

БЕРТИНИРОВАНИЕ БУРЫХ УГЛЕЙ ИТАТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

К. К. СТРАМКОВСКАЯ, Я. А. БЕЛИХМАЕР

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Начальная стадия оказывает значительное влияние на весь дальнейший ход процесса термического разложения твердого топлива. В связи с этим изучение начальной стадии разложения представляет особый теоретический интерес для понимания первичных процессов термической деструкции топлива, а также процессов образования продуктов, получаемых в последующих стадиях пиролиза. Вместе с тем рассмотрение этого процесса имеет и большое практическое значение. Так, в литературе встречается много работ, в которых показано положительное влияние термической подготовки (бертинирирования) угольных шихт на выход и качество кокса [1, 2, 3]. Предварительная термическая обработка при 200°C позволяет повысить производительность коксовых печей на 40%, сократить период коксования на 4 часа [4]. Организация процесса термической переработки топлива в энерготехнических схемах по стадиям может служить одним из путей его управления [5].

Однако изучена начальная стадия термического разложения топлива далеко не полно. Наиболее исследован процесс бертинирирования горфа в условиях скоростного нагрева [6, 7]. Имеется несколько работ по термической подготовке бурых углей [8, 9]. Мало изучены в этом направлении бурые угли Итатского месторождения, которые при их комплексном использовании могут служить источником ценного химического сырья.

Целью данной работы являлось изучение процесса бертинирирования Итатского бурого угля, характеристика которого приведена в табл. 1 и 2. Нами дана также дериватографическая оценка данных углей, так как этот метод позволяет изучать динамику процесса термической деструкции топлива. Принцип дериватографии заключается в одновременной регистрации в ходе нагревания интегральной кривой изменения веса образца ТГ, скорости изменения веса, ДТГ, теплофизических свойств (тепловых эффектов) ДТА.

Опыты проводились на дериватографе системы Ф. Паулик, Я. Паулик, Л. Эрдей [10]. Скорость нагрева образца 5 град/мин., в качестве инертного образца использовалась окись алюминия. Для создания инертной среды в электропечь непрерывно подавался, очищенный на медных стружках при 500°C, азот.

На рис. 1 приведена дериватограмма исходного угля. Из хода кривой ДТГ видно, что Итатскому бурому углю свойственны два ярко выраженных максимума при температурах 180 и 470°C. Максимум на ДТГ и отрицательный тепловой эффект на ДТА при 180°C означают

Таблица 1

Технический анализ			Элементарный анализ				
W ^a	A ^c	V ^r	C ^r	H ^r	S ^r	N ^r	O ^r
7,00	6,73	44,92	72,57	5,24	0,17	0,81	21,26

Таблица 2

Выходы продуктов полукоксования (в % на сухое вещество угля)

Полу-кокк	Смола	Пирогенетическая вода	Газ	Газ н.м ³ /т	Состав газа, % объемные						
					CO ₂	CO	C _m H _n	CH ₄	H ₂	N ₂	C ₂ H ₄
62,40	5,85	11,00	20,75	211,5	49,9	15,8	2,7	17,2	8,3	4,3	1,6

удаление гигроскопической и коллоидносвязанной влаги. По кривой ДТГ видно, что летучие продукты термического разложения начинают выделяться из данного угля при температуре 300°C, а максимальная

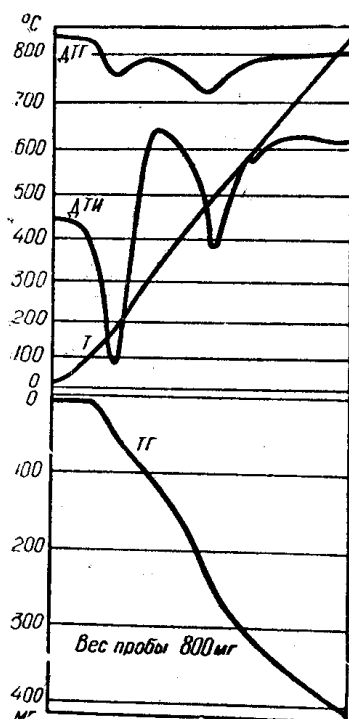


Рис. 1. Дериватограмма исходного угля.

