

М.И. ТУЛЕПОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИСПЕРГИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Наблюдали значительное увеличение реакционной способности углей после измельчения по сравнению с исходными образцами. Рентгеноструктурные исследования изменения состава углей в процессе механоактивации показали интенсивные изменения структуры углей с появлением новых фаз. Мессбауэровские исследования механоактивированных углей показали изомерный сдвиг исходного состояния угля с образованием фаз по параметрам, близким к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-FeOOH}$ (ледидокрокит) и $\beta\text{-FeOOH}$ (акагонит).

Авторы работ [1,2] показали, что избирательная реакционноспособность угля зависит от кислотно-основных характеристик его поверхности. При исследовании полученных образцов установлено, что изменяются ионообменные и комплексообразующие свойства при сорбции полярных молекул. Проведенный анализ методов активации угля авторов работ [1,2] показал, что термические и химические методы активирования угля не позволяют максимально полно окислить аморфный углерод вследствие большего размера агрегатов угля, составляющих 3–5 мм. Повышение реакционноспособности поверхности угля возможно лишь при уменьшении размеров агрегатов и повышении степени аморфизации угля, что возможно лишь при использовании механического воздействия.

Экспериментальная часть

Рентгенографический анализ твердого образца проводили на установке ДРОН-2,0 мето-

дом порошков с использованием Fe-излучения с Ni в диапазоне от 2 до 37 В. Определение удельной поверхности катализаторов производилось методом тепловой десорбции.

Были проведены мессбауэровские исследования исходного и механоактивированного угля. Источником служил кобальт 57 в матрице хрома, активностью 100 мКи. Спектры обрабатывались на персональном компьютере методом «наименьших квадратов». Величины изомерных сдвигов приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$. Температура снятия спектров – 293 К. Спектрометр СМ 2201. $IS = \pm 0,03$ мм/с; $QS = \pm 0,03$ мм/с; $H_{\text{эфф.}} = \pm 5$ кэ; $\Delta S = \pm 3 - 5\%$.

Результаты и их обсуждение

Данные по рентгеноспектральному анализу (рисунок 1) минеральной части угля исходного образца показали, что процентная доля марганца, железа, цинка, мышьяка, стронция, калия, кальция и серы в образце до механоактивации

