

М. С. Чемеринський, к. техн. н., доцент, В. О. Пінчук, д. техн. н., професор,
Т. А. Шарабура, к. техн. н., доцент

ВПЛИВ МІКРОХВИЛЬНОЇ АКТИВАЦІЇ ВУГІЛЛЯ НА ЙОГО ПЕТРОГРАФІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Національний технічний університет «Дніпровська політехніка»

Ключові слова: вугілля, мікрохвильова активація, відбиття вітриніту, товщина пластичного шару, вихід летких речовин, стадія метаморфізму

Вступ. Вугілля є одним з основних джерел енергії у світі завдяки відносній доступності. Незважаючи на розвиток відновлюваних джерел [1–3], вугілля, як і раніше, займає важливе місце в енергетичному балансі багатьох країн, особливо тих, де його запаси великі. Використання вугілля в енергетиці має довгу історію і включає кілька ключових напрямів, кожен з яких має свої особливості та перспективи.

Відомо [4], що вугілля – це осадові горючі копалини, що складаються переважно з вуглецю, водню, кисню та невеликої кількості сірки та азоту. Вони утворюються в результаті тривалого розкладання та перетворення органічних залишків рослин під впливом тиску, температури та часу. Цей процес, званий вуглеутворенням, призводить до появи різного типу вугілля, що відрізняються хімічним складом, теплотворною здатністю та фізичними властивостями.

Так само відомо [5], що поліпшення теплотворних і структурних характеристик вугілля відбувається в процесі підвищення стадії метаморфізму і це робить їх більш затребуваними в різних галузях промисловості. У зв'язку з цим, останніми роками, активно досліджуються нові способи впливу на стадію метаморфізму, до яких можна віднести механічну, хімічну, каталітичну та мікрохвильову активацію [6–10]. Ці способи мають різні переваги і застосовуються залежно від необхідних властивостей і виду вугілля.

Мікрохвильова активація передбачає використання електромагнітних хвиль для нагріву вугілля. Цей метод заснований на здатності вугільного матеріалу поглинати мікрохвильове випромінювання та нагріватися зсередини [11–13]. На відміну від традиційного нагрівання, мікрохвильова обробка дозволяє рівномірно прогрівати матеріал та скорочувати час обробки, що, мабуть, може і прискорити процес метаморфізму. Отже, мета роботи – визначення потенційної можливості підвищення стадії метаморфізму вугілля з використанням мікрохвильової активації.

Основна частина. Для дослідження використано дослідні зразки вугілля різного ступеню метаморфізму (табл. 1) з крупністю 3–6 мм, які оброблялися у спеціальній мікрохвильовій печі з потужністю електромагнітного поля 750 Вт протягом 240 с. Оброблені зразки вугілля охолоджували до температури навколишнього середовища без доступу повітря.

Результати досліджень петрографічних характеристик, виходу летких речовин та товщини пластичного шару зразків вугілля з активацією та без наведено у табл. 2 та на рис. 1.

Таблиця 1 – Характеристика вугілля

Зразок вугілля	Показник відбиття вітриніту R_0 , %	Відповідність марки вугілля	Вихід легких речовин V^{daf} , %	Товщина пластичного шару, Y мм
1	0,72	Г	36,6	8
2	0,85	ГЖ	39,8	16
3	1,03	Ж	32,6	19
4	1,16	К	24,2	15
5	1,18	КЖ	26,1	17
6	1,55	ПС	17,9	10

