

К. А. КОРЗУН<sup>1</sup>, А. А. КОВАЛЕВСКИЙ<sup>1</sup>, А. С. СТРОГОВА<sup>1</sup>,  
В. А. ЛАБУНОВ<sup>1</sup>, В. В. ЦЫБУЛЬСКИЙ<sup>1</sup>

## СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ С ДОБАВКАМИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ КРЕМНИЯ ПРИ ДИСПЕРГИРОВАНИИ

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь,  
e-mail: kristin.korzun@gmail.com, a\_kovalevsky@mail.ru

<sup>2</sup>Научно-технический центр «Белмикросистемы» ОАО «Интеграл», Минск, Беларусь

Исследованы структурные превращения бурых углей при тонком диспергировании и установлены связи между строением и химической активностью, которые необходимы для выбора оптимальных режимов процесса получения синтетического жидкого топлива на стадии подготовки угля, приготовления суспензии и химических продуктов в процессах окисления углей.

*Ключевые слова:* уголь, наноструктурированные порошки, механоактивация, структурные преобразования.

К. А. KORZUN<sup>1</sup>, А. А. KOVALEVSKII<sup>1</sup>, А. S. STROGOVA<sup>1</sup>, V. A. LABUNOV<sup>1</sup>, V. V. TSYBUL'SKIY<sup>2</sup>

## STRUCTURAL AND CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF BROWN COAL WITH ADDITION NANOSIZE SILICON POWDER BY DISPERSING

<sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus,

e-mail: kristin.korzun@gmail.com, a\_kovalevsky@mail.ru

<sup>2</sup>STC «Belmikrosistem» JSC «INTEGRAL», Minsk, Belarus

Structural transformations of brown coal by fine dispersing are investigated and connection between structure and chemical activity, which are necessary for selecting the optimum modes for producing a synthetic liquid fuel at the stage of preparation coal and slurry preparation and chemicals in the processes of coal oxidation are installed.

*Keywords:* coal, nanostructured powders, mechanical activation, structural transformation.

**Введение.** В настоящее время в целях обеспечения научно-технического прогресса в числе основных поставлена задача внедрения эффективных методов комплексного использования и переработки твердых топлив. Прогресс в комплексной и сложной проблеме оптимального использования угля может быть достигнут на базе глубоких исследований молекулярной структуры и строения углей и механизма их превращений под действием различных физико-химических реагентов, катализаторов и т. д., а также механических воздействий. Одним из возможных способов активации углей является механическое воздействие, в частности измельчение в присутствии наноструктурированных порошков кремния [1–5].

**Результаты и их обсуждение.** Цель настоящей статьи – исследование влияния механических воздействий при диспергировании бурого угля в присутствии наноструктурированных порошков кремния на химические превращения органических веществ углей; изучение основных закономерностей структурно-химических преобразований углей и влияния среды и времени измельчения на направление протекания механохимических превращений.

В результате проведенных исследований установлено, что исходный фракционный состав угля, диаметр и масса мелющих шаров, масса загружаемого угля, скорость потока газов вихревой струйной мельницы и продолжительность измельчения влияют на дисперсность и химический состав углей при измельчении (табл. 1).

При механическом диспергировании угля в вихревой струйной акустической и последовательно в планетарной шаровой мельницах наблюдается изменение его физико-химических свойств. Происходит уменьшение величины частиц угля до субмикронных размеров, увеличивается удельная поверхность на 1–2 порядка.

Выяснено, насколько изменяются параметры термического разложения углей. Основные отличия процессов проявляются в изменении скорости, области и температуры максимума основного термического разложения. Важным проявлением механического воздействия на характер термического разложения бурого угля является снижение температуры максимума основного разложения, достигающее при контакте вихревой струи с углем 20–25 °С, на планетарной мель-

нице – 35–40 °С, для оптимальных режимов измельчения. Более того, измельчение приводит к возрастанию реакционной способности углей по отношению к окислителю. Величина этого показателя зависит от среды измельчения и особенностей структуры углей.