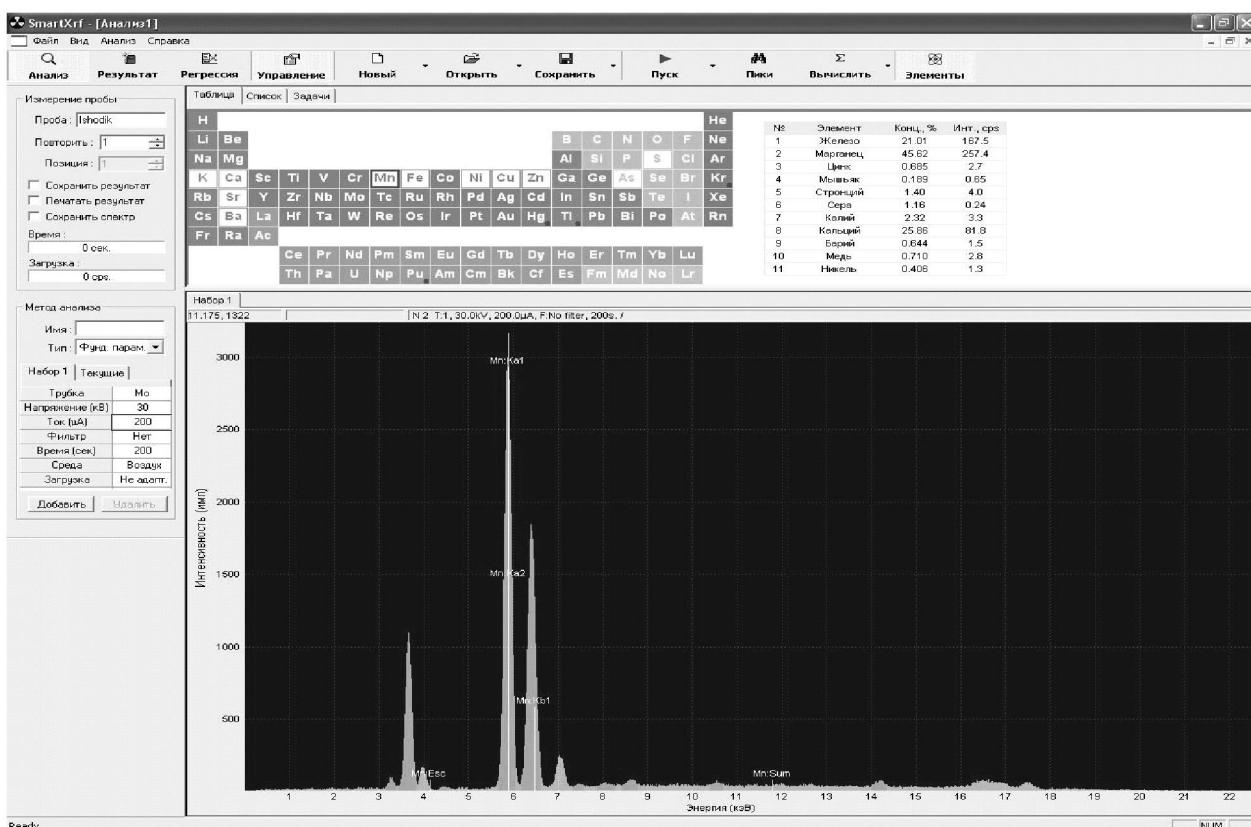


Рис. 1. Рентгеноспектральный анализ минеральной части исходного образца угля

составляет 45,62 % (Mn); 21,01 % (Fe); 0,68 % (Zn); 0,18 % (As); 1,40 % (Sr), 25, 86% (Ca), 0,71%(Cu), и 1,16 % (S).

Данные по рентгеноспектральному анализу (рисунок 2) минеральной части угля механоактивированного образца показали, что процентная доля марганца, железа, цинка, мышьяка, стронция, калия, кальция и серы в образце после механоактивации составляет 42,16 % (Mn); 48,31 % (Fe); 1,08 % (Zn); 0,18 % (As); 1,49 % (Sr), 2, 91% (Ca), 0,71%(Cu), и 3,18 % (S).

Сравнение концентрации элементов до и после механоактивации показывают, что происходит незначительное изменение концентрации основных элементов за исключением железа, концентрация которого увеличивается в два раза. Объяснением этому служит измельчение или разрушение основного состава железа с образованием новых фаз, подтверждением являются мессбауэровские исследования, которые показывают, что после механоактивации появляются новые фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, – фаза по параметрам близкая к $\alpha\text{-Fe}$ – фаза по параметрам близкая к $\epsilon\text{-FeOOH}$ - фаза по параметрам близкая $\gamma\text{-FeOOH}$ (лепидокрокит).

Появление новых фаз способствует резкому увеличению интенсивности сигнала дифрактограмм, если до механоактивации у железа и марганца составляла 167,5 и 257,4 cps (рисунок 1), соответственно, то после механоактивации оно составило для железа 990,9 cps и для марганца 754,9 cps, т.е интенсивность сигнала для железа увеличилась в 4 раза, а для марганца в 3 раза.

Эти данные коррелируют с литературными данными [3], где указывается, что отличительной особенностью изменения структуры углей, механоактивированных и исходных по их дифрактограммам, является то, что параметры пакетов толщины L_c и протяженности L_a , а также их межплоскостное расстояние d больше у механоактивированных образцов, так как в пакетах укладывается больше слоев и упаковка их плотнее, чем у исходных углей, в структуре которых большая доля неупорядоченной части.

