

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ УГЛЕЙ И
УГОЛЬНЫХ ШИХТ НА КАЧЕСТВО КОКСА.
Сообщение 2. Теоретическая часть**

**IMPACT OF DIFFERENT WAYS OF THERMAL
COALS AND COAL CHARGES PREPARATION ON
THE QUALITY OF COKE.
Report 2. Theoretical part**

© 2013 Старовойт А.Г., д.т.н.,
Малый Е.И., к.т.н.,
Чемеринский М.С. (НМетАУ)

**Starovoyt A.G. Doctor of Technical Sciences,
Mal E.Iy, PhD in Technical Sciences,
Chemerinskiy M.S.
(National Metallurgical Academy of Ukraine)**

В статье приведены теоретические основы нагрева каменного угля в микроволновом поле, а так же механизм термической подготовки слабоспекающегося газового концентрата с использованием в качестве теплоносителя высокочастотной электромагнитной энергии.

There are the theoretical foundations of heating coal in a microwave field and the mechanism of thermal preparation of low-caking gas coal using high-frequency electromagnetic energy as a coolant in the article.

Ключевые слова: витрен, макромолекула, химическая связь, поляризация, механизм нагрева, гидрогенизация.

Keywords: vitrain, macromolecule, chemical bond, polarization, heating mechanism, hydrogenation.

Современные представления о схеме строения веществ углей различны, однако одной из основополагающих принято считать схему строения среднестатистической макромолекулы витрена, как основного микрокомпонента малометаморфизованного каменного угля [1], предложенную В.Фуксом и Д.ван-Кревеленом. Структура макромолекулы позволяет рассматривать ее как конденсированную ароматическую систему, т.е. ядро, окруженное молекулами, связанными с ним химическими связями [2].

Конденсированное ароматическое ядро является термически устойчивым вследствие наличия в нем прочных химических связей $C_{ар}-C_{ар}$ (энергия разрыва связи 836,0 кДж/моль). Термически устойчивы также связи $C_{ар}-H$ (энергия разрыва связи 425,7 кДж/моль). Следовательно, связи углерода в ароматическом ядре, а так же с находящимися на периферии атомами водорода весьма прочны и являются основой наиболее устойчивых фрагментов макромолекулы [3].

Присутствующие в макромолекуле эфирные кислород- и серосодержащие связи мостикового типа $C-O-C$ и $C-S-C$ (энергия разрыва связей соответственно 358,3 и 272,4 кДж/моль) менее прочны и распад макромолекулы на звенья будет происходить именно по этим связям [3]. Т.е., всякого рода термическое воздействие или химические превращения органических веществ витрена малометаморфизованных углей будут протекать с отщеплением боковых цепей (водородо- и кислородосодержащих) по местам их связей с ядром (рис. 1), распадом макромолекул на звенья по эфирным связям и дальнейшим взаимодействием между всеми образовавшимися при этом радикалами и ядерной частью.

Так как в работе [4] рассматривается термическая подготовка малометаморфизованного слабоспекающегося угля с использованием в качестве теплоносителя высокочастотной электромагнитной энергии, то представляется интересным рассмотреть, как будет происходить ее преобразование в тепло.

Нагрев угля, как и диэлектрических материалов, с помощью электромагнитного поля высокой частоты основан на явлении поляризации [5]. В свою очередь поляризация способствует возникновению колебательного, пульсирующего и вращательного движения у электрических диполей, зарядов и электронов. Если молекулы в диэлектрике связаны достаточно жестко, то силы, стремящиеся вернуть в исходное положение смещенные электромагнитным полем заряды, носят квазиупругий характер. Возникающие смещения обычно невелики и такая поляризация называется упругой или деформационной.

В случае деформационной поляризации смещение молекул происходит практически безынерционно (упруго) и выделение тепла в диэлектрике происходит не будет, так как энергия на их смещение не затрачивается [6].