Таблица 1. Процентное содержание частиц различного размера в зависимости от времени измельчения углей в вихревой струйной акустической мельнице

Марка угля	Время измельчения, мин	Радиус частиц, мкм					
		<5	5–10	10–20	>20	r. max	r. min
Бурый уголь Б1	5	54,0	29,2	14,2	2,6	25	1,3
	10	58,5	24,0	14,0	3,5	32	1,2
	20	66,5	22,0	8,0	3,3	28	1,3
Бурый уголь Б3	5	36	33,8	20,7	99,5	41	1,4
	10	26	35,4	29,1	9,0	38	1,6
	20	15	39,8	34,8	10,4	33	1,5
Антрацит	5	21,5	63,3	14,9	0,3	22	1,1
	10	35,5	55,5	8,7	0,3	24	1,8
	20	5,0	85,0	10,0	–	20	1,5
Кокс	5	46,4	31,7	20,9	1,0	23	1,1
	10	45,6	23,4	23,4	4,6	30	0,8
	20	58,2	20,9	16,4	4,6	30	0,7

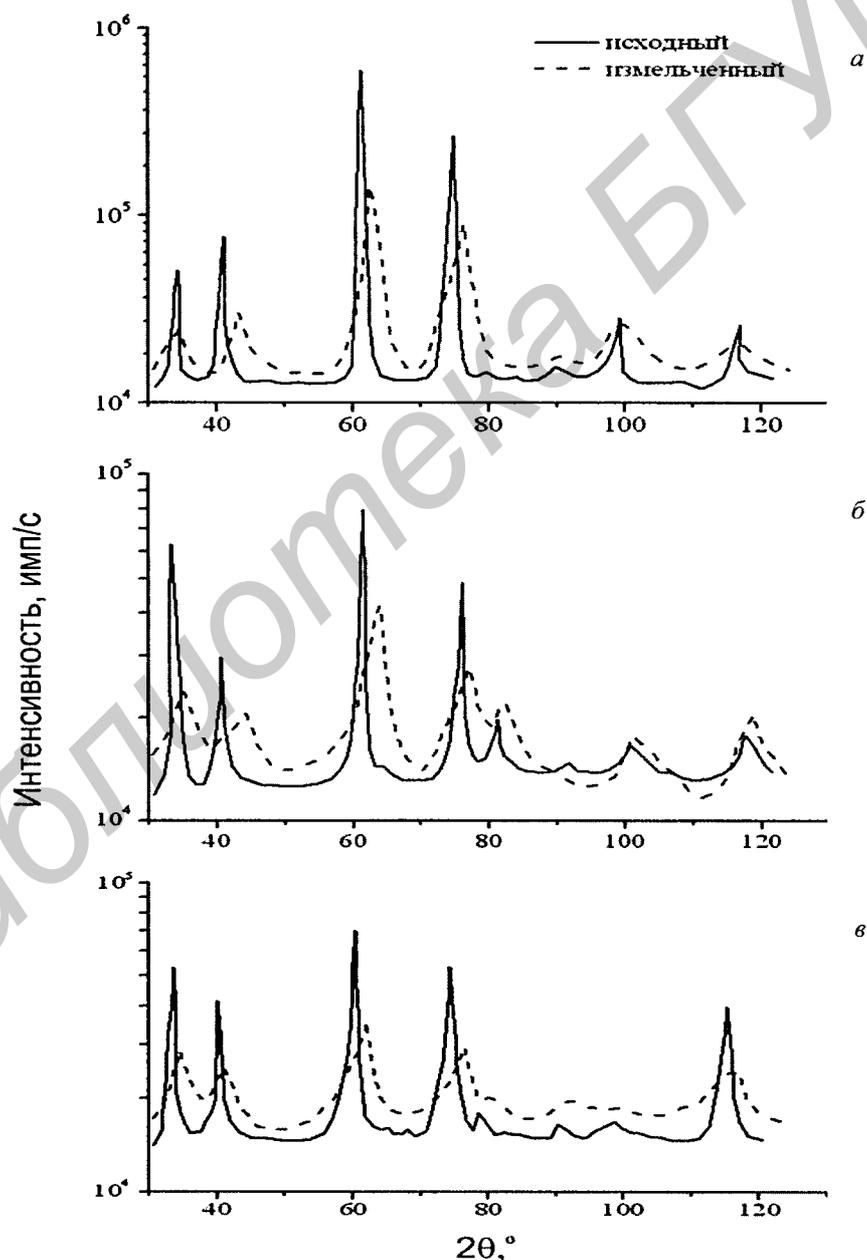
Измельчение бурых углей при наличии в их составе наноструктурированных порошков кремния способствует повышению степени их диспергирования и приводит к увеличению растворимости. При этом выход бензольных, спиртобензольных и хлороформных экстрактов возрастает по сравнению с выходом экстрактов из исходных углей. Для повышения выхода экстрактов при тонком измельчении бурых и других каменных углей был применен способ измельчения угля в среде олеиновой кислоты непосредственно в камере вихревой струйной мельницы. Измельчение бурого угля в среде олеиновой кислоты приводило к изменению выхода экстракта от 10 до 18 %. Особого внимания заслуживает факт появления растворимости бурого угля в результате механического измельчения в щелочных растворах с образованием гуминовых кислот. В этом случае состав и структура полученных гуминовых кислот свидетельствуют о том, что в процессе измельчения бурого угля в среде щелочных реагентов происходят окислительно-гидролитические превращения его органических веществ, а полученные кислоты являются продуктами механохимических превращений бурого угля.