Вызывал интерес, насколько может быть реакционноспособны железо и марганец в ката-

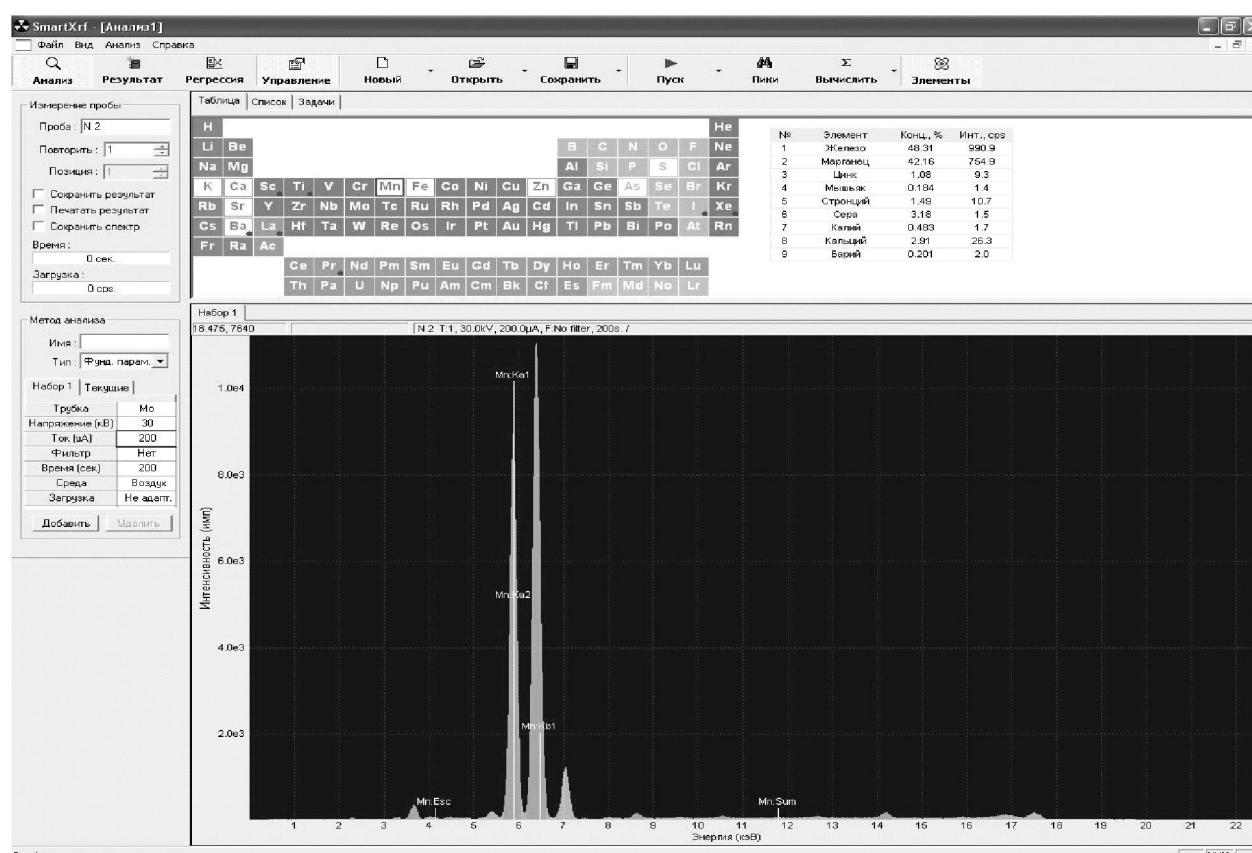
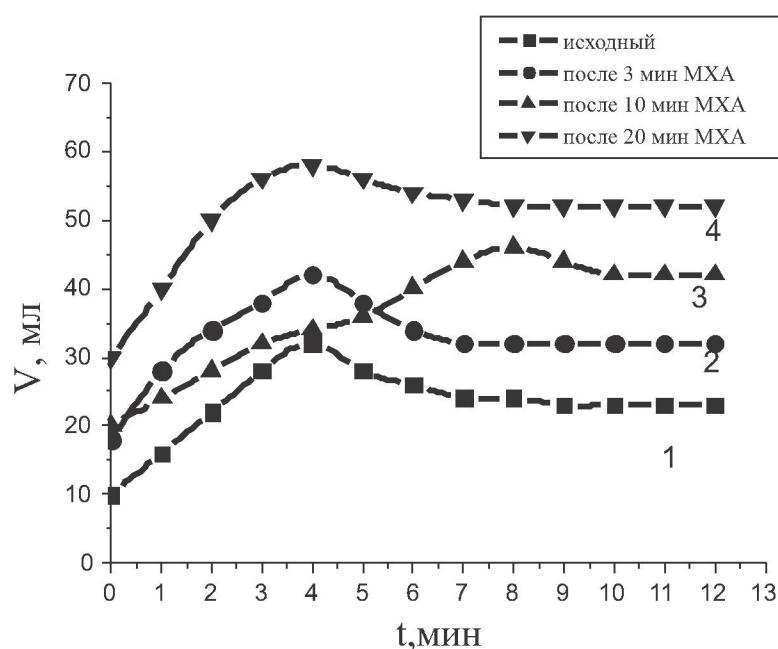
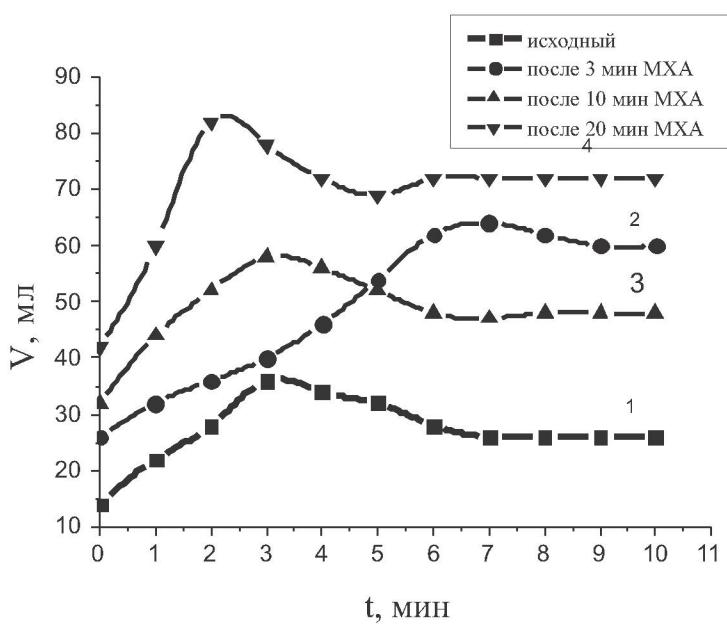


