

УДК 543.227+661.183.2

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

З. П. Волицева, С. Л. Глушанков, А. Н. Кетов,
В. В. Печковский и З. А. Шмелева

В современной технике широко распространены процессы, связанные с использованием адсорбентов. Наиболее употребительными являются пористые углеродные материалы — активированные угли (АУ). Сорбционные свойства и область применения определяются их пористой (вторичной) структурой [1]. В то же время пористость, развиваемая в процессе паро-газовой активации, в значительной мере предопределена вторичной структурой угля-сырца [2]. Уголь-сырец (карбонизованный уголь) получают в результате термического разложения ископаемых углей или органических материалов растительного происхождения (древесина, опилки, лигнин) [3]. При изготовлении гранулированных АУ к измельченному (<100 м) углю добавляют перед активацией 30—35% лесохимической смолы. Процесс формирования пористости сырья при термическом разложении такой смеси зависит от многих факторов: содержания летучих веществ в угле и смоле, характера выделяющегося газа, характерных пластических свойств угля, температурного режима карбонизации и т. д. В этих пор не существует метода, который позволил бы заранее предсказать пористость сырья в зависимости от свойств исходного сырья и режима термообработки, что приводит к необходимости подбора оптимальных условий переработки путем изготовления большого количества образцов неактивированных и активированных углей.

Нам представляется, что существенную помощь в процессе оценки пригодности различных видов сырья для производства АУ, а также для определения оптимального режима термообработки может оказать метод комплексного термогравиметрического анализа. Термографический метод исследования с успехом используется для изучения процессов термического разложения твердых топлив [4—6]. В приложении к изучению термического разложения горючих ископаемых этот метод позволяет судить об их физической природе, степени метаморфизма, температурном интервале пластического разложения и температуре затвердевания (спекания). Кривые изменения веса дают представление об интервалах температур выделения газа и динамике его.

Целью настоящего исследования является выяснение возможности использования различных ископаемых углей Кузбасса в качестве исходного сырья для производства АУ, а также уточнение с помощью термографии влияния температурного режима карбонизации на развитие пористости карбонизованных гранул.

Термографические исследования проводились на пирометре Курнакова (ПК-55). Скорость нагрева печи 10°/мин., эталон — окись алюминия. Для предотвращения выделения углерода кислородом воздуха исследуемые образцы помещались в инертную атмосферу. Метод анализа описан ранее [7].

В качестве исходного сырья использовались товарные пробы каменных углей трех шахт Кузбасса: 1) шахты Коксовой, пласт Мощный, треста Прокопьевскуголь; 2) Краснобродского разреза (открытые разработки) пласт Горелый, треста Беловуголь; 3) шахты 4/6 треста Киселевскуголь. В качестве связующего применялась кондиционная лесохимическая смола. В последующем изложении перечисленные выше образцы каменных углей будут именоваться: 1) уголь шахты Коксовой, 2) краснобродский каменный уголь, 3) киселевский каменный уголь.

Результаты технического анализа каменноугольной пыли и лесохимической смолы, используемой в качестве связующего, приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Технический анализ каменноугольной пыли

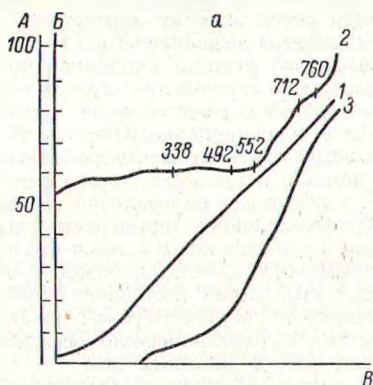
| Каменный уголь | Марка угля | Содержание (%) | | | Тонина помолка — остаток на сите 0.085 (%) |
|-----------------------|------------|----------------|------|-----|--|
| | | W | V | Ac | |
| Шахта Коксовая . . . | СС | 0.85 | 14.3 | 3.0 | 1.0 |
| Краснобродский . . . | Т | 3.0 | 10.6 | 5.0 | 1.0 |
| Киселевский | СС | 0.7 | 16.0 | 6.8 | 0.7 |

На основании данных технического анализа сырья трудно судить о пригодности или непригодности его для производства АУ и тем более невозможно определить режим термической обработки, обеспечивающий определенные свойства карбонизованных гранул. Термограммы исходных углей и лесохимической смолы и синхронные им кривые изменения веса представлены на рис. 1, 2.

