

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НА СТЕПЕНЬ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ УГЛЯ

М. И. Тулепов, к.х.н.

Институт органического катализа и электрохимии
им. Д. В. Сокольского

Көмірдің дисперсті құрамына орталық планетарлы үгіткіште үгіту шартының өсерін зерттеуде ОПУ-де көмірді ұсақтау уақытын 5-тен 60 минутқа дейін көбейткенде бөлшектеу мөлшері көлемнің жоғарылауында көрсетілгендей 20% дейін өседі. Көмірді ұсақтағанға дейін және кейінгі ИК-спектрлерін салыстырғанда функционалды топтардың өзгеруі көрсетіледі: фенолды гидроксилді мөлшері көбейді және қатты ұсақталған көмірлер үшін эфир топтары бөлшектелген көмірлердің құрылысының фрагменттерінің өзгеруі, олардың бастапқы көмірмен салыстырғанда ерігіштігінің жоғарылауына әкеліп соғады. Бензол экстрактысының шығыны катализаторсыз бөлшектеу кезінде біржарым есеге артты, және катализатормен 2,4 есе артады

Түйінді сөздер: көмірдің дисперсті құрамы, бензол экстракттері, механобелсенділендіру кезіндегі бензол экстракттерінің химиялық құрамы.



Influence of a coal pulverizing conditions in centrifugal planetary mill (CPM) on disperse structure of coals are investigated. With increase in time of coal pulverizing in CPM to 60 minutes the content of the particles expressed in increase of volume increases to 20 %. Comparison of IR-spectra of coals before and after their crushing has shown change content of functional groups: increase in quantity phenolic hydroxide groups and reduction of ether groups for thinly crushing coals. The exit of a benzene extract increased in 1,5 times at dispersion without the catalyst, and in 2.4 times – with the catalyst. The chemical compound of benzene extracts changed at mechanical activation.

Key words: disperse structure of coals, benzene extract, chemical compound of benzene extracts changed at mechanical activation.

Целью большинства процессов химической переработки угля (за исключением получения углеродных материалов) является его преобразование в низкомолекулярные органические продукты, по возможности достаточно однородного состава. Превращение угля в более

привычные для химика органические соединения достигается при термической обработке и воздействии различных реагентов [1,2]. В процессе нагревания в первую очередь разрываются наиболее слабые алифатические цепочки, которыми связаны конденсированные ароматические структуры. Определяющий вклад в процесс деполимеризации бурых углей вносит разрыв связей углерод - кислород.

В данной работе применялась центробежно-планетарная мельница, работающая по принципу гравитационного измельчения, который реализуется за счет взаимодействия 2-х центробежных полей. Скорость вращения платформы составляет 700 об/мин, скорость вращения размольных сосудов – 1200 об/мин.

Для определения фракционного состава измельченных углей применен метод седиментационного анализа.

В работе изучено измельчение дисперсного состава углей и выделенных из них бензольных экстрактов в зависимости от условий измельчения угля (время 5-60 мин., число оборотов 400-1200, наличие и тип катализатора). Установлено, что с увеличением времени измельчения угля в ЦПМ от 5 до 60 мин. содержание частиц, выражаемое в увеличении объема, возрастает до 20 % (табл. 1). С увеличением числа оборотов размольных сосудов от 400 до 1200 наблюдается увеличение выхода фракции угля с размером частиц 2 мкм. Обработка угольных проб в ЦПМ показала, что оптимальным режимом измельчения является 800 об/мин, при котором уголь примерно на 80 % состоит из фракции ≤ 5 мкм, что обеспечивает получение стабильной пасты для глубокого превращения угля при гидрогенизации. Указанная зависимость проявляется для соотношения M_n/M_w - 1/7 и 1/10 при измельчении фракции угля как совместно с катализатором ($0,2\% \text{Mo}^{2+} + 1\% \text{Fe}^{3+}$), так и без добавления солей катализатора к углю.