После тонкого измельчения углей изменялся ближний порядок атомов углерода в их структуре. При исследовании тонкой структуры органических веществ углей путем построения функции радикального распределения (ФРР) было отмечено присутствие четырех ярко выраженных максимумов для всех углей на расстоянии 1,40–1,50; 2,51–2,55; 4,10–4,20; 4,95–5,05 Å, указывающих наиболее вероятные расстояния между атомами углерода органических веществ углей. Последующий максимум ~ 6,5 Å выражен слабо, имеет незначительную интенсивность. При  $r > 6,5$  Å ФРР значительно различаются как в положении максимумов, так и в их интенсивности при переходе от бурых Б1–Б3 к антрациту. Значение координационных чисел двух первых координационных сфер равно 3 и 5–6, что в среднем соответствует значениям координационных чисел в гексагональной сетке графита (табл. 2). Для измельченных углей были отмечены изменения в положениях и интенсивностях максимумов по сравнению с ФРР исходных углей. Такое явление свидетельствует об увеличении дисперсии расстояний между атомами углерода, что, по-видимому, связано как с остаточной деформацией, так и со структурными изменениями. Следствием указанных изменений является ослабление углерод-углеродных связей. В табл. 2 приведены результаты рентгеноструктурного анализа исходных и диспергированных углей.

Проведение фазового анализа дифрактограмм исходных углей показало, что по мере увеличения содержания углерода в углях от 78,8 до 95,4 % наблюдалось уменьшение межслоевого расстояния от 3,99 до 3,61–3,54 Å, возрастание размера углеродного слоя от 10–12 до 21,0 Å и размера углеродного пакета от 6 до 17 Å. Изменялись рентгеноструктурные параметры: межслоевое расстояние возрастало, уменьшалась величина углеродного пакета, число слоев в пакете, размеры

слоя и число колец в нем. Возрастал период  $\gamma$ -полосы. Отношение  $L_0/L_c$ , характеризующее асимметрию углеродного пакета, увеличивалось, что свидетельствовало о преимущественном разрушении связи между слоями, и возрастала доля неупорядоченного углерода. Данные рентгеноструктурного анализа указывали на интенсивную аморфизацию углей после тонкого диспергирования. Тонкоизмельченные угли отличались по химическому составу и распределению углерода и кислорода по функциональным группам исходных углей. Для измельченных углей наблюдалось более низкое содержание кислорода в неучтенной форме и более высокое содержание активных кислых групп, в основном за счет фенольных гидроксидов. ИК-спектры свидетельствовали об увеличении количества спиртовых гидроксильных и хиноидных групп, уменьшение содержания  $\text{CH}_2$  – алифатических групп.

Для выяснения изменений, происходящих в структуре углей разной степени углефикации при тонком измельчении, было проведено исследование хлороформных экстрактов этих углей до и после диспергирования. При измельчении бурых углей всегда происходит разрушение сложных эфиров. По данным рентгеноструктурного анализа и электронмикроскопических



Дифрактограммы исходных и измельченных углей: а – бурый уголь Б1; б – бурый уголь Б3; в – антрацит

исследований наблюдалось «разрыхление» и искажение расположения в пространстве фрагментов структуры. При этом выход бензольных экстрактов возрастает при диспергировании угля в 1,4–1,5 раза. Совокупность приведенных данных позволяет сделать заключение, что при тонком измельчении бурого угля происходит разрушение ароматических структур с образованием алифатических (гидроароматических) и протекают реакции гидрирования (рисунок ).