Таблица 2
Фракционный состав смолы

| Температура разгонки (°C) | | Содержание (%) | | | |
|---------------------------|---------------|----------------|--------------|---------------|------|
| начало кипения | конец кипения | воды | легких масел | тяжелых масел | пена |
| 102 | 255 | 4 | 14 | 25 | 53 |

Пыль каменного угля шахты Коксовой (рис. 1, а) характеризуется отсутствием влаги в ней. Выделение летучих веществ наблюдается при температурах выше 350°. Термические эффекты при температурах 492 и 552° вызваны процессами выделения газа и частичным размягчением угля. Остаток пыли после анализа — слабоспекшийся, рис. 1, б приведена термограмма краснобродского каменного угля.



Эндотермический эффект при 150° объясняется удалением гигроскопической влаги. Термические эффекты при 345, 475 и 552° связаны с удалением летучих веществ и частичным размягчением угля. Основная масса летучих веществ удалена при температуре 500—600°. На кривой нагревания киселевского угля (рис. 1, в) также зафиксирован ряд эффектов, обусловленных удалением влаги (126°), изменением интенсивности выделения газа и частичным пластифицированием угля. Заметное выделение газа обнаруживается при температуре 400°. Общее количество летучих веществ, выделяющихся при нагреве угля до 700° значительно меньше, чем у рассмотренных выше углей.

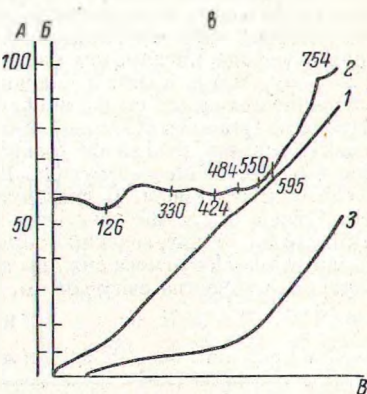
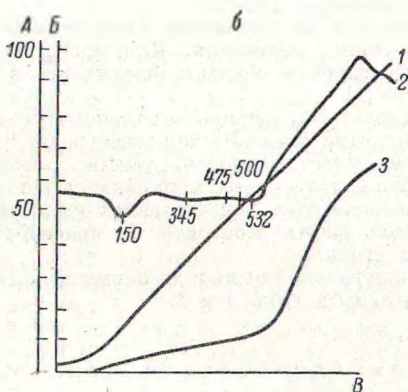


Рис. 1. Термограммы каменноугольной пыли шахты Коксовая (а), краснобродской (б), киселевской (в).

А — уменьшение веса исследуемого продукта (%), Б — температура (°C), В — время (мин.).
Запись температур: 1 — простая; 2 — дифференциальная; 3 — потери веса; то же для рис. 2 и 3.

Кривые нагревания и синхронная им кривая изменения веса для лесохимической смолы (навеска состояла из 30% смолы и 70% шамота) представлены на рис. 2. Низкотемпературные эффекты до 150° вызваны удалением влаги и легколетучих фракций смолы. Процесс затвердевания массы регистрируется на термограмме небольшим эндотермическим эффектом при 173—190°. Переход вещества смолы в пластическое состояние начинается при 250°. По мере удаления летучих и смолистых веществ происходит постепенно затвердевание оставшихся продуктов (319° и выше).