Рис. 2. Рентгеноспектральный анализ минеральной части механоактивированного образца угля



1 – исходный уголь, 2 – измельченный после 3 мин МХА, 3 – измельченный после 10 мин МХА,
4 – измельченный после 20 мин МХА

Рис. 3. Изменения реакционной способности исходного и механоактивированного Шубаркольского угля при взаимодействии с перманганатом калия в щелочной среде в зависимости от продолжительности диспергирования;



1 – исходный уголь, 2 – измельченный после 3 мин МХА, 3 – измельченный после 10 мин МХА,
4 – измельченный после 20 мин МХА

Рис. 4. Изменения реакционной способности исходного и механоактивированного Кияктинского угля при взаимодействии с перманганатом калия в щелочной среде в зависимости от продолжительности диспергирования

литических реакциях. Для изучения реакционной способности измельченных углей по отношению к окислителям использовали перекись водорода и перманганат калия в щелочной среде угля различного измельчения.

Изучалось реагирование диспергированного угля разной степени измельчения с перекисью при нагревании от 40 до 70 °C со скоростью 12 градус/мин, по выделению количества кислорода определяли реакционноспособность угля.

Реакционную способность диспергированных образцов угля определяли по отношению к окислителю-перманганату калия в щелочной среде. Исследовали влияние фактора времени механообработки угля в мельнице (3, 10; и 20 минут) на это свойство. Экспериментально полученные зависимости графически показаны на рисунке 3 и 4.