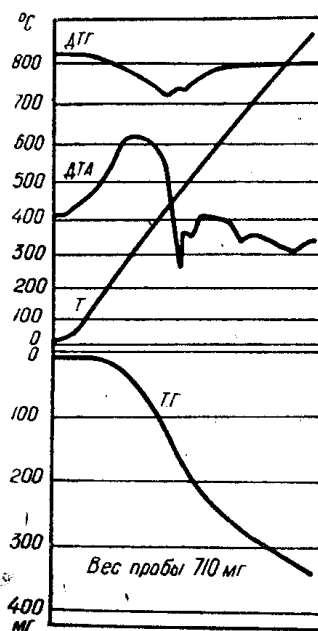


Рис. 2. Дериватограмма угля, бертинированного при 200°C.

скорость их выделения наблюдается при 470°C. Затем скорость выделения летучих продуктов снижается и, начиная с температуры 650°C, остается практически постоянной.

Эндотермический эффект максимума скорости выделения летучих продуктов на ДТА сдвинут по времени относительно максимума на ДТГ и проявляется при температуре 500°C. Экзотермический эффект наблюдается при 340°C. Начиная с 550°C, процесс разложения угля протекает с выделением тепла, имея небольшой отрицательный тепловой эффект при 600°C. Полученные данные дериватографического исследования исходного угля показали, что бертинирование следует проводить при температурах не выше 300°C.

Т а б л и ц а 3

Выходы продуктов бертинирования (в % на сухое вещество угля)

Продукт	Температура бертинирования, °С			
	105	200	250	300
Твердый остаток	100	98,45	95,06	92,37
Газ	—	1,40	3,07	4,78
Пирогенетическая вода	—	0,15	1,87	2,85

Методика бертинирования угля сводилась к следующему. Кварцевый реактор с навеской угля 15 г помещался в трубчатую печь. Скорость подъема температуры поддерживалась строго 5°/мин с помощью программного регулятора. По достижении заданной температуры навеска выдерживалась в изотермических условиях 30 минут. Выделяющаяся в процессе разложения вода улавливалась холодильником, а газообразные продукты отбирались в газометр. Анализ газа проводился на ВТИ-2 и хроматографе ХТ-2М. Бертинирование осуществлялось при температурах 200, 250, 300°C.

Результаты опытов представлены в табл. 3, из которой видно, что с ростом температуры уменьшается выход твердого остатка и увеличивается выход пирогенетической воды, газа. Газ бертинирования при 200°C состоит на 92,5% из CO₂ и 7,2% из СО. С повышением температуры процесса содержание горючих компонентов в газе увеличивается и уменьшается содержание СО₂. При 300°C в летучие продукты переходит 7,43% сухой массы топлива, из них 3,9% в СО₂ и 0,8% в СО.

Твердый остаток после термической обработки при указанных температурах подвергался дериватографическому анализу. Дериватограммы бертинированного угля показывают, что на кривых ДТА (рис. 2, 3, 4) исчезает эндотермический эффект, что в свою очередь свидетельствует о полном выделении влаги при нагреве до 200°C.

Как у исходного, так и у термически обработанного угля максимум скорости выделения летучих продуктов находится при температуре 470°C. Твердый остаток имеет, очевидно, сильно развитую поверхность. Об этом свидетельствует появление на ДТГ (рис. 3, 4) небольшого максимума (увеличение веса), что связано с сорбцией азота из системы. Бертинированный уголь является очень реакционноспособным. Так, при кратковременном контакте с воздухом он сорбирует кислород, который приводит при вторичном нагреве к наличию процессов с положительным тепловым эффектом. В опытах с загрузкой образца в токе азота подобные тепловые эффекты отсутствуют (рис. 4, кривая ДТА-а). Эти

данные показывают, что на дальнейший ход пиролиза будет оказывать влияние не только температура термической обработки, но и условия, в которых она будет проводиться. Контакт бертинированного остатка