Таблиця 2 – Петрографічні показники дослідних зразків вугілля

Зразок вугілля	Показник відбиття вітриніту R_0 , %	Стадії метаморфізму вітриніту та марки вугілля, що умовно відповідають цим стадіям, %					
		ДГ	Г	Ж	К	ПС	П
1	0,72	9,0	88,0	3,0	-	-	-
1*	0,73	10,0	86,0	4,0	-	-	-
2	0,85	-	75,0	19,0	6,0	-	-
2*	0,75	4,0	80,0	16,0	-	-	-
3	1,03	-	6,0	90,0	1,0	3,0	-
3*	0,99	-	16,0	84,0	-	-	-
4	1,16	-	2,0	49,0	49,0	-	-
4*	1,21	-	-	42,0	56,0	2,0	-
5	1,18	-	-	63,0	37,0	-	-
5*	1,22	-	-	27,0	70,0	3,0	-
6	1,55	-	-	2,0	5,0	88,0	5,0
6*	1,58	-	-	4,0	2,0	84,0	10,0

Примітка: * – активоване вугілля в мікрохвильовому полі

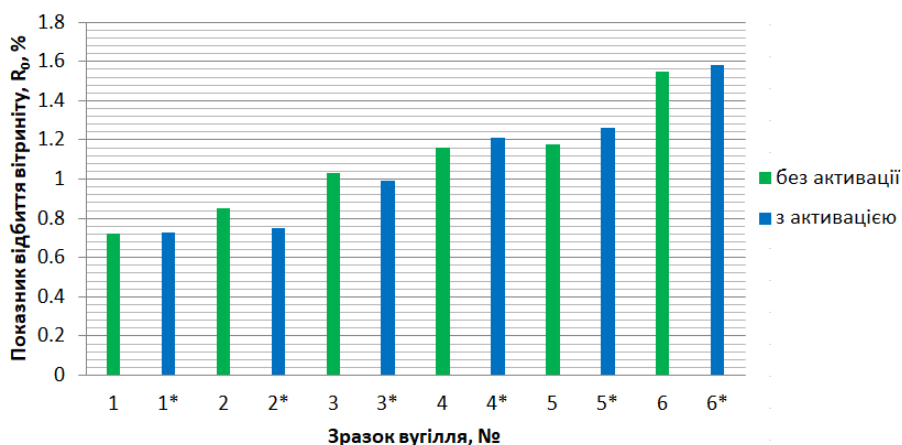


Рисунок 1 – Показник відбиття вітриніту дослідних зразків

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що ефект мікрохвильової активації проявляється більшою мірою у вугіллі високої стадії метаморфізму, ніж у низької. Наведені на рис. 1 данні дозволяють виділити дві характерні групи. Перша група відповідає вугіллю низької та середньої стадії метаморфізму з показником відбиття вітриніту R_0 в діапазоні від 0,72 до 1,03 %. У цій групі спостерігається зниження величини R_0 або незначне збільшення в межах похибки.

До другої групи можна віднести вугілля вищої стадії метаморфізму з показником відбиття вітриніту R_0 в діапазоні від 1,16 до 1,55 %. З рисунку видно, що показник відбиття вітриніту вугілля високої стадії метаморфізму під впливом мікрохвильової активації підвищується. Вугілля з показником R_0 більш 1,1 % у процесі активації виявляє, очевидно, тенденцію до підвищення стадії метаморфізму. Це пов'язано з перерозподілом вуглецю і водню. Процес активації супроводжується перегрупуванням неароматичного вуглецю у формі простих сполук та його ароматизацією внаслідок дегідрування насичених циклічних сполук. Новостворені ароматичні конденсовані сполуки, основою яких є ароматичний вуглець, групуються та конденсуються у вигляді кристалічних груп шляхом їхнього паралельного зближення. Цей ефект проявляється у підвищенні відбивної здатності вітриніту.

Отримані дані по стадії метаморфізму вітриніту та марки вугілля, що умовно відповідають цим стадіям, підтверджують висновки, що висунуті вище. Так, мікрохвильова активація малометаморфізованого вугілля з показником відбиття вітриніту R_0 в діапазоні від 0,72 до 1,03 % проявляють тенденцію до зниження стадії метаморфізму, за рахунок зміни відбивної здатності вітриніту, характерної для молодшого вугілля, такого як ДГ і Г.

