

УДК 662.8.052

О.С. Данилов, В.А. Михеев, Т.В. Москаленко

МИКРОВОЛНОВАЯ ОБРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Приведены уникальные возможности микроволнового излучения и механизм его взаимодействия с твердыми горючими ископаемыми (ТГИ). Ключевыми факторами в системе "твердое горючее ископаемое – излучение" выделены диэлектрические свойства материала, а также частота и напряженность электрического поля излучения. Рассмотрены технологические схемы реализации микроволновой обработки ТГИ. Установлено влияние физико-химического строения ТГИ на эффективность его взаимодействия с излучением. Теоретически показано, что максимально эффективно излучение взаимодействует с тремя видами ТГИ – древесиной, торфом и бурым углем.

Ключевые слова: горючие ископаемые, микроволновое излучение, диэлектрическая проницаемость смеси.

Семинар № 4

За последние десять лет количество публикаций, посвященных использованию микроволновой обработки в различных областях химии, возросло в несколько раз. Тем не менее, несмотря на столь высокий интерес к данному методу, физико-химические процессы, протекающие при микроволновой обработке различных веществ, практически не изучались. Кроме того, до сих пор четко не сформулированы критерии оценки эффективности использования микроволновой обработки для реализации различных химических процессов [1]. Поэтому изучение особенностей воздействия микроволнового (сверхвысокочастотного) излучения на твердые горючие ископаемые (ТГИ) при их обработке является актуальной задачей.

Микроволновой областью спектра электромагнитного излучения называют диапазон частот 300 ГГц – 300 МГц (длина волны от 1 мм до 1 м), который располагается в интервале между инфракрасными и радиочастотами. Микроволновое излучение вызывает тепловой эффект в веществах,

являющихся диэлектриками [2]. Электромагнитная волна представляет собой сочетание двух переменных полей – электрического и магнитного. Основные изменения в структуре вызывает переменное электрическое поле. В результате воздействия этого поля в диэлектрике происходят явления поляризации.

Молекулы диэлектрика в отсутствии электрического поля расположены хаотично. В электрическом поле они выстраиваются строго по направлению силовых линий поля, „плюсом“ в одну сторону, „минусом“ в другую. При изменении направления на противоположное, молекулы тут же переворачиваются на 180°. Поэтому, при помещении диэлектрика в электрическое поле переменного тока, на полярные молекулы воздействуют силы, стремящиеся перемещать молекулы в соответствии с изменением направления поля. Возникает дипольная поляризация. В результате трения молекул при их перемещении выделяется тепло. Чем больше напряжение поля, тем больше угол поворота молекул; чем больше частота тока, тем

чаще меняется направление поля, тем чаще молекулы меняют свое положение и тем интенсивнее нагревается диэлектрик [3]. Это объясняет механизм микроволнового нагрева диэлектрических материалов, к которым относятся твердые горючие ископаемые.

Помимо дипольной поляризации, в диэлектриках, помещенных в переменное электрическое поле, возникает и ряд других видов поляризации, вызывающих выделение тепла: структурная (смещение диполей и ионов в ограниченном пространстве с возникновением при этом ударов молекул друг о друга); электронная (деформация электронных орбит); низкочастотная (передвижение ионов внутри диэлектрика с образованием объемных зарядов); ионная (упругая деформация ионов) [3]. Большинство материалов обладают двумя и более типами поляризации.

Наличие в диэлектрике незначительной концентрации свободных электронов приводит к возникновению малого тока проводимости. Протекание токов проводимости сквозь толщу диэлектрика и по его поверхности сопровождается рассеянием энергии и выделением тепла.

В идеальном диэлектрике (без потерь) энергия электростатического поля может только накапливаться и сохраняться. В реальном диэлектрике часть энергии рассеивается, превращаясь в другой вид энергии, а именно в теплоту.

Удельная мощность (Вт), выделяемая в 1 см^3 материала вследствие возникновения диэлектрических потерь, зависит, с одной стороны, от частоты и напряженности поля, а с другой, от диэлектрических свойств нагреваемого материала – тангенса угла потерь и диэлектрической проницаемости, и не зависит от его теп-

лопроводности. При этом в нагреваемом объекте, как правило, имеет место обратный градиент температуры, т.е. значение температуры внутри материала выше, чем на его поверхности. Разогрев реакционной массы до заданной температуры происходит практически безынерционно и по всему объему [3, 4].

