

УДК 662.737

Н.И. Федорова, Ю.Ф. Патраков

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОМЕТАМОРФИЗОВАННЫХ УГЛЕЙ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Одним из возможных технологических направлений, позволяющей существенно расширить масштабы и область энергетического использования углей, является приготовление «жидких» композиционных органоводоугольных топлив (КОВУТ) для замены нефтяных котельных мазутов.

Основные физико-химические свойства таких топлив определяются: природой и соотношением твердой и жидкой фаз; видом химических добавок (пластификаторов, эмульгаторов и стабилизаторов); способом получения трехфазных систем.

КОВУТ можно приготавливать из углей различных технологических марок, но при этом большое значение имеют их физико-механические и химические свойства, которые должны быть оптимальными и соответствовать как для установок их приготовления, так и для сжигания.

Уголь должен быстро и тонко измельчаться, образовывать с водой высококонцентрированные стабильные во времени системы и при этом интенсивно и эффективно сгорать.

Например, известно, что от степени метаморфизма и петрографического состава зависит дробимость твердых топлив, а лучшие топливные супензии получают из гумусовых углей с большим содержанием витринита [1,2].

Приготовление топливных композиций связано с решением широкого круга вопросов физической химии и физико-химической механики дисперсных систем.

Дисперсные системы типа твердое тело-жидкость представляют собой пространственные структуры из частиц твердой (дисперской) фазы [3]. Процесс структурообразования определяется природой поверхности частиц твердой фазы, их формой и гранулометрическим составом.

Каменные угли различной степени метаморфизма характеризуются мозаичной поверхностью с определенным гидрофильно-гидрофобным балансом. Гидрофильность поверхности частиц углей обусловливается достаточным содержанием кислородсодержащих функциональных групп. Частицы углей, характеризующиеся высокой гидрофильностью поверхности, обладают выраженной способностью к образованию развитых гидратных слоев вокруг себя и благодаря этому – прочных структурных каркасов в топливных системах, что сказывается на седиментационной устойчивости.

Следовательно, состояние окисленности поверхности угольных частиц должно влиять на

реологические свойства супензий. Изменение состава и количества кислородсодержащих групп может быть осуществлено прямым окислением различными реагентами, введением добавок до помола или в процессе получения топливных композиций, например, при использовании современных высокоэнергонапряженных мельничных устройств - дезинтеграторов, вибромельниц, аппаратов вихревого слоя, проточных мельниц-активаторов, кавитационных аппаратов.

Цель данного исследования – изучить влияние предварительной механоактивационной обработки в воздушной и водной среде углей на изменение их физико-химических свойств.

В качестве объектов исследования использовали товарные пробы естественно окисленных углей марки СС разреза «Шестаки» и марки Т разреза «Апанасовский», измельченные до размера частиц 0.25-0.5 мм.

Выбор объектов был определен тем, что выветрившиеся угли, часто составляют большую часть вскрытых пластов Кузбасса, относятся к отходам угледобывающей отрасли и не находят своего квалифицированного применения. А между тем, в силу своего специфического химического состава могли бы использоваться для приготовления топливных композиций.

Механохимическую обработку (МО) угольных образцов осуществляли в аппарате ударно-истирающего принципа действия (АГО-2, разработка ИХТТиМ СО РАН) в течении 10 мин в воздушной и водной среде.

Предполагалось, что в последнем случае кроме ультратонкого помола возможно протекание на поверхности угольных частиц окислительно-гидролитических процессов с образованием различных кислородсодержащих функциональных групп. Для мокрого диспергирования на первом этапе простым смешением приготовили водно-угольную смесь в соотношении 1:1 и подвергали ее механообработке. Далее полученную угольную супензию высушивали при температуре 60°C до воздушно-сухого состояния, после чего подвергали аналитическому исследованию.