У свою чергу, вугілля вищої стадії метаморфізму з показником відбиття вітриніту R_0 в діапазоні від 1,16 до 1,55 % проявляють тенденцію до підвищення стадії метаморфізму. Для цієї групи характерна зміна характеристик вугілля, що відповідає більш метаморфізованому вугіллю, такому як ПС та П.

Для оцінки впливу мікрохвильової активації на петрографічні властивості вугілля проведено дослідження щодо встановлення кількості виходу летких речовин та товщини пластичного шару. Отримані дані наведено на рис. 2, 3.

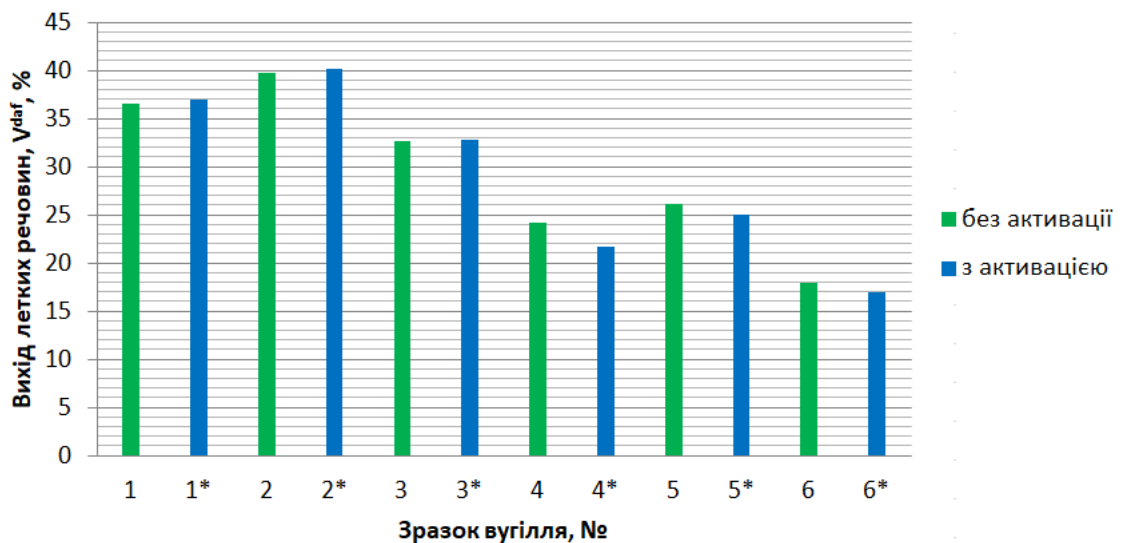


Рисунок 2 – Вихід летких речовин дослідних зразків

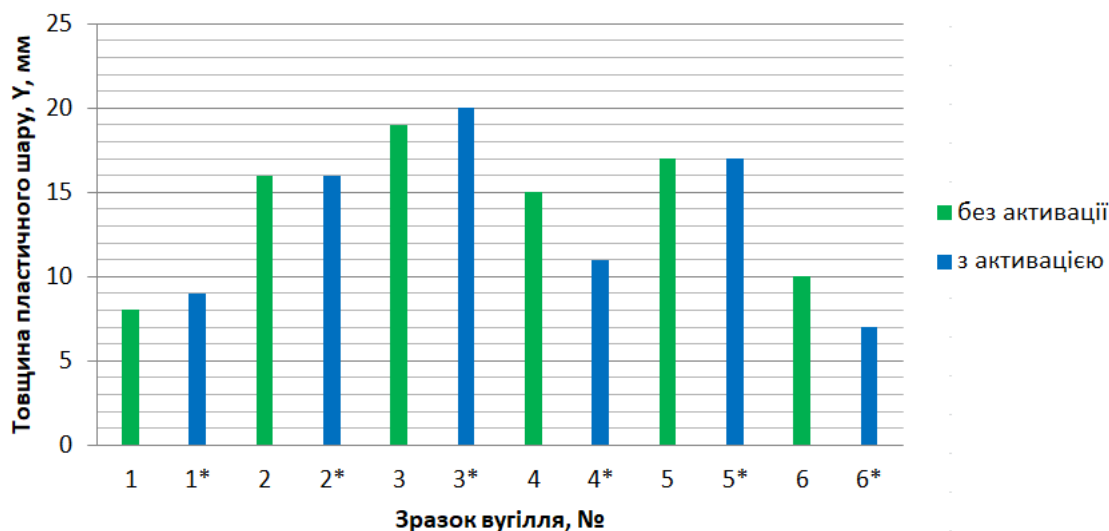


Рисунок 3 – Товщина пластичного шару дослідних зразків

Очевидно, що процес активації супроводжується розривом міжмолекулярних зв'язків і через обмежений час впливу, новоутворені низькомолекулярні фрагменти високомолекулярних сполук залишаються у вільному стані. Утворення таких фрагментів у процесі активації сприяє збільшенню виходу летких речовин із активованого вугілля (рис. 2). У зв'язку з цим термічна стійкість активованого вугілля першої групи (вугілля з R_0 менш 1,03), знижується через наявність реакційноздатних низькомолекулярних сполук. Тому, можна охарактеризувати процес активації такого вугілля як зниження стадії метаморфізму.

Аналіз другої групи (вугілля з R_0 більше 1,16 %) показує, що вугілля навпаки підвищує стадію метаморфізму. Наявність більшої кількості високомолекулярних сполук, що сприяє більш інтенсивному процесу активації з утворенням вищої температури всередині вугільних частинок, ніж у попередньої групи. У зв'язку з цим, витраченої енергії достатньо для того, щоб знов утворені вуглецеві сполуки сконденсувалися і утворили впорядковану високомолекулярну структуру. Даний факт впливає на зниження виходу летких речовин цієї групи вугілля (рис. 2). Процес мікрохвильової активації супроводжується реакціями відщеплення кисневмісних груп та розривом міжмолекулярних зв'язків з утворенням вільного водню. Перерозподіл водню відбувається між продуктами реакції.

