

ВЫВОДЫ

1. Отработан процесс хлорирования м-толуиловой кислоты по метильной группе путем термического инициирования при различных температурах.

2. Показано, что содержание хлора, близкое к теоретическому при монозамещении (97,35%) достигается через 2 часа при температуре процесса 90⁰C.

3. Отработана стадия аминирования м-(хлорметил)бензойной кислоты под воздействием 5-кратного избытка водного аммиака.

4. Показано, что максимальное содержание азота (93,6% от теоретического) достигается через 9 часов при температуре 80⁰C.

5. Проведена наработка продукта в оптимальных условиях с целью всестороннего изучения его свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлев В.А., Макридин В.П. Исследование процессов алкилирования сополимера стирола и дивинилбензола // НИИТЭХИМ "Депонированные научные работы", г.Черкассы, 1988г. № 93-ХП88
2. Журавлев В.А., Мурашкина Т.В., Максимкина Л.М. Исследование процессов сульфометилирования фенола // ВИНТИИ "Депонированные научные работы", г.Москва, 1994г. № 2030-В94
3. Журавлев В.А., Макридин В.П., Трусова Т.В. К вопросу расширения сырьевой базы в производстве анионитов // Труды международной научно-практической конференции "Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты". г.Кемерово, 2001г., с.30-31
4. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза // М. : Химия, 1982, с.100
5. Бобранский Б. Количественный анализ органических соединений // Перевод с польского под ред. Н.Э. Гельман. М. : Химия; 1961, с.85.

УДК 662.62 : 552.57

Н.И.Федорова, Ю.Ф.Патраков

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО БАРЗАССКОГО УГЛЯ

Принципиальная возможность изменения реакционной способности углей может быть достигнута посредством интенсивного механохимического воздействия на угольное вещество. С физической точки зрения при механоактивации угля происходит его диспергирование, приводящее к увеличению удельной поверхности, раскрытию недоступных ранее пор. С химической точки зрения основной результирующий эффект этого многофакторного процесса можно описать как деформацию угольного вещества, приводящую к изменению межатомных и межмолекулярных связей, сопровождающуюся их ослаблением и в предельном случае вызывающую механиче-

ский разрыв химических связей и образования большого количества активных радикалов [1]. При этом направленность и глубина структурных и химических превращений органической массы углей (ОМУ) зависят как от вида и интенсивности передачи механической энергии, так и от свойств самого угля. Таким образом, логично предположить, что механоактивационная обработка углей может способствовать изменению их термической устойчивости, растворимости и реакционной способности в процессах их последующей переработки.

Цель публикуемой работы – изучить влияние предварительной механоактивации методом гидростатической обработки

барзасского угля на процесс термической деструкции в инертной атмосфере.

Влиянию механоактивации углей посвящено значительное число работ, отражающих различные аспекты данной проблемы [1-6]. Угольные образцы, при измельчении в аппаратах различной конструкции, подвергаются комплексному механическому воздействию (удар, сдвиг, сжатие, скол и др.), поэтому при изучении процесса очень трудно дифференцировать влияние каждого из них. В связи с этим в данной работе использован метод гидростатической обработки (ГСО) [6,7], позволяющий выделить преимущественно один вид воздействия – равномерное объемное

Характеристика барзасского угля

Таблица 1

Технический анализ, %			Элементный состав, % на daf					Петрографический состав, %	
W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	S	N	O	витринит	липтинит
0,3	34,6	47,0	83,1	8,3	1,8	0,4	6,4	10	90

сжатие образца.

В экспериментах использовали плитчатую разновидность сапромикситового угля Барзасского месторождения Кузбасса, который после измельчения менее 0,2 мм имел характеристики, представленные в табл.1.