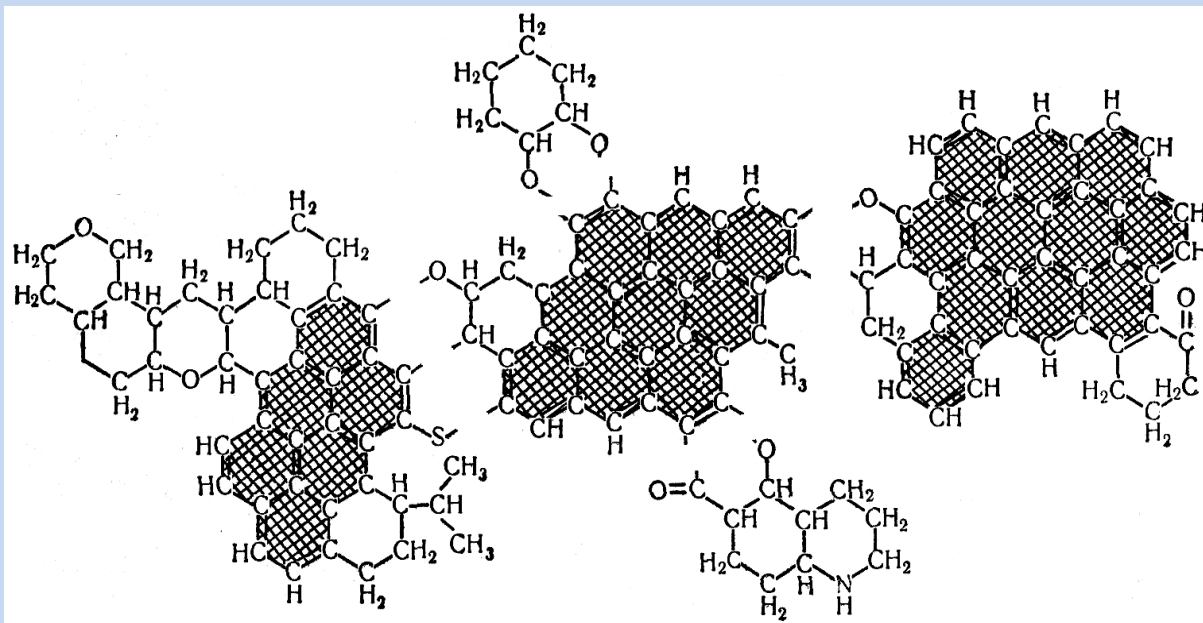


Рис. 1 Возможный вариант механизма распада макромолекулы витрена малометаморфизованного каменного угля при термическом воздействии

При наличии в структуре макромолекулы угля боковых радикалов, слабосвязанных с конденсированным ароматическим ядром [3], на степени поляризации будет отражаться их тепловое движение. Под действием электрического поля за счет тепловой энергии при смещении они преодолевают некоторое расстояние. В отсутствии поля вследствие дезориентирующего влияния теплового движения система возвращается (релаксирует) в исходное положение более медленно ($\tau_p = 10^{-10}-10^{-6}$ с), чем при упругой поляризации ($\tau_p = 10^{-17}-10^{-12}$ с). Такая поляризация называется тепловой (релаксационной) [6].

Релаксационные (замедленные) виды поляризации в процессе нагревания угольного вещества будут проявляться в газовой, жидкой и твердой фазах, так как они состоят из полярных молекул, диполей или молекул, имеющих отдельные радикалы или части (сегменты), которые обладают собственными электрическими моментами.

При воздействии на пробу угля высокочастотного электромагнитного поля устанавливается процесс релаксационной поляризации. Так как угольная макромолекула представляет собой сложную связанную структуру, то в результате происходит разрыв эфирных и ослабленных связей. Кислород- и водородсодержащие соединения отщепляются от основной конденсированной ядерной части макромолекулы, в результате чего приобретают свойства радикалов и становятся активными самостоятельными молекулярно-кинетическими единицами. А коль скоро вновь образованные активные центры приобретают свойства отдельных соединений,

то и воздействие электромагнитной энергии на них будет различным [7].

Различают несколько разновидностей релаксационных поляризаций: дипольно-релаксационная, ионно-релаксационная, электронно-релаксационная и миграционная.



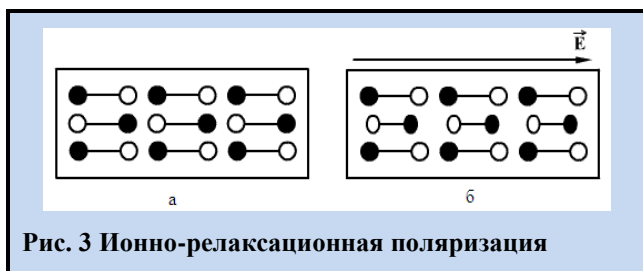
Рис. 2 Дипольно-релаксационная поляризация

Дипольно-релаксационной поляризации подвергаются вещества с асимметричным строением молекул (H_2O , CO , SO_2 и др). Молекулы этих веществ полярны, так как обладают постоянным дипольным моментом в отсутствии внешнего электромагнитного поля (рис. 2, а) и ориентируются под его влиянием (рис. 2 б).