Таким чином, вільні радикали, що утворюються, збагачуються воднем і утворюють речовини з меншою молекулярною масою, які формують пластичну масу. Тому перша група вугілля після мікрохвильової активації виявляє тенденцію до збільшення товщини пластичного шару (рис. 3), зважаючи на наявність низькомолекулярних речовин після мікрохвильової активації. Вугілля другої групи, зважаючи на наявність більшої кількості високомолекулярних сполук та більш сконденсованої ароматичної структури, пластичні властивості погіршують (рис. 3).

Висновки. В результаті досліджень встановлено, що при мікрохвильовій активації з потужністю електромагнітного поля 750 Вт протягом 240 с, спостерігається не однозначний вплив на характеристики зразків вугілля, а саме, вугілля, у якого до активації R_0 більше 1,16, мікрохвильова активація проходить швидше, при цьому показник

відбиття вітриніту підвищується до 1,58 %, вихід летких речовин та товщина пластичного шару знижуються. Вугілля високої стадії метаморфізму активуються швидше, за рахунок більш щільної структури. Наявність вже більш упорядкованої структури, ніж у менш метаморфізованого вугілля, у процесі активації відбувається зближення конденсованих вуглецевих шарів, що в результаті і підвищує їхню стадію метаморфізму.

Навпаки, у вугілля у якого до активації R_0 менше 1,03, мікрохвильова активація проходить повільніше, при цьому показник відбиття вітриніту знижується до 0,75 %, вихід летких речовин та товщина пластичного шару підвищуються. Очевидно, це пов'язано з тим, що вугілля низької стадії метаморфізму характеризуються менш щільною структурою і для його активації необхідно більше часу. Також, для підвищення стадії метаморфізму необхідно докласти більше енергії, щоб утворені радикали і структурні одиниці з'єдналися між собою і утворили упорядковану ароматичну структуру. Тому для вугілля низької стадії метаморфізму час активації має бути більшим.