Содержание кислорода в «активной» форме определяли по сумме его количества в виде фенольных, карбонильных и карбоксильных групп, а в «неактивной» форме – по их разности. Количество карбонильных групп определяли по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных – ионным обменом с гидрокси-

Таблица 1. Характеристика исследованных проб угля*

Марка угля	Технический анализ, %		Элементный состав, % на daf			H/C	O/C
	W ^a	A ^d	C	H	(O+N+S)		
СС исх	4.9	16.4	71.7	2.8	25.5	0.47	0.27
СС мо	5.6	16.0	71.5	2.6	25.9	0.44	0.27
СС мо ¹	12.0	16.0	70.7	2.6	26.7	0.44	0.28
Т исх	1.7	9.2	84.6	3.6	11.8	0.51	0.10
Т мо	2.2	9.2	84.7	3.4	11.9	0.48	0.11
Т мо ¹	3.8	9.2	83.7	3.2	13.1	0.46	0.12

*мо- механообработка в воздушной среде, мо¹ – в водной среде

Таблица 2. Распределение кислорода по функциональным группам

Марка угля	Функциональный состав, мг-экв./г ому			Кислород в группах, масс. %	
	-COOH	-OH	>C=O	«активных» O _{акт}	«неактивных» O _{неакт}
СС исх	0.05	1.35	0.32	0.7	24.8
СС мо	0.18	1.64	0.14	3.3	22.6
СС мо ¹	0.08	1.96	0.57	3.9	22.8
Т исх	0.17	0.57	1.16	2.4	9.4
Т мо	0.45	0.58	1.29	3.4	8.5
Т мо ¹	0.30	0.55	1.06	2.7	10.4

*мо- механообработка в воздушной среде, мо¹ – в водной среде

дом натрия.

Микрофотографии угольных образцов получали на сканирующем электронном микроскопе *JEOL JSM – 6390LA*.

Термический анализ проводили на термоанализаторе фирмы *Netzsch STA 409* в следующих условиях: масса образца 36 мг; тигель платиново-иридьевый; нагрев до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин в среде гелия. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ).

Характеристика исследованных образцов углей приведена в табл. 1. Следует отметить, что после механообработки зольность углей практически не изменилась и в модифицированных образцах отмечается небольшое снижение отношения H/C.

В обоих угольных образцах подвергнутых ме-

ханическому воздействию вне зависимости от условий ее проведения наблюдается некоторое увеличение отношения O/C и содержания кислорода в «активной» форме (табл. 2). При этом следует отметить, что наиболее значимый его рост отмечается для угля марки СС. Подобного рода изменения, вероятно, связаны с окислительными процессами, протекающими при механообработке.

Результаты термогравиметрического анализа косвенно подтверждают увеличение содержания «активных» кислородсодержащих функциональных групп. При пиролизе в инертной атмосфере наблюдается увеличение потери массы для всех механообработанных образцов в интервале температур 200–400°C, в котором и происходит их термическая деструкция (табл. 3). При этом установлено и то, что для всех модифицированных образцов отмечается увеличение выхода летучих продуктов и в высокотемпературной области, что может положительно сказаться при их сжигании.