При снятии внешнего поля поляризация исчезает, и молекулы возвращаются в свое первоначальное положение. Продолжительность релаксации дипольно-релаксационной поляризации составляет $10^{-10}-10^{-4}$ с.

Ионно-релаксационная поляризация ($\tau_p = 10^{-8}-10^{-4}$ с) наблюдается в минеральной части угольного вещества [7] и присуща соединениям с ионным типом химических связей. Слабо связанным ионам воздействие электрического поля на фоне хаотического

теплового движения (рис. 3, а) сообщает избыточные движение (рис. 3, б), в результате чего смещаются на расстояния, существенно превышающие величину смещения ионов при упругой ионной поляризации. После исчезновения внешнего поля ионы постепенно возвращаются к центрам равновесия. При этом наблюдается необратимое рассеивание энергии в виде тепла.



Электронно-релаксационная поляризация ($\tau_p = 10^{-7} - 10^{-2}$ с) характерна для молекул с симметричным строением (метан, бензол, парафин) и радикалов, образовавшихся в результате разрыва химических связей со свободными валентностями, т.е. соединением, способным захватывать электроны. Такие захваченные электроны при отсутствии электромагнитного поля могут под действием тепловых колебаний переходить из одного положения в другое. В электромагнитном поле такие переходы будут осуществляться преимущественно в направлении силовых линий, и в объеме угольного вещества индуцируется электрический дипольный момент, т.е. имеет место тепловая электронная поляризация.

Миграционная поляризация возникает в связи с неоднородностью структуры при макроскопических неоднородностях и наличии минеральных примесей. Причинами ее появления являются проводящие и полупроводящие включения, наличие слоев с различной проводимостью. В общем виде процесс миграционной поляризации аналогичен ионно-релаксационной поляризации ($\tau_p = 10^{-5} - 10^{-4}$ с) с тем отличием, что перемещение зарядов происходит на значительно большие расстояния.

Из вышесказанного следует, что выделение тепла в объеме частицы угля, помещенной в высокочастотное электромагнитное поле, связано с поворотом диполей, ионным и электронным колебательным (вибрационным) движением, при этом наблюдается необратимое рассеивание энергии в виде тепла. Поэтому, в результате объемного нагрева, температура внутренней части угольного зерна будет несколько выше, чем наружной.

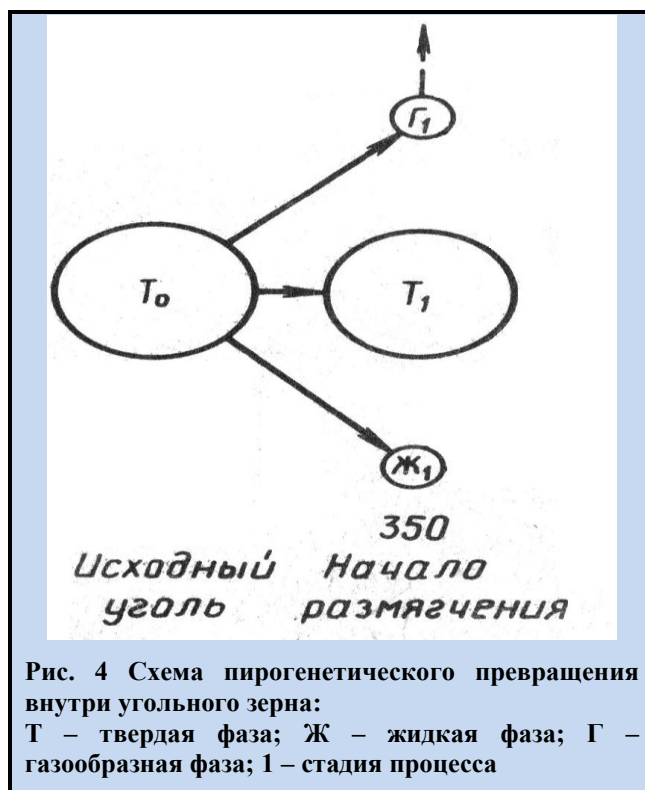


Рис. 4 Схема пирогенетического превращения внутри угольного зерна:

T – твердая фаза; Ж – жидкая фаза; Г – газообразная фаза; 1 – стадия процесса

Используя схему пирогенетического превращения угля в кокс [3], предложенную Н.С.Грязновым, можно сказать, что происходящие изменения внутри угольного зерна характеризуются фазами Г1, Т1, Ж1 (рис. 4), которые соответствуют температуре 350 °С. При этом поверхность угля остается неизменной и целостность угольной частицы не нарушается.