Результати досліджень вказують на можливість зміни стадії метаморфізму вугілля, що надалі дозволить підвищити ефективність процесів переробки вугілля, скоротити енерговитрати та мінімізувати шкідливі викиди завдяки застосуванню мікрохвильових технологій. Крім того, використання мікрохвильової активації може дозволити розширити сировинну базу для різних вугільних технологій, особливо в умовах дефіциту палива. Однак, для встановлення закономірностей впливу мікрохвильової активації на фізико-хімічні властивості вугілля різної стадії метаморфізму необхідні подальші дослідження в більш широкому діапазоні параметрів активації.

Література

1. Атлас енергетичного потенціалу відновлюваних джерел енергії України / за заг. ред. С.О. Кудрі. – Київ: Інститут відновлюваної енергетики НАН України, 2020. – 82 с.
2. Фрайер Е. Розвиток відновлювальної енергетики: досвід Східної Німеччини для України. Журнал європейської економіки. 2021. Т. 20. № 3. С. 464–483. [Електронний ресурс]. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/jee_2021_20_3_6.
3. Кучерява І.М., Сорокіна Н.Л. Відновлювана енергетика в світі та Україні станом на 2019 р. – початок 2020 р. Гідроенергетика України. 2020. № 1–2. С. 38–44.
4. Енергетика: історія, сучасність і майбутнє. Кн. 1 : Від вогню та води до електрики / В. І. Бондаренко, Г. Б. Варламов, І. А. Вольчин та ін. К.: Фенікс. – 2013. – 263 с. – ISBN 966-7317-98-6.
5. Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В., Білецький В.С. // Основи хімії і фізики горючих копалин. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – с. 640.
6. Вплив механічного подрібнення бурого вугілля Олександрійського родовища на його піроліз / В. Тамко [та ін.] // Донецький вісник Наукового товариства ім. Шевченка. Хімія. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. – Т. 21. – С. 97–103.
7. Тамаркіна Ю.В., Аніщенко В.М., Редько А.М., Кучеренко В.О. Адсорбційні властивості викопного вугілля, активованого гідроксидом калію. Вплив ступеня метаморфізму. Хімія, фізика та технологія поверхні. 2020. Т. 11, № 2. С. 175–189.
8. Sobolev, V.V., Rudakov, D.V., Molchanov, O.M., Stefanovych, L.I., & Kirillov, A.K. (2019). Physical and chemical transformations in gas coal samples influenced by the weak magnetic field. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 6, 52–58.

9. Yuen F., Hameed B. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Adv Colloid Interfase Sci.* 2009. Vol. 149, No. 1–2. P. 19–27.

10. Полянський О.С. Обґрунтування та розробка гнучкої технології виробництва твердого біопалива з рослинних та деревних відходів / О.С. Полянський, О.В. Дьяконов // Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства імені Петра Василенка. – 2017. - Вип. 180. – С. 149–159.

11. Singh, S.; Gupta, D.; Jain, V.; Sharma, A.K. Microwave processing of materials and applications in manufacturing industries: A review. *Mater. Manuf. Process.* 2015, 30, 1–29.

12. Menéndez J.A., Arenillas A., Fidalgo B, Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E.G., Bermúdez J.M. Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Proc. Tech.* 2010. Vol. 91, No. 1. P. 1–8.

13. Atwater J., Wheeler Jr. Temperature dependent complex permittivities of graphitized carbon blacks at microwave frequencies between 0.2 and 26 GHz. *J. Mater. Science.* 2004. Vol. 39. P. 151–157.

Bibliography (transliterated)

1. Atlas enerhetychnoho potentsialu vidnovlyuvanykh dzherel enerhiyi Ukrayiny / za zah. red. S.O. Kudri. – Kyiv: Instytut vidnovlyuvanoyi enerhetyky NAN Ukrayiny, 2020. – 82 p.