Наблюдали значительное увеличение реакционной способности угля после измельчения по сравнению с исходными образцами, причем значение этого показателя для всех периодов времени при измельчении оказалось выше для Кияктинского бурого угля, чем для Шубаркольского каменного. Уже после измельчения в течение

3 мин отмечается увеличение реакционной способности исследуемого Шубаркольского угля (рисунки 4). После 5 мин диспергирования изменение этого показателя у бурого и каменного угля (рисунки 3, 4) имеет различный характер.

Для бурого угля наблюдается некоторое уменьшение реакционной способности до постоянной величины при более длительном измельчении. Для каменного угля после 5 мин диспергирования следует отметить постоянный рост реакционной способности с увеличением времени (рисунок 4). Повышение реакционной способности по отношению к перманганату калия для обоих углей совпадает с увеличением в их составе структур с высоким содержанием водорода, которые, как известно, наиболее склонны к окислению.

С целью установления причины наблюдаемых изменений реакционной способности угля исследовали их удельную поверхность при диспергировании. Удельная поверхность угля возрастила с увеличением времени измельчения (таблица 1).

При диспергировании угля с более высокой удельной поверхностью были получены более

Таблица 1. Зависимость удельной поверхности Кияктынского бурого и Шубаркольского каменного угля от времени измельчения

| Время измельчения, мин. | S (м ² /г) после размола | | Время измельчения, мин. | S (м ² /г) после размола | |
|-------------------------|-------------------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------|
| | бурый уголь | каменный уголь | | бурый уголь | каменный уголь |
| 0 | 13,8 | 17,3 | 10 | 86,0 | 110,8 |
| 3 | 80,1 | 82,8 | 20 | 93,5 | 90,6 |
| 5 | 53,2 | 66,5 | 40 | 46,8 | 83,9 |

Таблица 2. Результаты окисления бурого угля перекисью водорода при низких температурах

| Время реакции, мин | Количество O ₂ , мл. | Механообработанный в течение, мин | | | | | |
|--------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|
| | | 5 | | 10 | | 20 | |
| | | Время реакции, мин | Количество O ₂ , мл. | Время реакции, мин | Количество O ₂ , мл. | Время реакции, мин | Количество O ₂ , мл. |
| 0 | 15,0 | 0 | 21,0 | 0 | 21,0 | 0 | 21,0 |
| 1 | 46,2 | 1 | 67,5 | 1 | 63,0 | 1 | 55,5 |
| 2 | 46,3 | 2 | 68,0 | 2 | 65,5 | 2 | 58,5 |
| 3 | 49,5 | 3 | 71,0 | 3 | 69,0 | 3 | 62,5 |
| 5 | 51,4 | 5 | 77,0 | 5 | 77,0 | 5 | 70,5 |
| 10 | 54,4 | 10 | 80,0 | 10 | 80,0 | 10 | 70,0 |
| 12 | 58,4 | 12 | 80,0 | 12 | 80,0 | 12 | 75,0 |
| 15 | 60,6 | 15 | 85,0 | 15 | 85,0 | 15 | 76,0 |
| 20 | 62,0 | 20 | 86,5 | 20 | 86,0 | 20 | 77,0 |
| 25 | 63,0 | 25 | 87,0 | 25 | 87,0 | 25 | 78,0 |
| 30 | 63,4 | 30 | 87,0 | 30 | 88,0 | 30 | 79,0 |

высокие значения реакционной способности. Удельная поверхность каменного угля в зависимости от времени измельчения изменялась симбатно изменению их реакционной способности только в области малой продолжительности диспергирования (до 10 мин). При более длительном измельчении происходила дальнейшая стабильность реакционной способности проб при уменьшении их удельной поверхности.

После достижения максимума удельная поверхность либо остается постоянной, либо снижается вследствие агрегирования механически обработанных частиц. На этой стадии диспергирование практически прекращается, а наблюдаемый рост реакционной способности определяется деформированием твердого вещества угля, которое определяет изменение его физико-химических характеристик при большой продолжительности диспергирования. Результаты окисления перекисью водорода представлены в таблице 2. Оптимальное время активации составило 10 мин.