В связи с этим механизм термической подготовки малометаморфизированных слабоспекающихся углей под действием высокочастотных электромагнитных колебаний можно разделить на две основные стадии (рис. 5).

I стадия – от начала нагрева до 150 °С (рис. 5, а). Процесс сопровождается удалением внешней и гигроскопической влаги, а так же отщеплением кислород- и водородсодержащих соединений по местам их связей с конденсированной ароматической решеткой – глубокая сушка.

II стадия – 150-250 °С (рис. 5, б). Распад макромолекулы на звенья по эфирным связям – термическая подготовка.

В результате расщепления макромолекулы угля по слабым связям образуются активные радикалы, которые подвергаются релаксационным видам поляризации с преобразованием высокочастотной электромагнитной энергии в тепло. Повышение температуры будет способствовать удалению внешней и гигроскопической влаги.

Ввиду того, что при высокочастотной обработке уголь нагревается во всем объеме, движение потоков тепла от центра к периферии однонаправлено с движением влаги [8] (рис. 5, а). Стадия термической подготовки характеризуется значительным изменением свойств подготавливаемого угля (рис. 5, б). Так как нагрев в этот период происходит в

большей степени за счет электронно-релаксационной, миграционной и ионно-релаксационной поляризации, то происходит выделение низкомолекулярных газов (CO_2 , O_2 , N_2). Разрыв водородных (C–H) связей способствует формированию свободных радикалов, которые

существенно влияют на свойства органической массы, а так же способствуют образованию водорода. Донорами водорода так же могут быть нафтеновые соединения, дегидрирование которых приводит к образованию более устойчивых ароматических соединений [9, 10].