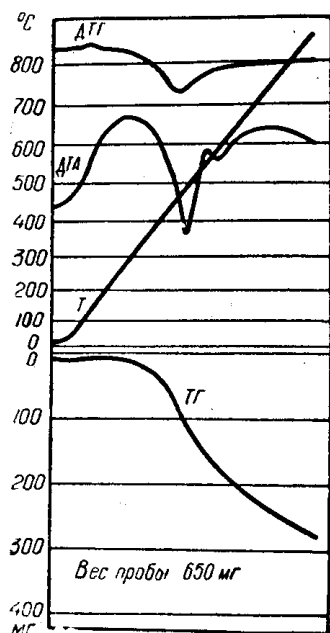


Рис. 3. Дериватограмма угля, бертинированного при 250°C.

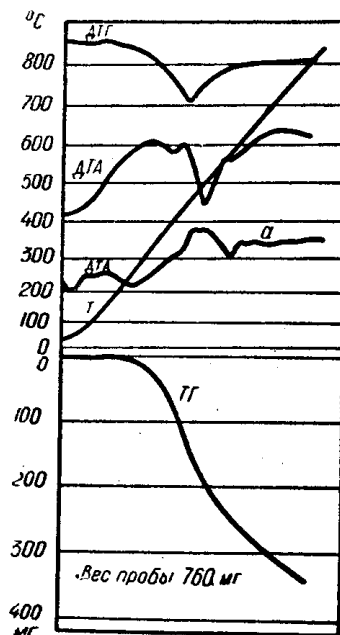


Рис. 4. Дериватограмма угля, бертинированного при 300°C. а) при загрузке образца в токе азота.

с воздухом, по-видимому, будет оказывать существенное влияние на качество последующих продуктов пиролиза.

Таблица 4

Состав газа бертинирования

Т°С	л/кг ух. угля	% оъемн.				γ кг/м ³ (расчет- ное)
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	
200	7,2	92,5	7,2	—	0,3	1,918
250	16,1	91,1	8,1	0,1	0,7	1,905
300	25,8	81,3	17,6	0,2	0,9	1,892

Выводы

1. Проведено бертинирование Итатского бурого угля при медленном нагреве в температурном интервале 200—300°C, определены выходы продуктов и дан анализ газа.

2. Выполнен дериватографический анализ исходного угля и твердых остатков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Житов, Г. Н. Макаров. Исследование влияния предварительно нагретой угольной шихты на загрузку. Кокс и химия, № 12, 3, 1961.
2. Г. Н. Макаров, А. М. Загорец, В. Н. Кудряшов и др. Коксование в кольцевой печи предварительно нагретой угольной шихты. Кокс и химия, № 4, 30, 1965.
3. Э. П. Старке, Д. М. Лисин. О причинах положительного действия термической подготовки углей на качество кокса. Труды ХМИ СО АН СССР, вып. 16, 53, 1961.
4. Н. С. Грязнов, И. М. Лазовский, М. Г. Фельдбрин. Подготовка углей для коксования путем предварительного нагрева и рационального измельчения. Кокс и химия, № 11, 10, 1962.
5. Е. А. Шапатина, В. В. Калюжный, З. Ф. Чуханов. Скорость процесса выделения летучих веществ при термическом разложении органической массы топлива. ДАН СССР, 22, № 5, 869, 1950.
6. Л. П. Малашенко, Е. А. Шапатина, Н. Д. Эдемская, М. А. Орлова. О бертинировании торфа в условиях высокоскоростного нагрева. Труды ИГИ, т. 17, 21, 1962.
7. М. Я. Далбинь, В. Я. Баярс. Опыты по изучению процесса высокоскоростного бертинирования торфа газовым теплоносителем. Труды ин-та химии АН Латв. ССР, т. 2, 122, 1958.
8. В. В. Калюжный. Высокоскоростное бертинирование твердых топлив. Сб. Энерготехнологическое использование топлива, вып. I, 68, 1960.
9. Е. И. Казаков, А. А. Тяжелова, Л. П. Малашенко. Химическая переработка топлива. Изд-во АН СССР, 98, 1957.
10. Ф. Паулик, Я. Паулик, Л. Эрдей. Новый комплексный термоаналитический метод — дериватография. Изд-во «ПРЕСТО», Будапешт, 1956.