Мессбауэровские исследования показали (рисунки 5 и 6), что исходный уголь характеризовался изомерным сдвигом $IS = 0.37 \text{ mm/s}$; эффективное магнитное поле при этом равнялось $H_{\text{эфф}} = 515 \text{ kOe}$; величина квадроупольного расщепления составляла $QS = -0.19 \text{ mm/s}$; $S = 47\%$ – фаза по параметрам близкая к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Кроме этого были обнаружены фазы $S = 53\%$ – фаза по параметрам близкая к смеси фаз $\gamma\text{-FeOOH}$ (лепидокрокит) и $\beta\text{-FeOOH}$ (акагонит). изомерным сдвигом $IS = 0.35 \text{ mm/s}$; и величиной квадроупольного расщепления $QS = 0.75 \text{ mm/s}$;

Данными рентгеноспектрального анализа выше упоминалось, что железо в угле после механообработки подвергается расщеплению с образованием новых фаз, при этом появляется $S = 27\%$ – фаза по параметрам близкая к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с изомерный сдвигом $IS = 0.36 \text{ mm/s}$; эффективное магнитное поле $H_{\text{эфф}} = 513 \text{ kOe}$; квадрупольное расщепление $QS = -0.17 \text{ (mm/s)}$; другая форма $S = 10\%$ – фаза по параметрам близкая к $\alpha\text{-Fe}$ с изомерный сдвигом $IS = 0.00 \text{ mm/s}$; и эффективное магнитное поле $H_{\text{эфф}} = 330 \text{ kOe}$; $QS = -0.10 \text{ mm/s}$;