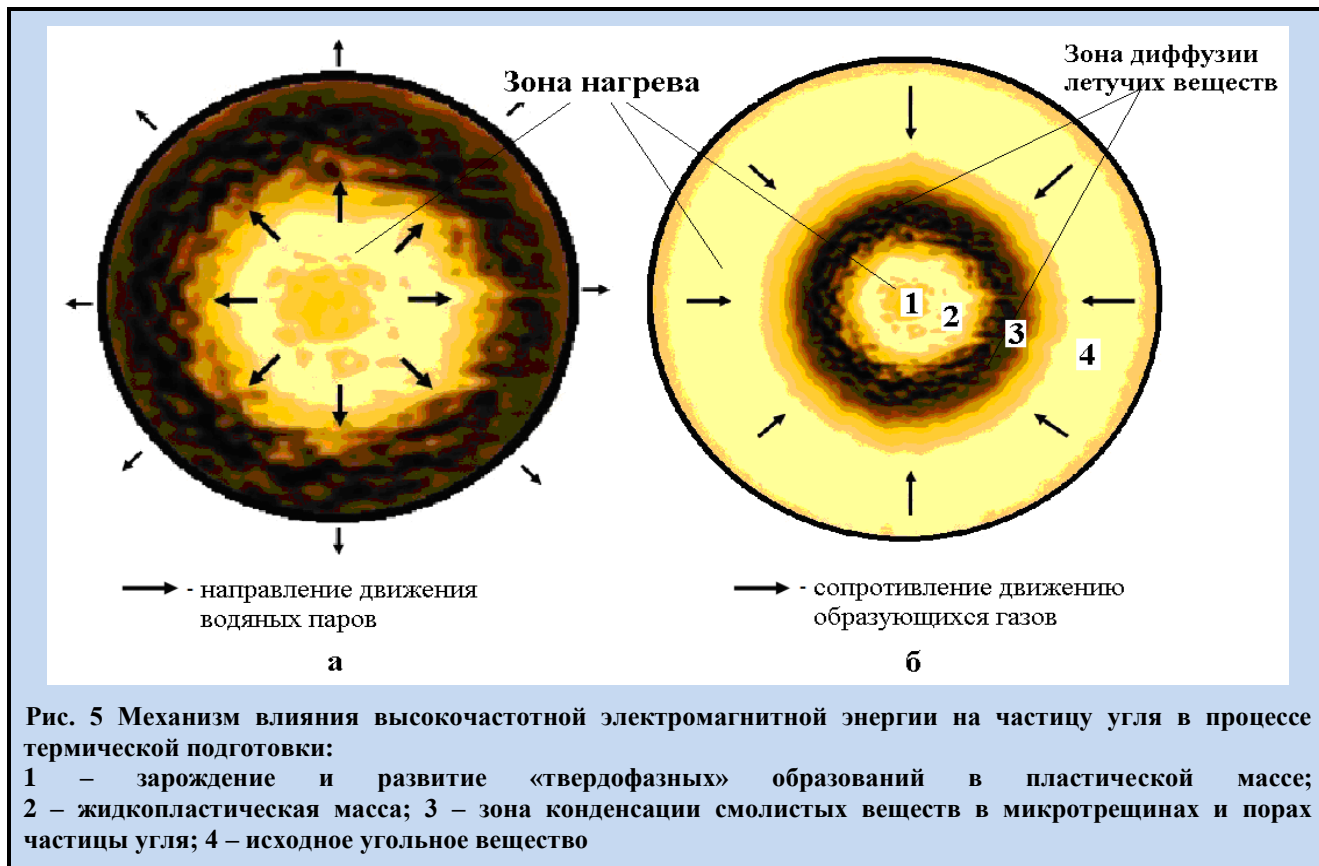


Рис. 5 Механизм влияния высокочастотной электромагнитной энергии на частицу угля в процессе термической подготовки:

Образующиеся свободные радикалы представляют собой молекулярные фрагменты ароматической, нафтеновой и алифатической природы. Стремясь к стабилизации, атомы могут перегруппировываться внутри молекулярных фрагментов, конденсироваться или присоединять к себе атомарный водород.

Поскольку температура термической подготовки составляет приблизительно 200-250 °С, то во внутри угольной частицы при высокочастотном нагреве она может достигать значения около 300-350 °С. Вследствии этого в центре частицы образуются жидкопластичные и парогазовые продукты.

Внутреннее смачивание жидкими продуктами твердого вещества характеризуется работой адгезии [11]:

$$W_A = \sigma_{Т-Г} + \sigma_{Ж-Г} + \sigma_{Ж-Т} \quad (1),$$

где $\sigma_{Т-Г}$ – поверхностная энергия на границе раздела твердое тело-газ;

$\sigma_{Ж-Г}$ – поверхностная энергия на границе раздела жидкость-газ;

$\sigma_{Ж-Т}$ – поверхностная энергия на границе раздела жидкость-твердое тело.

Величина работы адгезии характеризует весь комплекс межмолекулярных и межатомных взаимодействий, происходящих на контактной границе между жидкопластической массой и твердым телом угля. Так же одновременно с вышеприведенным процессом происходит процесс, называемый «автопластификация».

Величина краевого угла смачивания (θ) является мерой смачивания жидкопластической массы и смачиваемости поверхности твердой фазы угля. Зависимость θ от работы адгезии и поверхности энергии жидкости вытекает из формулы [11]:

$$\cos \theta = \frac{W_A - \sigma_{Ж-Г}}{\sigma_{Ж-Г}} \quad (2).$$

Механическое заполнение пор и микротрещин описывается уравнением характеризующее скорость пропитки для единичного капилляра [11]:

$$L = \sqrt{\frac{\sigma_{Ж-Г} \cdot \cos \theta \cdot r \cdot \tau}{\alpha \cdot \eta}} \quad (3),$$

где L – длина смачиваемого слоя, м;

r – эффективный радиус капилляра, м;

η – вязкость пластической массы, н·с/м²;

τ – время, ч.

Приведенные уравнения дают представления о факторах, влияющих на скорость и условия процессов смачивания жидкими продуктами поверхности твердой фазы. Эти процессы протекают тем лучше, чем лучше жидкие продукты смачивают твердую поверхность и чем ниже их вязкость. Скорость пропитки увеличивается с повышением температуры, так как вязкость пластической массы в большей степени зависит от температуры.

