	6,5	83,4	6,6	800	–
3	1ГЖ (Чадан)	0,9	1,6	45,9	46,6	5	712	0,7
4	Ж (Межегей)	0,6	0	43,2	49,7	6,5	687,5	1,6
5	Ж (Элегест)	3	4,5	37,5	52,3	2,7	766	–
6	1ГЖ-1300	2	4,5	81,5	11,4	0,6	640	0,5
7	1ГЖ-1800	3,2	6,8	78	9,6	2,4	616	–
8	1ГЖ + 1800	3	7	58	3,3	28,7	600	–

Рис. 2. ИК-спектры тувинских каменных углей

Рис. 3. График выделения газов образца ИЖ (Каа-Хем) в зависимости от температуры:
1 – CO_2 ; 2 – др. газы

Рис. 4. График выделения газов образца ИЖ (Каа-Хем) в зависимости от температуры:
1 – CH_4 ; 2 – NO_2 ; 3 – Уксусная кислота; 4 – SO_2

Исключение составляет уголь Ж (Межегей), у которого проявляются полосы поглощения OH (1103 см^{-1}) и третичных OH (3619 см^{-1}) групп фенолов и колебания моно-замещенных ароматических циклов (1024 см^{-1}).

Из рис. 3, 4 видно, что основная часть газовых составляющих – это диоксид углерода, а все остальные газы составляют доли процента, в которых преобладают различные углеводороды (например – CH_4).

Из табл. 4 видно, что выделение газообразных составляющих происходит после 200°C . Газ CO_2 выделяется в ос-

новном в интервале температур от 217°C до конечной температуры сгорания угля и пик приходится на $550\text{--}650^\circ\text{C}$. Газы, содержащие алифатические углеводороды, в основном метан, выделяются в пределах $350\text{--}650^\circ\text{C}$. Алифатические CH_x -связи метиленовых присутствует во всех исходных углях достаточно интенсивно. Уксусная кислота (этановая кислота – химическая формула: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; рациональная формула: CH_3COOH) выделяется в пределах 250 по 480°C , в тех углях, в которых отмечаются интенсивные пики гидроксильной OH групп (рис. 2).

Таблица 4
Интервалы температур выделения газов

№ п/п	Образец	Интервалы температур выделения газов														
		CO ₂			CH ₄			NO ₂			SO ₂			Уксусная кислота		
		T _{нач} , °C	T _{пик} , °C	T _{кон} , °C	T _{нач} , °C	T _{пик} , °C	T _{кон} , °C	T _{нач} , °C	T _{пик} , °C	T _{кон} , °C	T _{нач} , °C	T _{пик} , °C	T _{кон} , °C	T _{нач} , °C	T _{пик} , °C	T _{кон} , °C
1	1ГЖ (Каа-Хем)	217	555	726	346	466	652	381	555	660	384	458	509	249	334-431	485
2	Углеродный материал (1ГЖ)	485	641	788	–	–	–	544	633	777	–	–	–	–	–	–
3	1ГЖ (Чапан)	268	629	726	381	485	614	427	579	703	–	–	–	–	–	–
4	Ж (Межегей)	237	559	715	400	493	602	303	579	707	388	447	505	252	334-435	485
5	Ж (Элегест)	241	691	784	365	493	681	392	563	676	–	–	–	–	–	–
6	1ГЖ-1300	245	571	672	377	470	598	474	559	645	283	338-466	520	272	338-439	497
7	1ГЖ-1800	252	548	641	369	471	563	408	540	617	–	–	–	–	–	–
8	1ГЖ +1800	225	474	625	404	454	536	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Общая сера в углях присутствует в сульфатах (*gипс*), в сульфидах (*пирит*) и в сульфидной форме в ОМУ. При сжигании сера сульфатная переходит в золу, органическая сульфидная сера выделяется в виде SO_2 в пределах температур 380–500 °С, пик отмечается при 460 °С. Оксид азота выделяется при достаточно высоких температурах (более 400 °С) и продолжает проявляться до конечной температуры сгорания угля. При сжигании углеродного материала в основном выделяется диоксид углерода, продукт сгорания коксового остатка. Это нам говорит о том, что при пиролизе или газификации угля можно предварительно выделить все вредные токсичные летучие вещества.