2. Frayyer E. Rozvytok vidnovlyuval'noyi enerhetyky: dosvid Skhidnoyi Nimechchyny dlya Ukrayiny. *Zhurnal yevropeys'koyi ekonomiky.* 2021. T. 20. № 3. P. 464–483. [Elektronnyy resurs]. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/jee_2021_20_3_6.

3. Kucheryava I.M., Sorokina N.L. Vidnovlyuvana enerhetyka v sviti ta Ukrayini stanom na 2019 r. – pochatok 2020 r. *Hidroenerhetyka Ukrayiny.* 2020. № 1–2. P. 38–44.

4. Enerhetyka: istoriya, suchasnist' i maybutnye. Kn. 1 : Vid vohnyu ta vody do elektryky / V. I. Bondarenko, H. B. Varlamov, I. A. Vol'chyn ta in. K.: Feniks.– 2013.– 263 p. – ISBN 966-7317-98-6.

5. Saranchuk V.I., Il'yashov M.O., Oshovs'kyi V.V., Bilets'kyi V.S. // *Osnovy khimiyi i fizyky horyuchykh kopalyn.* – Donetsk: Skhidnyy vydavnychyy dim, 2008. – P. 640.

6. Vplyv mekhanichnoho podribnennya buroho vuhillya Oleksandriys'koho rodovyshcha na yoho piroliz / V. Tamko [ta in.] // *Donets'kyi visnyk Naukovoho tovarystva im. Shevchenka. Khimiya.* – Donetsk : Skhidnyy vydavnychyy dim, 2008.– T. 21.– P. 97–103.

7. Tamarkina Yu.V., Anishchenko V.M., Red'ko A.M., Kucherenko V.O. Adsorbtsiyni vlastyvoli vykopnoho vuhillya, aktyvovanoho hidroktydom kaliyu. Vplyv stupenya metamorfizmu. *Khimiya, fizyka ta tekhnolohiya poverkhni.* 2020. T. 11, № 2. P. 175–189.

8. Sobolev, V.V., Rudakov, D.V., Molchanov, O.M., Stefanovych, L.I., & Kirillov, A.K. (2019). Physical and chemical transformations in gas coal samples influenced by the weak magnetic field. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 6, 52–58.

9. Yuen F., Hameed B. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Adv Colloid Interfase Sci.* 2009. Vol. 149, No. 1–2. P. 19–27.

10. Polyans'kyy O.S. Obhruntuvannya ta rozrobka hnuchkoyi tekhnolohiyi vyrobnytstva tverdoho biopalyva z roslynnykh ta derevnykh vidkhodiv / O.S. Polyans'kyy, O.V. D'yakonov // Visnyk Kharkivs'koho natsional'noho tekhnichnoho universytetu sil's'koho hospodarstva imeni Petra Vasylenka. – 2017. – Vyp. 180. – P. 149–159.

11. Singh, S.; Gupta, D.; Jain, V.; Sharma, A.K. Microwave processing of materials and applications in manufacturing industries: A review. Mater. Manuf. Process. 2015, 30, 1–29.

12. Menéndez J.A., Arenillas A., Fidalgo B, Fernández Y., Zubizarreta L., Calvo E.G., Bermúdez J.M. Microwave heating processes involving carbon materials. Fuel Proc. Tech. 2010. Vol. 91, No. 1. P. 1–8.

13. Atwater J., Wheeler Jr. Temperature dependent complex permittivities of graphitized carbon blacks at microwave frequencies between 0.2 and 26 GHz. J. Mater. Science. 2004. Vol. 39. P. 151–157.

УДК 662.7

М. С. Чемеринський, к. техн. н., доцент, В. О. Пінчук, д. техн. н., професор,
Т. А. Шарабура, к. техн. н., доцент

ВПЛИВ МІКРОХВИЛЬОВОЇ АКТИВАЦІЇ ВУГІЛЛЯ НА ЙОГО ПЕТРОГРАФІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Незважаючи на розвиток відновлюваних джерел, вугілля займає важливе місце в енергетичному балансі багатьох країн, особливо тих, де його запаси великі. Одним із способів впливу на характеристики вугілля та додавання йому заданих властивостей є попередня його мікрохвильова активація.

