

Термическая устойчивость парамагнитных центров

Г.Шилагарди, Л.Дэмбэрэл, Р.Галбадрах, С.Эрдэнэбат, С.Баясгалан
(Факультет физики и электроники МонГУ)

- Түлхүүр үгс Коксуюмьсуг, деструкция, гетероатомы
- Товч утга Улаан-Овоогийн ордны нүүрсэн дэх парасоронзон төвүүдийн дулааны тэсвэрийг температурын $20\div 640^\circ\text{C}$ мужид судласан. Температур 500°C -аас дээш үед парасоронзон төвүүдийн тоо тэг хүртэл буурах нь ажиглагдав. Эдгээр хэмжилт ба бусад баримтыг үндэслэн Улаан-Овоогийн нүүрсийг хагас коксжуулах боломжтой гэж үзжээ.

До сих пор ещё не сложилось единое мнение о термической устойчивости парамагнитных центров (ПЦ) угля различной степени метаморфизма и о её связи с термической деструкцией [1].

Термическая деструкция углей осуществляется двумя основными методами: полукоксованием и коксованием. Процесс термического разложения углей без доступа воздуха при заданной скорости изменения температуры до $500\text{-}550^\circ\text{C}$ называется полукоксованием. В отличие от коксования, после полукоксования сохраняется в значительной степени структура фрагментов углей, таких как парамагнитные центры, связанные с ароматическими и альфатическими частями углей [2]. Поэтому по термической устойчивости ПЦ углей можно оценить их степень коксуюмьсуги и предельно допустимую температуру коксования, до которой ещё сохраняется структура органической массы углей [2]. Как известно, чем больше остаточная органическая масса исходных твердых горючих ископаемых, тем выше выход первичного продукта полукоксования.

В этой работе исследовалась термическая устойчивость ПЦ угля Улан-Обоского месторождения, с целью выяснения возможности проведения их полукоксования и указания благоприятного температурного интервала, в котором может сохраниться структура органической массы [3].

Нами было подобрано 10 образцов угля Улан-Обоского месторождения. После тщательного измельчения в шаровой мельнице, образец загружался в кварцевую ампулу диаметром 4 мм, и воздух из неё откачивался до остаточного давления порядка 10^{-3} мм.рт.ст.. Затем образец нагревался в вакууме в течение 30 мин. до заданной температуры. Температура образца измерялась в

интервале 0-100°C стеклянным ртутным термометром с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$, а в области более высоких температур термпарой, с точностью не хуже $\pm 10^\circ\text{C}$. После термической обработки, образцу давали охладиться до комнатной температуры и измеряли ЭПР-спектры на спектрометре СЭПР2 в Q диапазоне ($\lambda = 3$ см). Во время записи спектров амплитуда ВЧ модуляции не превышала 0.5 Гс. Уровень СВЧ мощности выбиралась минимальной, исключающей полностью эффекты, связанные с насыщением сигналов. В качестве эталона для определения концентрации ПЦ использовались стандартные образцы на основе УКМВ У75 от Научно-производственного объединения ИГТМ АН УССР 1989 г. выпуска. В нижеследующей таблице приведены данные, полученные нами при сравнении площади ЭПР-спектров образцов, термообработанных при различной температуре с аналогичной площадью эталонного образца:

Температура, °C	20	100	200	300	400	430	495	560	643
N, 10^{19} спин / г	1.07	1.68	2.80	6.11	11.75	13.20	16.84	0.0	0.0

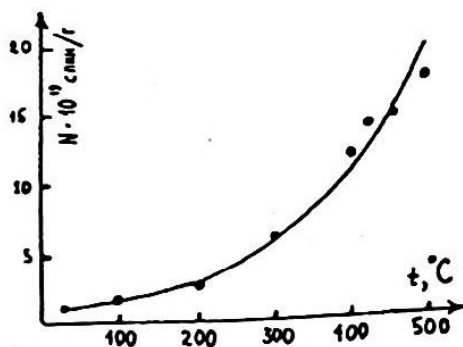
Как видно из таблицы, в области низких температур рост концентрации ПЦ с температурой почти линейный, далее рост становится круче, по закону $N = a + bt^2$, и затем в интервале температур 495-560°C N падает резко до нуля, что связано с исчезновением парамагнитных центров.