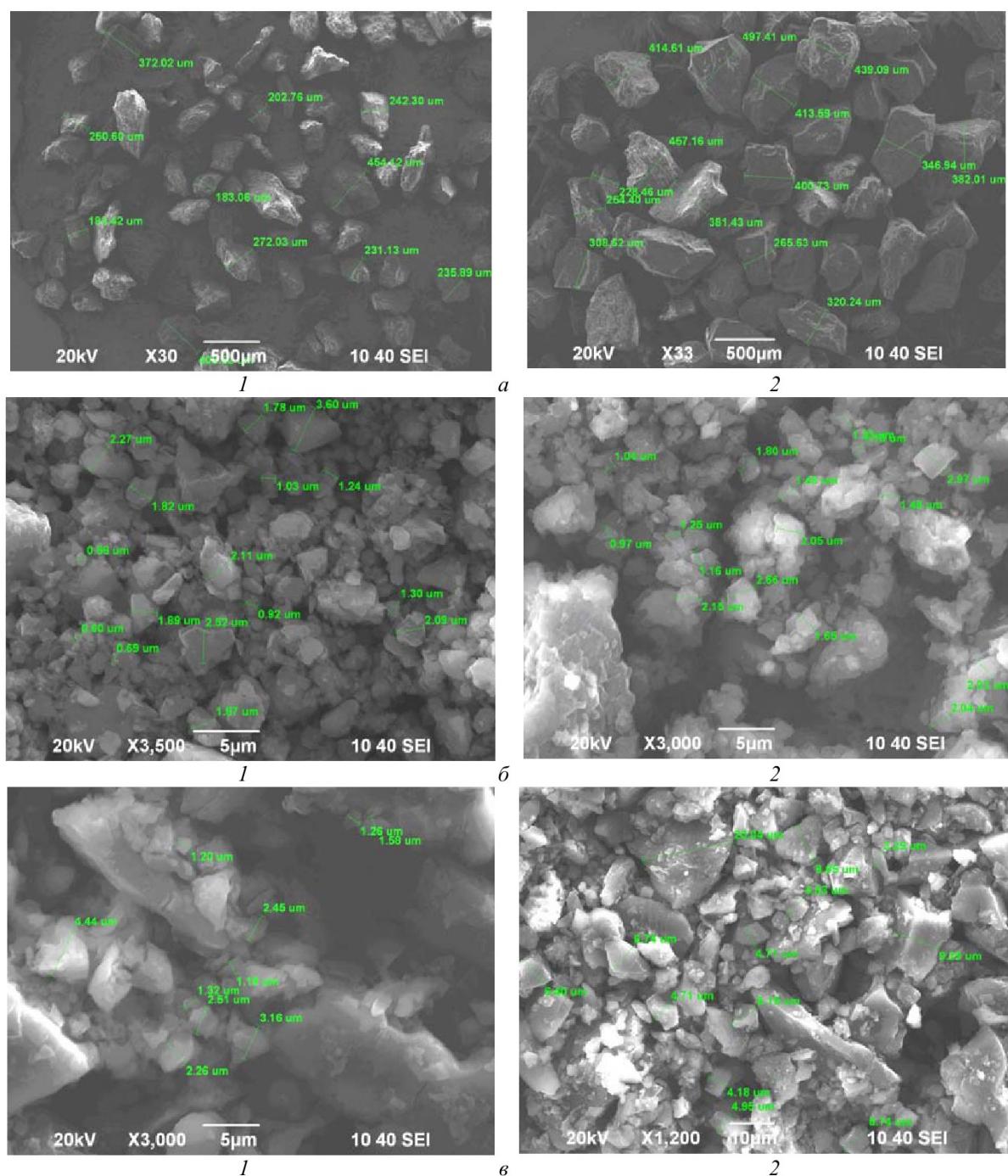
После механического воздействия в воздушной среде угольные образцы представляли собой сыпучие тонкодисперсные порошки с содержанием частиц с размером 5–10 мкм до 90% (рис. 1, б). Различия во внешнем виде наблюдались после механообработки водоугольных смесей.

Так, например, из угля технологической марки Т была получена жидккая, гомогенная суспензия, хорошо сливающаяся из мельничного барабана. Однако суспензия, приготовленная на основе угля СС, была очень вязкой и оказалась налипшей на шары и стенки мельницы, которую пришлось удалять механически. Очень высокую вязкость дан-

Таблица 3. Результаты термогравиметрического анализа

Марка угля	Потеря массы, %, в интервале температур, °C		
	200-400	400-600	600-900
СС исх	6.3	10.0	11.8
СС мо	6.4	11.4	13.2
СС мо ¹	6.8	10.0	12.1
Т исх	3.2	5.7	8.1
Т мо	3.3	6.2	8.8
Т мо ¹	3.8	6.4	9.9

*мо- механообработка в воздушной среде, мо¹ – в водной среде



Микрофотографии образцов исходного (а), механообработанного в воздушной (б) и водной среде(в) углей марок СС (1) и Т (2)

ной суспензии, по-видимому, можно объяснить не только значительным увеличением внешней удельной поверхности при ультротонком помоле, но и высокой ее гидрофильтностью (увеличение гидроксильных групп, табл. 2), которая обуславливает образование адсорбционно-сольватных слоев, толщина которых преобладает над объемными слоями дисперсионной среды [4]. При этом возникает прочная адгезионная связь между дисперской поверхностью твердого вещества и образующейся гидратной пленкой, разрушить которую механическими усилиями практически невозможно.