В результаті досліджень встановлено, що при мікрохвильовій активації з потужністю електромагнітного поля 750 Вт протягом 240 с, спостерігається не однозначний вплив на характеристики зразків вугілля, а саме, вугілля, у якого до активації R_0 більше 1,16, мікрохвильова активація проходить швидше, при цьому показник відбиття вітриніту підвищується до 1,58 %, вихід летких речовин та товщина пластичного шару знижуються. Вугілля високої стадії метаморфізму активуються швидше, за рахунок більш щільної структури. Наявність вже більш упорядкованої структури, ніж у менш метаморфізованого вугілля, у процесі активації відбувається зближення конденсованих вуглецевих шарів, що в результаті і підвищує їхню стадію метаморфізму.

Навпаки, у вугілля у якого до активації R_0 менше 1,03, мікрохвильова активація проходить повільніше, при цьому показник відбиття вітриніту знижується до 0,75 %, вихід летких речовин та товщина пластичного шару підвищуються. Очевидно, це пов'язано з тим, що вугілля низької стадії метаморфізму характеризуються менш щільною структурою і для його активації необхідно більше часу. Також, для підвищення стадії метаморфізму необхідно докласти більше енергії, щоб утворені радикали і структурні одиниці з'єдналися між собою і утворили упорядковану ароматичну структуру. Тому для вугілля низької стадії метаморфізму час активації має бути більшим.

Результати досліджень вказують на можливість зміни стадії метаморфізму вугілля, що надалі дозволить підвищити ефективність процесів переробки вугілля, скоротити енерговитрати та мінімізувати шкідливі викиди завдяки застосуванню мікрохвильових технологій. Крім того, використання мікрохвильової активації може дозволити

розширити сировинну базу для різних вугільних технологій, особливо в умовах дефіциту палива.

Ключові слова: вугілля, мікрохвильова активація, відбиття вітриніту, товщина пластичного шару, вихід летких речовин, стадія метаморфізму.

M. S. Chemerynskyi, V. O. Pinchuk, T. A. Sharabura

INFLUENCE OF MICROWAVE ACTIVATION OF COAL ON ITS PETROGRAPHIC PROPERTIES

Despite the development of renewable sources, coal occupies an important place in the energy balance of many countries, especially those with large reserves. One of the ways to influence the characteristics of coal and add specified properties to it is its preliminary microwave activation.

As a result of the studies, it was found that with microwave activation with an electromagnetic field power of 750 W for 240 s, an ambiguous effect on the characteristics of coal samples is observed, namely, coal with R_0 greater than 1.16 before activation, microwave activation occurs faster, while the vitrinite reflectivity increases to 1.58 %, the yield of volatile substances and the thickness of the plastic layer decrease. Coals of a high stage of metamorphism are activated faster due to a denser structure. The presence of a more ordered structure than less metamorphosed coals, during the activation process, the condensed carbon layers come closer together, which ultimately increases their metamorphism stage.

On the contrary, for coal with R_0 less than 1.03 before activation, microwave activation is slower, while the vitrinite reflectance index decreases to 0.75 %, the yield of volatile substances and the thickness of the plastic layer increase. Obviously, this is due to the fact that coal of a low metamorphism stage is characterized by a less dense structure and more time is needed for its activation. Also, to increase the metamorphism stage, it is necessary to apply more energy so that the formed radicals and structural units connect with each other and form an ordered aromatic structure. Therefore, for coals of a low metamorphism stage, the activation time should be longer.

The research results indicate the possibility of changing the coal metamorphism stage, which will increase the efficiency of coal processing processes, reduce energy costs and minimize harmful emissions due to the use of microwave technologies. In addition, the use of microwave activation can expand the raw material base for various coal technologies, especially in conditions of fuel shortage.

Keywords: coal, microwave activation, vitrinite reflection, plastic layer thickness, volatile matter yield, metamorphism stage.