Для предварительной обработки угля высоким гидростатическим давлением использовалась экспериментальная установка, разработанная Донецким физико-техническим институтом [6]. По методу создания давления – это установка прямого действия системы поршень – цилиндр. Она монтируется на гидравлическом прессе, и состоит из прикрепленного к ползуна пресса подвижного блока со штоком и нижнего блока с контейнером высокого давления. В контейнер заливается рабочая жидкость (веретенное масло) и образцы углей (по 10 грамм), герметизированные резиновой оболочкой, в специальной сетчатой корзине погружаются в рабочую камеру. Затем опускается траверса пресса, со скоростью 2 мм/сек; шток входит в контейнер и сжимает жидкость рабочей камеры. По манометру контролируется давление в главном цилиндре пресса. При достижении необходимого давления траверса останавливается, и дается выдержка, 15-20 сек. Давление сбрасывается при открытии крана, служащего для слияния жидкости из рабочего цилиндра. Ошибка фиксированных значений давления ГСО составляет $\pm 5\%$. Угольные образцы обрабатывались давлением 100 и 200 МПа. При этом следует отметить, что после обработки давлением, исследуемые угольные образцы не изменили своего физического состояния.

Структурные изменения в угле, произошедшие при механообработке по сравнению с исходным образцом, фиксировали методом ИК-спектроскопии по содержанию основных групп и связей в химической структуре.

Исследование проводили на

спектрофотометре фирмы «Perkin-Elmer» System-2000 с использованием фотоакустического детектора MTEC Model 200.

Известно, что при механическом воздействии на угли наблюдаются изменения их хи-

дам выше указанных атомных группировок [1-4].

Сравнивая спектры барзасского угля до и после ГСО (рис.1), отметим, что с увеличением давления возрастает доля ароматических структур (увеличение интенсивности полос

Таблица 2

Выход спиртобензольного экстракта из исходного и механоактивированных углей

Угольный образец	Выход экстракта, % ОМУ
Барзасский уголь:	
исходный	6,3
механоактивированный	
при 100 МПа	6,0
при 200 МПа	7,9

мического строения.

Изменение в ИК-спектрах интенсивностей полос атомных группировок (CH_{ap} , CH_3 , $\text{C}=\text{O}$, COH), а также углерода в конденсированной ароматической форме связано с различными механохимическими превращениями в органическом веществе угля. Первичный акт механической деструкции обусловлен разрывом наиболее слабых углерод-углеродных и углерод-кислородных связей с образованием концевых свободных радикалов, которые далее участвуют в реакциях распада, замещения, присоединения, диспропорционирования и т.д., что приводит к различным по величине механохимическим выхо-

дам 1600, 3050 cm^{-1}). При этом наблюдается изменение соотношения интенсивности полос поглощения в области 770-870 cm^{-1} , относящихся к деформационным колебаниям связей С-Н в ароматических ядрах, отмечается увеличение степени конденсированности ароматических систем ($D_{870}/D_{770-800}$). Несколько увеличилась интенсивность полосы 1150 cm^{-1} характерная для третичных спиртовых группировок, что может указывать на деструкцию наиболее слабых углерод-кислородных связей в кислородных мостиках ОМУ. Отмечается увеличение интенсивности фенольной полосы при 1250 cm^{-1} , которое может быть обу-

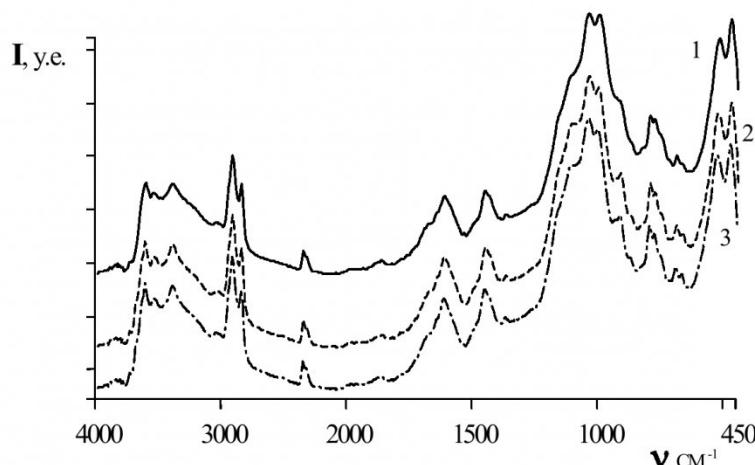


Рис.1. ИК-спектры исходного (1), механоактивированного при 100 МПа (2) и 200 МПа (3) барзасского угля