Из каменноугольной пыли и лесохимической смолы в лабораторном смесителе «миллаксер» (объем 10 л) готовилась гомогенизированная паста, в состав которой входило

Таблица 3
Характеристика карбонизованных гранул

| Исходный уголь | Температура карбонизации (°C) | Выход (вес. %) | Характеристика карбонизованных гранул | | | | |
|----------------------|-------------------------------|----------------|--|------------------------------------|---------------|--------|--------|
| | | | гравиметрический удельный вес (г/см ³) | влажностность (см ³ /г) | прочность (%) | vГ (%) | Ac (%) |
| Шахты Коксовой . . . | 350 | 78.1 | 0.692 | 0.260 | 99.0 | 18.5 | 6.8 |
| | 450 | 75.0 | 0.665 | 0.273 | 98.0 | 15.6 | 7.2 |
| | 600 | 71.2 | 0.661 | 0.299 | 97.0 | 11.4 | 7.8 |
| Киселевский . . . | 350 | 80.1 | 0.700 | 0.244 | 98.0 | 17.6 | 5.3 |
| | 450 | 75.0 | 0.660 | 0.290 | 98.0 | 13.5 | 6.0 |
| | 600 | 67.3 | 0.634 | 0.374 | 97.0 | 10.5 | 6.8 |
| Павловский | 350 | 79.3 | 0.680 | 0.226 | 99.0 | 18.7 | 5.8 |
| | 450 | 73.3 | 0.671 | 0.242 | 97.0 | 15.3 | 6.4 |
| | 600 | 69.4 | 0.664 | 0.305 | 96.0 | 11.2 | 7.0 |

60% угля, 31—32% смолы и 2—4% воды. После грануляции через цилиндрические фильеры с диаметром отверстия 1.8 мм при отбойном давлении 140—160 ат «сырые» гранулы подвергались карбонизации во вращающейся печи с электрообогревом. Приводится ее характеристика: внутренний диаметр реторты 67 мм, длина 1000 мм, скорость вращения 1.4 об./мин., коэффициент заполнения 20%, продолжительность пребывания угля в зоне заданных температур 35—40 минут. Для выяснения влияния температуры термического разложения на свойства угля-сырца карбонизация проводилась для всех образцов углей при температурах 350—450 и 600°. В табл. 3 приведенная характеристика карбонизованных гранул. Гравиметрический удельный вес, влагоемкость и прочность определялись по ГОСу 8703—63 на АУ, летучие — по ГОСу 6382—52.

Как следует из приведенных данных, температурный режим карбонизации существенно отражается на свойствах угля-сырца. Повышение температуры карбонизации от 350 до 600° влечет за собой некоторое уменьшение выхода угля-сырца и увеличение его суммарной пористости и снижению механической прочности, однако эти изменения зависят от свойств исходных материалов. Наиболее чувствительным к изменению температуры карбонизации оказался краснопродский уголь, его влагоемкость при повышении температуры термического разложения от 350 до 600° увеличилась в 1.5 раза. В меньшей степени на повышение температуры карбонизации реагируют гранулы, полученные из каменного угля шахты Коксовой и киселевского каменного угля. Причины этих изменений могут быть установлены с помощью термографического анализа «сырых» гранул.

На рис. 3 представлены кривые нагревания «сырых» гранул, изготовленных в одинаковых условиях из исследованных образцов ископаемых углей. Характерным для этих термограмм является наличие большого эндотермического эффекта при 320—350°. Он обусловлен переходом вещества угля в пластическое состояние и интенсивным выделением газа.

Выделение летучих веществ из материала, находящегося в состоянии расплава, приводит к развитию пористости. Пористость образуется, очевидно, при выходе газообразных продуктов в момент затвердевания расплава. Чем больше количество газообразных продуктов разложения выделяется из угля в момент его затвердевания (схватывания), тем большая пористость образуется в угле-сырце.

Из термограмм гранул, полученных из угля шахты Коксовой и киселевского угля, видно, что интервал температур, в котором наблюдается размягчение углистой массы, больше, чем у краснопродского угля. На термограмме киселевского угля зарегистрировано два эндотермических эффекта при температурах 425 и 531°. Для угля шахты Коксовой также зафиксировано два термических эффекта при температурах 475 и 530°, что связано с размягчением смоляного пека и угля. Наличие двух эффектов приводит к сохранению пластического состояния при более высоких температурах, чем и можно объяснить незначительные изменения пористости карбонизованных гранул, полученных из этих образцов углей при температуре карбонизации 600°.