Таблица 2. Рентгеноструктурные параметры исходных (1) и диспергированных (2) углей

Уголь (тип)		Период первого симметричного максимума, $d^I$ /сим, Å	Период $\gamma$ -полосы $d_\gamma$ , Å	Период второго дифракционного максимума, $d^{II}$ , Å	Размер углеродного слоя $L_0$ , Å	$L_0/L_c$	Положение максимумов ФРП, $r$ , Å		Координационные числа (к.ч.) ФРП	
							I, max	II, max	I к.ч.	II к.ч.
Антрацит	1	3,54	нет	2,10	21,0	1,2	1,41	2,48	3,0	5,6
	2	3,56	нет	2,13	20,8	1,3	1,41	2,49	2,9	5,9
Бурый Б1	1	3,61	нет	2,13	18,9	0,8	1,49	2,55	3,0	5,4
	2	3,62	нет	2,16	18,1	1,1	1,52	2,51	2,8	5,4
Бурый Б2	1	3,67	5,78	2,16	16,7	1,5	1,46	2,55	2,6	5,6
	2	3,54	6,72	2,18	15,5	1,8	1,49	2,51	2,9	5,5
Бурый Б3	1	3,76	6,73	2,22	12,2	2,1	1,48	2,49	2,6	5,0
	2	3,94	7,08	2,02	12,3	2,2	—	—	—	—

Изменяется тип замещения водорода при ароматическом кольце. Химические превращения ароматических веществ бурых углей при тонком измельчении связаны с реакциями деструкции углерод-кислородных связей и реакциями гидрирования. При тонком измельчении бурых углей в ИК-спектре возникает группа полос поглощения в области  $1000\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ , которые характерны для первичных ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), вторичных ( $>\text{CHOH}$ ) и третичных ( $\geq\text{COH}$ ) спиртовых группировок, что при диспергировании угля указывает на деструкцию наиболее слабых углерод-кислородных связей в кислородных мостиках. В результате разрыва С–О связей образуются свободные радикалы, характер которых зависит от положения эфирной связи. Среда и время измельчения влияют на направление и глубину протекания механохимических превращений. В результате проведенных исследований установлено влияние газовой среды измельчения (окислительной, инертной и восстановительной) на изменение структурных параметров каменных углей и экстрактов, выделенных из них на примере бурого угля Б1. Показано, что при измельчении на воздухе происходят процессы окислительной деструкции, усиливающиеся при механическом разрушении за счет увеличения поверхности и возрастания активных центров за ней, доступных для взаимодействия с кислородом воздуха. При измельчении в атмосфере водорода в присутствии наноструктурированного порошка кремния как катализатора имеют место процессы гидрирования – присоединение водорода к ароматическим конденсированным структурам с образованием алифатических. В случае бурых углей реакции гидрирования наблюдались при измельчении и в воздушной среде в силу особенностей их исходной структуры.

**Заключение.** Таким образом, механохимическая модификация углей является одним из способов направленного изменения их строения и свойств, получения новых продуктов с повышенной реакционной способностью и может найти применение в технологии переработки угля в химические продукты.

### Список использованной литературы

1. Мурко, В. И. Физико-технические основы водоугольного топлива / В. И. Мурко, В. И. Федяев, В. А. Хмяляйнен // РАЕН; КузГТУ. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2009.
2. Борозов, А. И. Приготовление водоугольных суспензий из бурых углей с использованием различных мельничных устройств / А. И. Борозов, М. П. Баранова // ХТТ. – 2006. – № 4. – С. 40–45.
3. Егоров, Д. А. Основные направления повышения качества водомазутных топливных эмульсий / Д. А. Егоров // Вестн. машиностроения. – 2009. – № 3. – С. 86–88.
4. Свойства водных суспензий углей различной окисленности / Ю. Н. Зубкова [и др.] // ХТТ. – 1983. – № 4. – С. 23–27.
5. Карпов, Е. Водоугольное топливо – технология будущего / Е. Карпов // Энергетика и промышленность России. – 2007. – № 5.

Поступила в редакцию 15.02.2016