Образец угля 1ГЖ (Каа-Хем) показал высокие реакционные способности, еще более высокую активность в процессе термоокислительной деструкции проявляет легкая фракция этого угля (1ГЖ-1300) (*снижение конечной температуры выгорания и сужение температурного интервала горения*), возможно, это обусловлено изменениями мацерального и минерального состава [9] при расслоении в тяжелых водных средах. Угли 1ГЖ (Чадан), Ж (Межегей), Ж (Элегест), 1ГЖ-1800 относительно менее реакционноспособные. Тяжелая фракция угля 1ГЖ + 1800 показала, что мало выделяет вредные вещества, возможно, в частности азот и сера, при обогащении в основном перешли в концентраты.

Выводы

1. В результате проведенных исследований установлено, что при горении в воздушной среде наиболее высокой реакционной способностью обладают угли 1 ГЖ (Каа-Хем), 1ГЖ-1300, которые рекомендуется сжигать в печах малыми партиями, чтобы выделяющиеся горючие газовые составляющие сгорали полностью. Основная проблема недожога и выделения канцерогенных веществ таких углей в печи: – нехватка кислорода и температуры сжигания.

2. Для получения экологически чистого бездымного топлива рекомендуется прово-

дить пиролиз или газификацию угля марки 1ГЖ Каа-Хемского месторождения, с высоким выходом летучих веществ, при 550–600 °С с получением синтез газа.

3. Рекомендуется проводить обогащение, в частности фракционное разделение газовых и газовой-жирных углей, с получением концентратов для производства высокопористых углеродных сорбентов или для смесей шихтования коксохимического производства. Отходы обогащения могут служить сырьем для экологических топливных брикетов.

Список литературы

1. Тас-оол Л.Х., Хомушку Б.Г., Чупикова С.А., Янчат Н.Н. Геохимические аспекты загрязнения окружающей среды г. Кызыла пылевыми частицами дымовых выбросов // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геохронология. 2016. № 6. С. 531–542.
2. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Республики Тыва в 2017 году». Кызыл: Мин. природ. ресурс. и экологии Республики Тыва, 2018. 126 с.
3. Канторович Б.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива. М.: Издательство Академии наук СССР, 1958. 606 с.
4. Полиароматические углеводороды (ПАУ) [Электронный ресурс]. URL: <http://www.prochrom.ru/ru/view/?id=29&info=clsoed> (дата обращения: 18.11.2018).
5. Котел отопительный твердотопливный длительного горения «Прометей автомат». Сибэнерготерм «Прометей». Новосибирск, 2013 [Электронный ресурс]. URL: <http://net.knigi-x.ru/24raznoe/486857-1-kotel-otopitelnyy-tverdoplivnyy-dlitelnogo-goreniya-prometey-avtomat-rukovodstvo-ekspluatatsii-rossiya-nov.php> (дата обращения: 18.11.2018).
6. Монгуш Г.Р. Исследование технических показателей продуктов фракционного разделения каменного угля Каа-Хемского месторождения // Современные наукоемкие технологии. 2017. № 11. С. 47–52.
7. Гандандорж Ш. Извлечение меди и молибдена сорбентами на основе окисленных углей из хвостов флотации: на примере КОО «Предприятие Эрдэнэт»: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Иркутск, 2013. 18 с.
8. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Федорова Н.И. Влияние различных методов модификации бурого угля на изменение его химического состава и поведение при пиролизе // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2008. № 1. С. 31–34.
9. Юсупов Т.С., Шумская Л.Г., Бурдуков А.П., Логвиненко В.А. Реакционная способность углей различных стадий метаморфизма в процессах термоокислительной деструкции // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. № 4. С. 427–432.