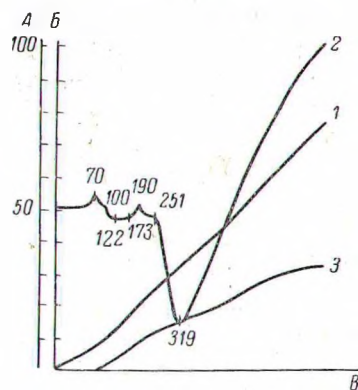


Рис. 2. Термограмма лесохимической смолы.

Размягчение гранул, полученных из краснобродского угля, начинается при температуре 300° и достигает максимума при температуре 400°. В данном случае, вероятно, температура размягчения пека совпадает с температурой пластификации угля, что свидетельствует о наличии одного термического эффекта в интервале температур 300–450°.

Отсюда следует, что затвердевание углистой массы происходит при более низкой температуре, чем в двух предыдущих случаях. Увеличение суммарной пористости карбонизованных при 600° гранул, полученных из краснобродского угля, можно объяснить тем, что значительное количество газообразных веществ выделяется из углистой массы в момент ее затвердевания.

Проведенная работа указывает на перспективность применения термографического метода исследования в технологии производства активных углей. С помощью термографического анализа можно более сознательно подходить к выбору температурных условий термообработки в зависимости от требований, на-

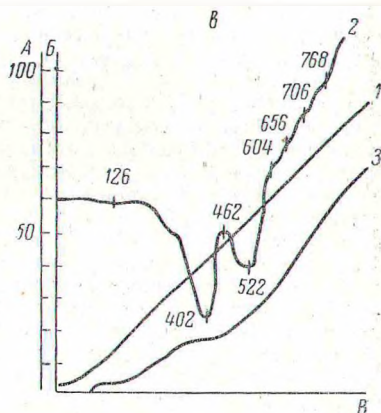
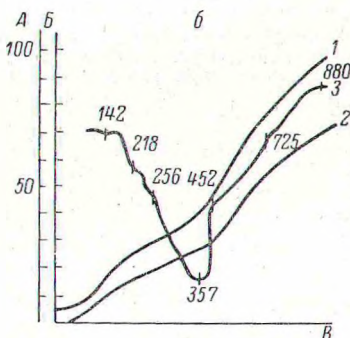
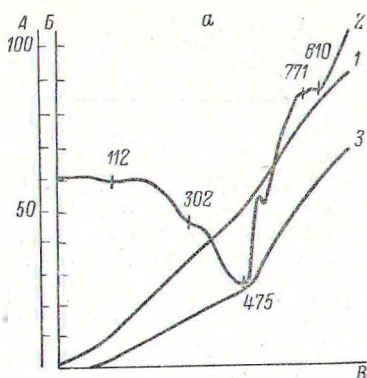


Рис. 3. Термограммы сырых гранул из лесохимической смолы и каменноугольной пыли шахты Коксовая (а), краснобродской (б), киселевской (в).

которые предъявляются к углю-сырцу. Открывается возможность для уточнения соотношения смола : угольная пыль, изучения кинетики выделения газа и ее влияния как на суммарную пористость, так и на характер карбонизованных гранул.

На основании настоящего исследования для использования в производственных условиях был рекомендован каменный уголь шахты 4/6 треста Киселевскуголь как менее чувствительный к высокотемпературной карбонизации.

Л и т е р а т у р а

- [1] М. М. Д у б и н и н. Юбилейный сборник. Изд. АН СССР, т. 1, 562 (1947). — [2] М. М. Д у б и н и н. Физико-химические основы сорбционной техники. Госхимиздат, М. (1935). — [3] Т. Г. П л а ч е н о в. Технология сорбентов. Л., ч. I (1941). — [4] Труды первого совещания по термографии. Изд. АН СССР, М.—Л. (1955). — [5] А. И. Х р и с а н ф о в а, Г. Н. С о б о л е в а, Б. В. С е м е н д е е в, Хим. и технолог. гонл. и масел, 4, 33 (1960). — [6] В. В. П е ч к о в с к и й, А. Н. К о т о в, Сб. тр. Пермского политехн. инст., 10, 65 (1961). — [7] В. В. П е ч к о в с к и й, А. Н. К о т о в, Уч. зап. Пермского гос. универс. XVII, 1, 15 (1960).

Поступило в Редакцию
23 мая 1963 г.