Среди уникальных возможностей микроволновой обработки, которые невозможно реализовать при термической обработке веществ, необходимо выделить следующее:

- 1) проникновение излучения в объем обрабатываемого вещества, обеспечивающее его равномерное нагревание;
- 2) контролируемое распределение электромагнитного поля по обрабатываемому веществу;
- 3) высокая скорость нагрева;
- 4) отсутствие контакта "нагреваемое тело–нагреватель";
- 5) возможность осуществления избирательного нагрева отдельных компонентов смеси гетерогенной системы;
- 6) возможность реализации самоконтролируемого процесса;
- 7) высокий коэффициент полезного действия (теоретически близкий к 100 %) [1].

В технологическом плане применение энергии микроволн, взамен используемых в настоящее время в большинстве промышленных установок теплоносителей, позволяет значительно упростить технологическую схему, исключив все процессы и аппараты, связанные с подготовкой теплоносителя, а также вредные выбросы в атмосферу [5].

Принципиальная схема микроволновой установки включает генератор электромагнитного излучения (чаще всего магнетрон), волновод, камеру для нагрева или резонатор, систему

вентиляции и охлаждения магнетрона и камеры, систему защиты от избыточного излучения, систему измерительных приборов и блок управления.

Микроволновые установки могут представлять собой систему с ограниченным и неограниченным объемом. Камера традиционной бытовой микроволновой печи представляет собой объем, ограниченный поверхностью из шлифованного металла. Микроволновое излучение, поступающее в камеру нагрева, частично поглощается образцом, частично отражается от стенок камеры.

Тип распределения энергии в камере может быть мультимодовым или мономодовым [5]. При отражении от стенок мультимодовой печи в трех направлениях генерируются стоячие стационарные волны, называемые модами. В камере бытовой печи создается обычно от 3 до 6 таких мод, обеспечивающих равномерный нагрев. Однако, интенсивность поля в объеме камеры неодинакова, что предопределяет наличие "горячих" и "холодных" зон. Степень нагрева образца в разных точках камеры может существенно различаться, особенно если образец небольших размеров.

Кроме того, неравномерному распределению электромагнитной энергии способствует периодический режим работы магнетрона (периоды нагрева чередуются с периодами охлаждения). Часть энергии поглощается образцом, другая часть рассеивается в виде тепла в окружающую среду. В мономодовых реакторах энергия через волновод поступает непосредственно на обрабатываемый объект. Потери энергии минимальны при значительно меньшем энергопотреблении по сравнению с мультимодовыми системами. В химических мономодовых реакторах микроволновое излучение подводится к основанию реакционно-

го сосуда в виде сфокусированного луча. Мономодовый режим пригоден для обработки небольших количеств реагентов [4].

Для проведения экспериментов по микроволновой обработке, вследствие высокой стоимости специализированных микроволновых установок, чаще всего используют бытовые микроволновые печи. Бытовая микроволновая печь имеет рабочую частоту 2450 МГц, при этом длина волны составляет 12,25 см [1].

Как следует из вышесказанного, величина отклика (нагрева) различных материалов, помещенных в микроволновую печь, на действие микроволн зависит от наличия молекул, обладающих дипольным моментом.

Рассмотрим особенности микроволновой обработки твердых горючих ископаемых, а именно древесины, торфа, бурых и каменных углей, антрацитов, которые (за исключением древесины) представляют собой капиллярно-пористое многокомпонентное образование, состоящее из гетерогенной смеси неоднородной органической массы, влаги и минеральных включений различного состава [6]. При этом рассматриваемые ТГИ могут быть представлены грубой бинарной моделью "сухое вещество – свободная влага". Отклик данных бинарных моделей зависит как от сухого вещества, так и от вида и распределения влаги в нем [7].

Вследствие этого, диэлектрическая проницаемость смеси может значительно превосходить проницаемость отдельных компонентов, что отражается в неравномерности поглощения электромагнитного излучения, в частности для макромолекул углей [8].

В сухом веществе, согласно [9], чем полярнее молекула, тем легче она поглощает микроволновое излучение. Проведенный расчет [10] показал, что

по значению суммарного дипольного момента, а, следовательно, и по степени полярности, рассматриваемые твердые горючие ископаемые образуют следующий ряд: древесина – торф – бурые угли – каменные угли – антрациты, в котором полярность уменьшается. Это связано с тем, что содержание кислородсодержащих функциональных групп ($-OH$, $-COOH$) обладающих значительным дипольным моментом, в ряду твердых горючих ископаемых определяется стадией метаморфизма. Чем выше стадия метаморфизма, тем меньше таких групп содержит ТГИ [10, 11, 12]. Более того, эти полярные функциональные группы способствуют удержанию влаги за счет донорно-акцепторных взаимодействий, что также в свою очередь предопределяет чувствительность ТГИ к микроволновой обработке [6].