Таблица 3
Основные результаты термогравиметрического анализа

Угольный образец	T_{\max} , °C	V_{\max} , %ОМУ/мин	Δm (200-400), %ОМУ	Δm (400-600), %ОМУ	Δm (160-800), %ОМУ
Исходный уголь	460	9,1	8,6	63,7	86,7
Механоактивированный при 100 МПа	470	8,0	5,8	53,4	72,5
Механоактивированный при 200 МПа	470	7,3	5,8	49,1	71,2

словлено механодеструкцией арилалкильных эфирных групп при разрыве кислородного мостика со стороны бокового радикала и последующего перераспределения водорода, либо при разрыве углерод-кислородных связей в алифатических боковых радикалах [1,4]. Увеличиваются деформационные колебания алифатических групп при 1380 и 1440 cm^{-1} . Отмечается снижение интенсивности полос неплоских колебаний С-Н непредельных группировок при 910, 890 и 965 cm^{-1} . Возможно, это свидетельствует о том, что в процессе механообработки происходит химическое взаимодействие непредельных связей в различных реакциях поликонденсации, приводящих, по-видимому, к межмолекулярному сшиванию соседних радикалов [1,5].

Для предварительной оценки влияния механообработки была проведена низкотемпературная экстракция испытуемых проб углей спиртобензольной смесью (1:1) по методу Грефе в течение 6 часов. Механоактивация угля не привела к увеличению выхода спиртобензольного экстракта, прирост составил всего 1,5%, т.е. в пределах погрешности определения (табл. 2).

Термогравиметрическое исследование исходного и механоактивированных образцов проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия). Масса образцов 100 мг, тигель – платиновые тарелочки, нагрев до 800°С, скорость нагрева – 10 °С/мин, среда – гелий, объемная скорость 500 мл/мин. Регистрировали потерю массы образца (ТГ) и скорость потери массы

(ДТГ). Для характеристики процесса термического разложения углей были выбраны следующие показатели: температура максимума основного разложения углей (T_{\max}), скорость разложения в точке перегиба (V_{\max}), потеря массы (Δm) в интервале температур 200-400 °С, потеря массы (Δm) в интервале температур 400-600 °С, потеря массы (Δm) в интервале температур 160-800 °С. Результаты обработки термограмм представлены в табл.3.

Из анализа приведенных данных видно, что механоактивация барзасского угля методом ГСО приводит к повышению температуры максимума основного разложения (T_{\max}) практически на 10°С. При этом происходит снижение скорости основного разложения (V_{\max}), рассчитанной для точки перегиба кривой ДТГ, с 9,1 до 7,3 %ОМУ/мин в зависимости от давления обработки. Происходит снижение потери массы во всех исследуемых интервалах температур для образцов подвергшихся механоактивации и с ростом давления обработки этот эффект усиливается.

Уменьшение потери массы в интервале температур 200-400°С у обработанных образцов объясняется тем, что механическое воздействие на угли вызывает генерацию газообразных продуктов. В нашем случае после ГСО наблюдается увеличение объема резиновой оболочки, в которой находились испытуемые образцы углей при механообработке. Состав газовой среды нами не определялся, но известно, что при наложении на образец угля статического давления выделяющиеся газы со-

держат в своем составе О₂, CO₂, CO, метан и его гомологи до пентана включительно [1,6,7]. Выделение CO₂ при механической обработке углей в атмосфере азота авторы объясняют процессами декарбоксилирования, появление углеводородных газов – деструктивными процессами органического вещества угля с немедленным заполнением не скомпенсированных связей выделяющимся водородом ОМУ.

Уменьшение потери массы в интервале температур 400-600°С и при конечной температуре 800°С, вероятно, можно объяснить тем, что одновременно протекающие при ГСО процессы деструкции и стабилизации образующихся радикальных фрагментов в органическом веществе барзасского угля, способствуют формированию новых относительно крупных блоков в структуре ОМУ, которые в дальнейшем, при пиролизе, участвуют в процессах поликонденсации, увеличивая тем самым выход углеродного остатка. Косвенным подтверждением данного высказывания может служить и тот факт, что при термическом растворении данных механоактивированных образцов в жидких продуктах увеличивается доля асфальтенов, т.е. высокомолекулярных углеводородных фракций [8].