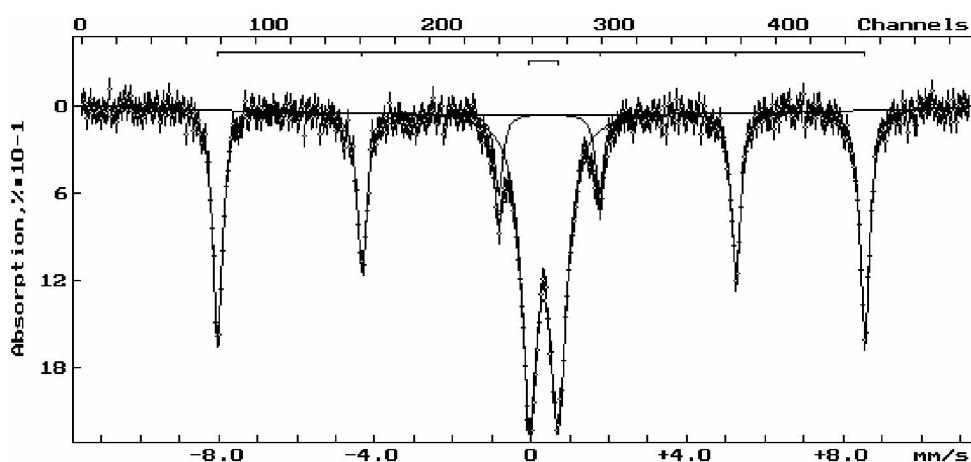


Рис. 5. Мессбауэровские исследования исходного угля

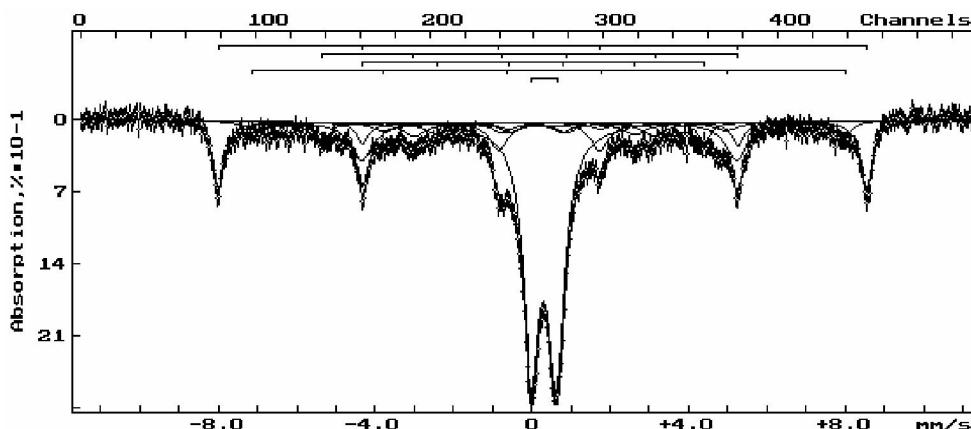


Рис. 6. Мессбауэровские исследования механоактивированного угля

Еще одна разновидность железа $S = 8\%$ – замещенная фаза α -Fe с изомерный сдвигом $IS = 0.07 \text{ mm/s}$; эффективное магнитное поле $H_{\text{эфф.}} = 271 \text{ kOe}$; и квадрупольное расщепление $QS = -0.07 (\text{mm/s})$. Механоактивация также способствовала появлению $S = 6\%$ – фазы по параметрам близкая к ϵ -FeOOH с изомерный сдвигом $IS = 0.5100 \text{ mm/s}$; эффективное магнитное поле $H_{\text{эфф.}} = 471 \text{ kOe}$; и квадрупольное расщепление $QS = -0.14 \text{ mm/s}$; образование новых фаз характеризовалась также появлением $S = 49\%$ – фазы по параметрам близкая γ -FeOOH (лепидокрокит) с изомерный сдвигом $IS = 0.32 \text{ mm/s}$; и квадрупольное расщепление $QS = 0.65 \text{ mm/s}$;

Обобщая приведенный выше экспериментальный материал, можно утверждать, что реакционная способность при взаимодействии с окислителями возрастает с удлинением времени

диспергирования угля; удельная поверхность растет только до некоторого предела. Наибольшая скорость диспергирования, т. е. образования новых поверхностей, происходит на начальной стадии механического воздействия. При этом удельная поверхность по сравнению с исходной увеличивается на порядок. На этой стадии наблюдается симбатное изменение реакционной способности к окислителю и поверхности угля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boldyrev W.W. Mechanochemistry of inorganic solids // Advances in Solid Chemistry. 1986. Vol. 1, N1. P. 400-418.
2. Butyagin P.Yu., Pavlichev J.K. Determination of energy yield, of mechanochemical reactions // Reactivity of Solids. 1986. Vol. 1, N 4. P. 361-372.
3. Смирнов Р. Н. О структурных изменениях при нагревании неграфитирующихся углеродных материалов // Химия тв. топлива. 1970. № 6. С.39.

Резюме

Бастапқы үлгілермен салыстырғанда ұсақталған көмірдің реакциялық қабілеттілігінің едөуір жоғарылауы байқалады. Механоактивация процесі кезінде көмірлердің құрамының өзгеруінің рентгенқұрылымдық зерттеулер көмір құрылымында жаңа фазаның пайда болатын қарқынды өзгерістерін көрсетеді. Механоактивтенген көмірдің мессбауэрлық зерттеулері α – Fe₂O₃, γ – FeOOH және β – FeOOH осыларға жақын параметрлер бойынша фазалық болатын көмірдің бастапқы жағдайының изомерлік қозғалысын көрсетеді.

Summary

Substantial growth of reactionary ability of coals after crushing in comparison with initial samples was observed. X-ray diffraction analysis of the coals structure in the process of mechanical activation have shown intensive changes with appearance of new phases. Messbaurovsky researches of mechanically activated coals have shown isomeasured shift of an initial status of coal with formation of phases on parametres close to α – Fe₂O₃, γ – FeOOH (lepidokrokit) and β – FeOOH (akagonit).

*АО «Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В.Сокольского»*

г. Алматы

Поступила 16.09. 2010 г.