В процессе термической деструкции происходят необратимые процессы разложения исходного вещества угля и образование новых продуктов реакции конденсации и уплотнения. Температура начала деструкции различных форм угля изменяется в широких пределах:

Торфы	$\sim 100^\circ\text{C}$
Бурые угли	160-200°C
Каменные угли	200-320°C
Антрациты	380°C

При постепенном нагревании последовательно образуются продукты распада, различающиеся по их термической устойчивости. Селективность процесса связана с последовательностью протекания реакции с разными энергиями активации. Постепенность разрушения угля при нагревании свидетельствует о структурной неэквивалентности угольных фрагментов, базирующихся на разных

по прочности химических связей. Распад начинается с разрыва наиболее слабых химических связей и по мере роста температуры в круг термического разложения вступают составляющие уголь фрагменты со все более прочными связями. При этом нагрев сопровождается выделением газообразных компонентов распада и увеличением количества разорванных молекулярных связей. За счёт последнего, увеличивается концентрация неспаренных электронов в твердой массе угля и следовательно, концентрация ПЦ растет с температурой. Наши измерения ЭПР спектров образцов углей



нагретых в вакууме подтверждают рост концентрации ПЦ с температурой, и следует отметить, что он сильнее всего в области температур 450-550°C (см. рис.).

Термическая стабильность органической массы угля прямо связана с термической устойчивостью ПЦ в соединениях, образующих

органическую массу. Мерой прочности химической связи может служить как количество энергии, затрачиваемое на её разрыв, так и

величина энергии образования молекулы из атомов как сумма энергий по всем связям. Данные [1] по энергиям разрыва основных химических связей в углях приведены в таблице:

Связь	Энергия связи (кДж / моль)
C - C	332.0
C = C	588.0
C ≡ C	823.5
C - H	347.5
C - S	138.5
C - O	376.5
C - OH	293.5
C - N	355.0

Из неё видно что слабыми являются связи углерода с гетероатомами: C - O, C - N, C - S. Эти связи разрываются в первую очередь, и при этом отщепляются богатые гете-

роатомами продукты H₂O, CO, CO₂, H₂S, NH₃, а нелетучий остаток термического разложения обогащается углеродом. Если температура термообработки высока (500÷550°C), то наряду с разложением происходит процесс излечения разорванных связей и это приводит к захлопыванию ПЦ и уменьшению их концентрации вплоть до нуля.

Исчезновение ПЦ не означает потери свойств угля как твердого топлива. В хороших бурых углях концентрация ПЦ доходит до 10^{19} спин / г, а 1 см³ угля содержит $\sim 10^{22}$ атомов, поэтому с погашением ПЦ органическая масса угля теряет всего тысячные доли своего состава. Исчезновение ПЦ в углях указывает на то что они теряют свои гетероатомы и обогащаются углеродом.

Как видно, используя зависимость концентрации ПЦ с температурой, можно оценить коксуемость данного типа угля. Основной целью полукоксования является обогащение углей углеродом для увеличения выхода кокса-теплоносителя, поэтому эта методика оценки имеет большое практическое значение благодаря своей дешевизне и экспрессности.

Выявленная нами четкая температурная зависимость концентрации ПЦ в образцах Улан-Обоского месторождения показывает, что угли этого месторождения вполне пригодны для получения полукокса. При полукоксовании, температура термодеструкции не должна превышать 500°C, поскольку выше этой температуры исчезают ПЦ и, видимо, идут процессы окисления массы угля с золообразованием и которые могут привести к снижению ценности полукокса как теплоносителя. Судя по всему [1], оптимальный температурный режим полукоксования лежит между 350 и 400°C.

Список литературы

1. А.И.Камнева, В.В.Платонов. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых, М., изд-во "Химия", 1990 г.
2. А.Л.Шкляев. Спектры ЭПР калийсодержащих бурых углей. ХТТ, №4, 1992 г.
3. В.А.Сапунов и др. Влияние импрегнирования щелочами и термообработки на парамагнитные свойства бурых углей. ХТТ, №3, 1989 г.

Резюме

Исследована термическая устойчивость парамагнитных центров (ПЦ) в углях Улан-Обоского месторождения в температурном интервале 20-640°C. Обнаружено затухание ПЦ до нуля при температурах $\sim 500^\circ\text{C}$ и выше. На основе этих данных и других соображений высказывается возможность получения полукокса из углей данного месторождения.