Таким образом, проведено исследование влияния механохимической обработки в воздушной и водной среде на физико-химические характеристики углей высокой стадии метаморфизма технологических марок СС (слабоспекающийся) и Т (тощий). Установлено, что вне зависимости от условий проведения механического воздействия в обоих угольных образцах наблюдается увеличение отношения О/С и содержания кислорода в «активной» форме, что связано с окислительными процессами, протекающими при механообработке.

С использованием механохимического воздействия из смеси угля марки Т и воды в соотношении (1:1) была получена гомогенная, текучая водоугольная суспензия, обладающая хорошей стабильностью (не расслаивалась в течении 10 сут). При использовании угля марки СС водоугольная смесь была в виде вязкой пасты.

Поэтому для получения текучей суспензии из подобных углей необходимо увеличение количе-

ства дисперсионной среды (воды), либо применение специальных реагентов, способных разрушать сольватные оболочки на поверхности угольных частиц.

Работа выполнена при поддержке Интеграционной программы Сибирского отделения РАН по проекту «Энергосбережение СО РАН» и Гранта РФФИ 07-08-96019 р_урал_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хилько С.Л., Титов Е.В. Физико-химические аспекты приготовления трехфазных коллоидных топлив // Химия и технология топлив и масел. 2007. №1. С. 52-56.
- Хилько С.Л., Титов Е.В. Физико-химические аспекты приготовления топливных суспензий // Химия и технология топлив и масел. 2007. №3. С. 52-56.
- Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1982. 400 с.
- Ларина А.А., Макаров А.С. Влияние степени окисленности поверхности природных углей на реологические свойства высококонцентрированных водоугольных суспензий // Химия твердого топлива. 1992. №2. С. 39-42.

□ Авторы статьи:

Федорова
Наталья Ивановна
– канд. хим. наук, с.н.с. Института
угля и углехимии СО РАН,
chem@kemnet.ru

Патраков
Юрий Федорович
– докт. хим. наук, зав. лабораторией
Института угля и углехимии СО
РАН, chem@kemnet.ru

УДК 532.5

Ю.О. Афанасьев, А.Р. Богомолов, П.В. Дадонов

К РАСЧЕТУ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫХ ТАРЕЛОК НАСАДОЧНЫХ КОЛОНН

В различных отраслях промышленности применяют поверхностные массообменные аппараты,

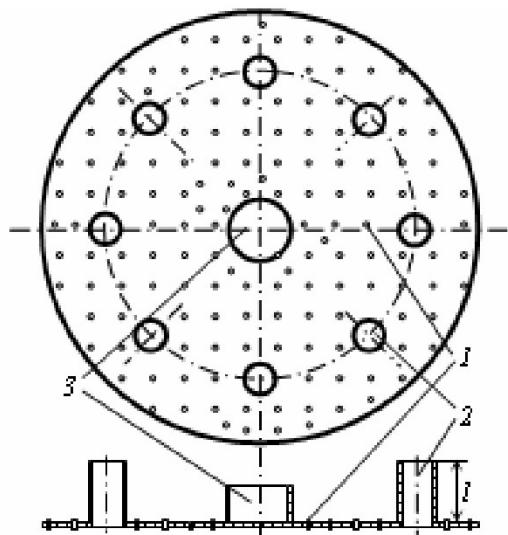


Рис 1. Конструкция распределительной тарелки: 1 – отверстия оросителя; 2 – газопроводящие патрубки; 3 – кольцевой перелив

к которым относят распространенные в процессах разделения смесей или поглощения компонентов жидким поглотителем насадочные колонны. Одной из трех основных частей насадочных колонн считают оросительное устройство для распределения жидкости по сечению загруженной в аппарат насадки.

От надежной работы распределительных устройств зависят основные технологические показатели проводимого в колонне массообменного процесса. Хотя при течении по насадке жидкость не сохраняет первоначального распределения, орошение насадки следует начинать равномерно.

Для равномерного распределения жидкости по поперечному сечению насадки колонны применяют распределительные плиты, или тарелки. Действие распределительных тарелок основано на низконапорном истечении жидкости, осуществляемом одновременно с проходом газа через патрубки днища оросителя либо еще и в кольцевом зазоре между тарелкой и стенкой аппарата. Основными условиями эффективной работы распределительных тарелок являются:

- обеспечение равномерного орошения поперечного сечения насадки колонны уже в верхних