Вода, присутствующая в ТГИ в виде влаги, обладает очень высокой диэлектрической проницаемостью. Так, если вода входит в материал как свободная (гигроскопическая) влага, то ее диэлектрическая проницаемость составляет около 80 единиц. Для воды, адсорбируемой в виде монослоя, диэлектрическая проницаемость равна 2,5. При увеличении содержания адсорбируемой воды наступает момент, когда адсорбция прекращается, и, наряду со связанной водой, появляется свободная вода, что увеличивает диэлектрическую проницаемость [7].

Вследствие высокой диэлектрической проницаемости вода поглощает большую часть микроволнового излучения, нагревается и начинает интенсивно испаряться. Так как внутри образца вода находится в замкнутом пространстве, то с началом кипения воды создается избыточное давление, следствием чего является повышение температуры кипения воды. Распре-

деление температуры в объеме материала при микроволновом излучении создает наиболее благоприятные условия для ускорения диффузии паровоздушной смеси из внутренних слоев материала к периферийным, так как все три градиента (температура, давление, концентрация), определяющие скорость диффузии, здесь направлены в одну сторону.

Благодаря этому эффекту происходит эффективная сушка обрабатываемого материала. Эффективность сушки заключается, во-первых, в меньших энергозатратах, так как здесь не требуется прогрев всей массы материала для достижения интенсивного испарения воды, во-вторых, в повышении качества готового продукта путем уменьшения температуры нагрева материала при его обработке [13].

Если при дальнейшем воздействии микроволнового излучения на образец избыточное давление превышает предел прочности материала на растяжение, в нем происходит механическая деструкция, отражающаяся в появлении микротрещин. Переноса данное положение на рассматриваемый ряд ТГИ необходимо отметить следующие особенности. Древесина имеет анизотропное строение и проницаемость ее газами (или жидкостью) вдоль и поперек волокон весьма сильно отличается. Например, у березы коэффициент проницаемости вдоль волокон в 16000 раз больше, чем поперек. Следовательно, и влияние на структуру избыточного давления будет совершенно разным. Низкометаморфизованные угли в большей степени характеризуются коллоидным строением, в отличие от высокометаморфизованных углей, имеющих кристаллическое строение [14]. Поэтому, характер проницаемости их структуры паровоздушной смесью, а, следовательно, и влияние избыточно-

го давления будут принципиально различаться. Благодаря менее жесткому органно-минеральному скелету влияние избыточного давления на изменение внутренней структуры низкометаморфизованных углей будет проявляться намного отчетливее, чем на структуру высокометаморфизованных.

Следующей важной особенностью ТГИ является то обстоятельство, что все они благодаря своему строению являются природными адсорбентами, хотя до промышленно-приемлемых качественных показателей их необходимо дополнительно подвергнуть термогазовой или термохимической обработке.

Воздействие микроволнового излучения на ТГИ, согласно [15], является эффективным способом повышения их адсорбционных характеристик по тестовым веществам. Эффективность заключается в принципиально ином, по сравнению с общепринятой технологией получения сорбентов, механизме удаления из сорбента влаги, которая и связана с изменением адсорбционной активности. Кроме того, объемный нагрев исключает появление температурного градиента, поэтому более эффективен и безопасен для структуры ТГИ и это также повышает качественные характеристики сорбентов [2, 15].

Эффективность воздействия микроволнового излучения на твердые горючие ископаемые складывается из следующих условий:

- чем меньше плотность ТГИ, тем выше степень влияния на него микроволнового излучения;

- чем полярнее молекула сухого вещества ТГИ, тем интенсивнее она поглощает микроволновое излучение.

При этом в ряду древесины – торф – бурые угли – каменные угли – антрациты:

- электронная проводимость повышается [16];

- плотность увеличивается [16];

- степень полярности уменьшается [10].

Из этого следует, что эффективность воздействия микроволнового излучения в рассматриваемом ряду твердых горючих ископаемых снижается, но обработка древесины, торфа и бурых углей может иметь высокие результаты.