Для выяснения изменений, происходящих в структуре диспергированных в различных условиях проб угля, а также бензольных экстрактов, выделенных из бурого угля до и после его измельчения, проведено их исследование методами ИК-спектроскопии и химического анализа. Установлено, что после измельчения угля содержание углерода уменьшается от 72,3 до 71,8 % в пробах, диспергированных без катализатора, и до 70,7 % - с катализатором. Содержание водорода изменилось незначительно. Величина атомного отношения C/H уменьша-

Таблица 1

Влияние числа оборотов ЦПМ на дисперсность проб угля

Число оборотов в минуту	Содержание частиц с размером, мкм (%)							Суммарное содержание углерода $\leq 0,5$ мкм	Размер частиц, мкм	
	<0,5	0,5-1	1-2	2-3	3-4	4-5	>5		минимальный	максимальный
ЦПМ, M_p/M_w - 1/7, измельчение угля без катализатора										
400	36,1	16,1	19,4	14,8	9,7	3,9	–	71,6	0,26	5
800	29,8	21,8	21,9	11,4	10,3	4,8	–	73,5	0,25	4,8
1200	24,5	28,4	27,1	12,3	5,2	2,3	0,2	80,0	0,34	5,4
ЦПМ, M_p/M_w - 1/7, измельчение угля с катализатором										
400	22,2	23,6	26,2	14,4	8,9	4,4	0,3	72,0	0,22	5,4
800	29,9	23,9	22,2	12,0	7,8	3,9	0,3	76,0	0,23	5,6
1200	44,9	23,3	15,3	10,5	5,7	0,3	–	83,5	0,22	4,4
ЦПМ, M_p/M_w - 1/10, измельчение угля без катализатора										
400	26,6	22,4	27,4	13,9	7,6	2,1	–	76,4	0,32	5
800	46,2	21,0	20,5	7,7	2,8	1,5	0,3	87,7	0,23	5,4
1200	48,5	19,7	18,4	9,1	4,0	0,3	–	86,6	0,25	4,4
ЦПМ, M_p/M_w - 1/10, измельчение угля с катализатором										
400	36,2	20,5	20,5	11,3	7,0	2,3	0,2	77,2	0,23	5,4
800	41,2	22,5	21,4	10,7	3,7	0,5	–	85,1	0,23	4,6
1200	39,7	19,8	22,4	11,3	5,8	1,0	–	81,9	0,27	4,6

лась от 13,6 для исходного угля до 13,07 - для измельченных проб. Эта закономерность изменения химического состава наблюдалась при всех режимах работы ЦПМ.

Сравнение ИК-спектров углей до и после их измельчения показало изменение содержания функциональных групп, а именно: увеличение количества фенольных гидроксильных групп и уменьшение эфирных групп для тонкоизмельченных углей. Данные химического функционального анализа также свидетельствуют о том, что измельчение угля приводит к образованию активных кислых групп, преимущественно фенольного характера. Содержание карбоксильных групп практически не изменяется.

Проведено исследование структурно-химических параметров угля до и после его диспергирования в ЦПМ. Возрастание содержания углерода в фенольных гидроксилах указывает на протекание процессов

разрушения углерод-кислородных связей в эфирных группировках, что подтверждается также уменьшением интенсивности полос поглощения в области 1330-1250 см⁻¹ по ИК-спектрам для диспергированных проб по сравнению с ИК-спектром исходного угля.

Изменение фрагментов структуры диспергированных углей приводит к повышению их растворимости по сравнению с исходным углем. Выход бензольного экстракта возрастал в 1,5 раза при диспергировании без катализатора и в 2,4 раза - с катализатором. Изменялся химический состав бензольных экстрактов при механоактивации.

В составе экстракта (табл. 2), выделенного из измельченного совместно с катализатором угля, отмечено снижение содержания углерода в ароматической конденсированной форме от 6 - для исходного угля до 4 и увеличение содержания углерода в CH₂-группах от 15 до 26, что указывает на вероятность частичного разрушения конденсированных ароматических систем и образование алифатических и алициклических групп типа CH₂ при диспергировании бурого угля совместно с катализатором.