Таким образом, проведенное исследование показало, что термической деструкцией угля можно управлять за счет механического воздействия. В результате механоактивации методом ГСО органическая масса барзасского угля претерпевает определенные изменения, которые проявляются в увеличении

температуры максимума основного разложения, некотором снижении скорости основного разложения, и увеличении вы-

хода карбонизированного углеродного остатка, который в дальнейшем может быть использован в качестве основы

для приготовления углеродных адсорбентов различного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. –М.:Недра, 1993.176 с.
2. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Кузнецова Л.А., Каницкая Л.В., Чебунина Т.В. Влияние механоактивации на состав продуктов экстракции бурых углей различных месторождений// Химия твердого топлива, 1992.№2. С. 24-27.
3. Гирина Л.В., Лукьяненко Л.В., Аммосова Я.М., Думбай И.Н., Стригильский В.П., Селецкий Г.И. Изменение физико-химических свойств бурого угля при механических воздействиях различного характера// Химия твердого топлива, 1991. №5. С. 37-42.
4. Хренкова Т.М., Кирда В.С., Антонова В.М. Деструктивные превращения при механическом воздействии на остаточный уголь// Химия твердого топлива, 1991. №5. С. 17-20.
5. Сороко Т.И., Дмитриева В.И. Изменение физико-химических характеристик угля под воздействием упругих деформаций// Химия твердого топлива, 1985. №3. С. 11-16.
6. Баранов С.Н., Самойленко Г.В., Неронин Н.К., Черный Ю.Ф. Изменение физико-химических свойств каменных углей при воздействии высоких давлений// Деструкция и окисление ископаемых углей: Сб. науч. тр. Киев, Наук. думка, 1979. С. 45-55.
7. Неронин Н.К. Исследование воздействия давления на ископаемые угли и перспективы использования результатов в народном хозяйстве // Химия и переработка угля: Сб. науч. тр. Киев: Наук. думка, 1987. С. 77-87.
8. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Денисов С.В. Неизотермическое растворение механоактивированных липтинитового и витринитового углей буруугольной стадии // Химия твердого топлива, 2001. №2. С. 56-61.

□ Авторы статьи:

Федорова
Наталья Ивановна
- канд.хим.наук, с.н.с. (Институт угля и
углемеханики СО РАН, г. Кемерово)

Патраков
Юрий Федорович
- канд. техн.наук, зав. лаб. химии и химиче-
ской технологии угля(Институт угля и угле-
химии СО РАН, г. Кемерово)

УДК 622.648.24

Г.А. Солодов, А.Н. Заостровский, А.В. Папин, Т.А. Папина

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

В связи с возрастающими требованиями к защите окружающей среды возникают проблемы транспортирования и использования угля с целью получения энергии. В связи с этим привлекает внимание новый вид суспензионного топлива из угля – водоугольное топливо (ВУТ), которое является смесью тонкоизмельченного угля с водой (водоугольная суспензия) [1].

Создание устойчивых водоугольных суспензий (ВУС) является одной из важных задач стоящей перед исследователями. Устойчивость суспензий

зависит от многих факторов, таких, как дисперсность угольных частиц, их окисленность, характер взаимодействия частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды, сольватация и т.д. Улучшить свойства ВУС и передать им большую устойчивость можно путем введения в систему стабилизирующих добавок – реагентов-пластификаторов, действие которых связано с образованием адсорбционных слоев на поверхности твердой фазы. Сольватные слои, образующиеся при адсорбции стабилизатора, препятствуют слипанию и агрегированию частиц,

т.е. способствуют их седиментационной устойчивости [2, 3].

Создание оптимальных угольных суспензий связано с поиском универсальных реагентов или их композиций, которые одновременно выполняли бы функции реагента, ингибитора, разжижителя и стабилизатора.

С целью подбора наиболее эффективных стабилизаторов водоугольных суспензий, в данной работе было изучено влияние следующих реагентов: желатина, карбоксиметилцеллюзы (КМЦ), лигносульфоната (ЛСТ), гумата натрия.