По совокупности представленной информации можно сформулировать следующие положения:

1. Микроволновой нагрев диэлектрических материалов вызывает переменное электрическое поле. Под воздействием данного поля в диэлектрике возникают явления поляризации различных видов. Удельная мощность выделяемая в 1 см^3 диэлектрика зависит от частоты и напряженности электрического поля, также от диэлектрических свойств материала, и не зависит от его теплопроводности. Отклик (нагрев) диэлектрических материалов на воздействие микроволнового излучения зависит от наличия дипольных молекул. Микроволновая обработка материалов обладает уникальными возможностями, которые невозможно реализовать при термической обработке материалов.

2. Паровоздушная смесь, возникающая при разогреве влаги в замкнутом пространстве органно-минерального скелета твердых горючих ископаемых, направлена от внутренних слоев материала к периферийным. Микроволновое излучение благодаря иному механизму разогрева образца и направленному формированию дефектов различного уровня в структуре твердых горючих ископаемых является более эффективным способом их предобработки в области изменения сорбционных свойств, чем термическое воздействие.

3. Эффективность воздействия микроволнового излучения в ряду ТГИ (древесина – торф – бурые угли – каменные угли – антрацит) снижает

ся, но обработка древесины, торфа и бурого угля может иметь высокие результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванецев А.С. Использование микроволнового воздействия при синтезе неорганических материалов // III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике. – 2006. – С. 54–58.
2. Рахманкулов Д.Л. и др. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов / Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. – М.: Химия, 2003. – 220 с.
3. <http://www.svch-tehnologii.ru/HTML/drwoodmw.html>.
4. Сарымсаков А.А., Балтаева М.М., Набиев Д.С., Рашидова С.Ш., Югай С.М. Диспергированная микрокристаллическая целлюлоза и гидрогели на ее основе // Химия растительного сырья. – 2004. – №2. – С.11–16.
5. Бахонин А.В. Разработка конструкций аппаратов для массообменных процессов с использованием сверхвысокочастотного электромагнитного излучения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2003.
6. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 556 с.
7. Федюнин П.А., Дмитриев Д.А., Воробьев А.А., Чернышов В.Н. Микроволновая термовлагодетерия / Под. общ. ред. П.А. Федюнина. – М.: Изд-во Машиностроение-1, 2004. – 208 с.
8. Сапунов В.А., Чуприна В.С., Старостюк Г.Е., Кучеренко В.А., Крюков В.Н. Возможности интенсификации окисления каменных углей // Химия твердого топлива. – 1982. – №5. – С. 36–39.
9. Singh Kedar Prasad, Kakati Mohan Chandra. Влияние атомного отношения O/C и гелиевой плотности на эффективность микроволнового обессеривания и корреляции для его прогнозирования. Effect of atomic (O/C) ratio and helium density on microwave desulphurization efficiencies and correlations for their predictions // Res. and Ind. – 1994. – 39, № 3. – С. 198-201.
10. Москаленко Т.В., Петрова Г.И., Леонов А.М., Данилов О.С. Взаимосвязь брикетизируемости и показателей, характеризующих молекулярное строение твердых горючих ископаемых // Южная Якутия – новый этап индустриального развития. Т.1. – 2007. – С.229–232.
11. Zhu Xue-dong, Zhu Zi-bin, Han Chong-Jia, Tang Li-hua. Фундаментальные исследования пиролиза угля. Ч.III. Функциональные группы и продукты пиролиза. Huadong ligong daxue xuebao = J.E. China Univ. Sci and Technol. 2000. 26, №1, С.24–27.
12. Полукоксование каменных и бурых углей / Школлер М.Б. Инженерная академия России. Кузбасский филиал. Новокузнецк, 2001. 232 с.
13. <http://www.ctt-sib.ru/svh.htm>.
14. Химия и переработка угля / В.Г.Липович, Г.А.Калабин, И.В.Калечиц и др. – М.: Химия. 1988. – 336 с.
15. Ефименко И.С., Коновалов П.Н. Микроволновое облучение эффективный способ предобработки катализаторов и адсорбентов // Успехи современного естествознания. – 2005. – №9. – С.74.
16. Еремин И.В., Лебедев В.В., Цикарев Д.А. Петрография и физические свойства углей. – М.: Недра, 1980. – 261 с. **ГИАБ**

Коротко об авторах

Данилов О. С. – инженер,
Михеев В.А. – кандидат технических наук, и.о. зав. лабораторией, комплексного использования углей,
Москаленко Т.В. – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт горного дела Севера им. Н.В.Черского СО РАН. e-mail: igds@mail.ru