Таблица 2

Структурные параметры для исходного бурого угля и продуктов его диспергирования совместно с катализатором на воздухе

Число оборотов в минуту	С % от ОМУ	Н	С/Н	Содержание углерода в группах, %				
				CH _{ар}	CH ₃	CH ₂	COH	CO
Исходный уголь	72,0	4,6	15,65	6,0	10,5	15,3	7,9	3,7
		$M_n/M_w = 1/4$						
800	69,7	5,0	13,94	4,1	7,1	26,1	8,3	6,0
1200	70,1	5,0	14,02	4,3	7,8	24,0	10,6	7,6
		$M_n/M_w = 1/7$						
1200	70,9	4,9	14,46	11,6	2,9	27,4	10,5	1,3
1800	70,8	4,9	14,44	6,6	8,1	20,7	10,7	3,7

Изучено термическое разложение образцов бурого угля в среде пастообразователя, измельченного на ЦПМ в среде воздуха в присутствии катализатора (0,2 % Mo⁶⁺+1%Fe⁸⁺) и без них (табл. 3). Исследование термического разложения механоактивированных углемасляных

Таблица 3

Термическое разложение бурого угля, измельченного на ЦПМ

Образец			Область максимального разложения ($T_1 - T_2$) ⁰	$T_{\max,0}$
исходный уголь Кияктинского месторождения			320-380 (60)	340
без катализатора	$M_{\text{п}}/M_{\text{ш}} - 1/4$	400 об/мин	295-360 (65)	310
		800 об/мин	285-330 (45)	305
		1200 об/мин	290-350 (60)	322
	$M_{\text{п}}/M_{\text{ш}} - 1/7$	400 об/мин	300-380 (80)	340
		800 об/мин	290-375 (85)	350
		1200 об/мин	305-345 (40)	320
с катализатором	$M_{\text{п}}/M_{\text{ш}} - 1/4$	400 об/мин	270-304 (34)	290
		800 об/мин	264-290 (24)	280
		1200 об/мин	283-300 (17)	297
	$M_{\text{п}}/M_{\text{ш}} - 1/7$	400 об/мин	260-290 (30)	270
		800 об/мин	283-308 (25)	290
		1200 об/мин	280-298 (18)	295

паст показало, что бурый уголь, диспергированный в среде пастообразователя, имеет два максимума с максимумами основного разложения при температурах 260 °С и 290 °С, характерные для пастообразователя и угля. Механообработка угля в среде пастообразователя на мельнице при частотах вращения 400 и 800 мин⁻¹ приводит к снижению T_{\max} до 320 °С.

Температурный интервал максимального разложения $T_1 - T_2$, определяемый от начала до конечного разложения, наименьший при 800 об/мин (~100), в то время как при 1200 об/мин и для исходного угля он составляет 60°.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что при тонком измельчении углей на воздухе и в среде пастообразователя

имеются некоторые общие закономерности. При измельчении угля в центробежно-планетарной мельнице на воздухе наблюдаются общие закономерности по изменению химического состава экстрактов. Основным показателем механохимического воздействия на характер термического разложения кияктинского бурого угля является снижение температуры максимума основного разложения, достигающее при размоле в 800 об/мин.

Таким образом, показано, что основные изменения процесса термического разложения угля в присутствии катализаторов и пастообразователя (табл. 3) происходят при $M_n/M_{ш} - 1/4$ в зависимости от числа оборотов в минуту. Температура максимума основного разложения снижается от 440 °С для исходного угля до 400 и 405 °С - для угля, измельченного при 400 и 800 об/мин, соответственно в отсутствие пастообразователя.

В среде пастообразователя оптимальное соотношение $M_n/M_{ш} - 1/4$. Температура максимума основного разложения снижается от 340 °С для исходного угля с пастообразователем до 290 °С - для угля, измельченного при 400 и 800 об/мин соответственно. Дальнейшее увеличение числа оборотов ЦПМ до 1200 об/мин приводит к увеличению температур максимума основного разложения до 422 °С без пастообразователя и до 320 °С - в присутствии пастообразователя.

Литература

1. Фальбе Ю. М. Химические вещества из угля. - М.: Химия, 1984. - 160 с.
2. Уилсон К. Л. Уголь - «мост в будущее». - М.: Недра, 1985. - 170 с.