По мере достижения больших температур в центре угольной частицы процесс может сопровождаться образованием мезофазы, т.е. с повышением текучести жидкопластической массы увеличивается взаимная ориентация плоских ароматических молекул которые, объединяясь в блоки, зарождают твердые продукты.

Образование жидкопластической массы происходит с выделением парогазовых продуктов. В связи с этим выделяющийся газ стремится от центра угольной частицы к периферии. При этом создавшееся внутреннее газовое давление на границе раздела «твердое тело – газ» способствует конденсации в порах и микротрещинах первичных смолистых соединений (в состав которых входят, нафталин, фенантрен, инден, флуорен и др.), образуя при этом диффузионный слой (рис. 5, б).

Следовательно, при микроволновой обработке слабоспекающихся углей имеет место целый комплекс процессов, протекающих с разрывом углеродных связей и присоединением к ним образующегося атомарного водорода, т.н. частичная гидрогенизация угля [12]. Этому способствует давление газов внутри угольной частицы [13].

Именно в процессе продвижения парогазовых продуктов происходит перераспределение и присоединение из газовой фазы свободного атомарного водорода. В процессе такого перераспределения водорода, образованные свободные радикалы блокируются им, что благоприятствует зарождению низкомолекулярных пластифицирующих веществ.

Таким образом, термическая подготовка малометаморфизированных слабоспекающихся углей с использованием высокочастотной электромагнитной энергии позволяет добиться более глубоких внутримолекулярных изменений в органической массе угля. Процесс частичной гидрогенизации практически не отражается на внешнем виде угольных частичек, однако влияет на их термопластические и прочностные свойства. Следовательно, используя такой способ предварительного нагрева, можно модифицировать слабоспекающиеся газовые угли на их генетическом уровне [4].

Библиографический список

1. **Ван-Кревелен Д.В.** Наука об угле / **Д.В.Ван-Кревелен, Ж.Шуер** [пер. с англ. под ред. **В.И.Касаточкина**]. – М.: Гостехиздат, 1960. – 303 с.
2. **Radonovich A.** Pyrolysis of coal / **A.Radonovich** // *Chem. Ind.* – 2006. – № 55 (7-8). – P. 311-319.
3. **Грязнов Н.С.** Пиролиз углей в процессе коксования / **Н.С.Грязнов**. – М.: Металлургия, 1983. – 184 с.
4. **Старовойт А.Г.** Влияние различных способов термической подготовки углей и угольных шихт на качество кокса. Сообщение 1. Экспериментальная часть / **А.Г.Старовойт, Е.И.Малый, М.С.Чемеринский** // *Углекимический журнал*. – 2012. – № 1-2. – С. 14.
5. **Пасынков В.В.** Материалы электронной техники / **В.В.Пасынков, В.С.Сорокин**. – М.: Высшая школа, 1986. – 367 с.
6. **Княжевская Г.С.** Высокочастотный нагрев диэлектрических материалов / **Г.С.Княжевская, М.Г.Фирсова, Р.Ш.Килькеев**. – М.: Машиностроение, 1989. – 71 с.
7. **Тареев Б.М.** Физика диэлектрических материалов / **Б.М.Тареев**. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
8. **Слободской С.А.** О механизме диэлектрической сушки каменных углей / **С.А.Слободской, А.И.Крюковский** // *Производство кокса*. – 1973. – № 2. – С. 47-53.
9. **Оречкин Д.Б.** Исследование Черемховских углей и продуктов их химической переработки / **Д.Б.Оречкин** // *Сб. тр. Восточно-Сибирского филиала АН СССР*, 1955. – № 3. – С. 105-126.
10. **Раковский В.Е.** Химия пирогенных процессов / **В.Е.Раковский, Ф.Л.Казанович, Е.А.Новичкова**. – Минск, 1959. – 208 с.
11. **Ребиндер П.А.** Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды / **П.А.Ребиндер**. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
12. **Кухаренко Т.А.** Химия и генезис ископаемых углей / **Т.А.Кухаренко**. – М.: Госгортехиздат, 1960. – 328 с.
13. **Аронов С.Г.** Комплексная химико-технологическая переработка углей / **С.Г.Аронов, М.Г.Скляр, Ю.Б.Тютюнников**. – К.: Техника, 1968. – 261 с.

Рукопись поступила в редакцию 02.11.2012