

ОБРАБОТКА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ С ЦЕЛЬЮ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ТЁПЛЫЕ ТУМАНЫ

Чочишвили К.М.

Институт геофизики им М. Нодиа Тбилиси, 0193, ул. М.Александрзе 1.

Углеродные адсорбенты, так называемые активные угли, широко применяются в различных областях. Наиболее распространённое сырьё для их получения – ископаемые угли, главным образом неспекающиеся и слабоспекающиеся, на основе которых получают как дешёвые зернистые адсорбенты одноразового действия, так и более дорогие гранулированные активные угли с высокой прочностью и развитой системой микропор. В последнем случае необходимо добавление дефицитного и дорогостоящего связующего вещества, что в значительной степени сдерживает дальнейшее развитие производства гранулированных адсорбентов.

Опыт работы сотрудников ИГП (Россия) по гранулированию ископаемых углей и других материалов, послужил основой для разработки процесса гранулирования спекающихся углей с целью получения гранул-адсорбентов сферической формы небольшого размера (0.5–0.4 мм) {1}. Следует отметить, что на основе работ {2, 3} была разработана технология и методика получения мелкодисперсного адсорбента для наших целей.

Надо отметить, что параллельно проводилась работа для нахождения более легко доступных и дешёвых материалов. Таковыми оказались: ткибульские угли, цеолиты, липтобиолиты, каменные угли разных марок и т.д. Самыми подходящими для наших целей оказались липтобиолиты и ткибульские угли, вследствие чего было решено изучать в первую очередь их свойства, а затем остальные из вышеперечисленных минералов.

Характеристика ткибульских углей

Минеральное вещество состоит главным образом из тонкодисперсной глины. Встречаются также включения кальцита, сидерита, пирита, обломки кварца и слюды. Основными петрографическими типами в Ткибули-Шаорском месторождении являются клареновые, дюреновые, кsilовитреновые угли и смоляные липтобиолиты.

Табл.1

Тип угля	Технический анализ, %			Элементарный анализ, %			Пластометрические показатели, мм		
	W ^a	A ^c	A ^t	A ^r	C ^r	N ^r	(O+S) ^r	X	Y
Ткибульский гумусовый уголь	6.5	14.35	39.15	5.51	79.25	1.65	13.59	54	7
Смоляной липтобиолит (обогащённый)	5.7	8.74	81.29	8.33	80.05	1.86	9.11	-	-

Эксперименты по определению влияния условий измельчения на химические свойства проводились, помимо гумусового угля, и на Ткибульском смоляном липтобиолите, обладающем

более выраженной полимерной структурой. В таблице 1 приводятся усреднённые значения показателей, характеризующих уголь, используемый в наших экспериментах.

Измельчение проводилось в мельницах двух типов, различающихся интенсивностью измельчения. Конструкция мельниц предусматривает возможность проведения измельчения в определённой газовой среде, подачи этого газа в зону дробления непосредственно в процессе измельчения и регулирования в этой зоне температуры в пределах $20 - 350^{\circ}\text{C}$ и давления в пределах $1 - 7 \text{ атм}$.

В основу первой конструкции, изображённой на рис. 1, положен принцип шаровой мельницы. Конструкция второй мельницы (ножевой мельницы) предусматривает более интенсивное измельчение, поэтому её использовали для изучения редких минералов.

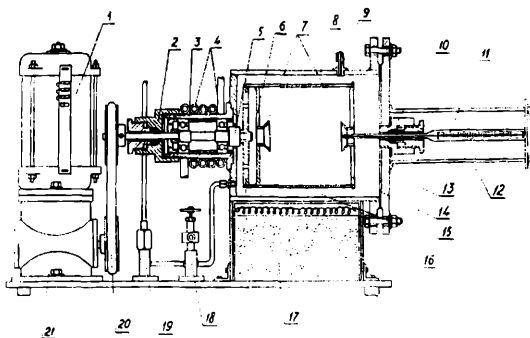


Рис. 1. Измельчительное устройство, основанное на принципе шаровой мельницы

1 – электродвигатель; 2 – корпус сальника оси; 3 – обойма подшипников; 4 – медные трубы водяного охлаждения; 5 – ось; 6 – внутренняя ограничительная перегородка; 7 – ограничитель; 8 – наружный корпус; 9 – штуцер для подачи газа; 10 – сальник термометра; 11 – термометр; 12 – устройство крепления термометра; 13 – наружная крышка; 14 – съёмная крышка рабочей камеры; 15 – рабочая камера; 16 – нагревательная спираль; 17 – теплоизоляция; 18 – вентиль для выпуска газа; 19 – штуцер для подсоединения манометра к камере; 20 – привод вращения оси и камеры; 21 – редуктор.

В отдельных экспериментах нами использовались также обычная (фарфоровая) шаровая мельница и стандартная вибромельница типа М-10.

Измельчённый уголь представляет собой полидисперсную систему. Для характеристики таких систем использовали величину удельной поверхности и распределение частиц по их размерам (функцию распределения). Определение этих характеристик проводилось микроскопическим методом. Применение для этой цели других методов (газовой адсорбции, газопроницаемости, сорбции, седиментационного анализа) в нашем случае приводит к неоднозначности полученных данных, так как результаты измерений в таком случае будут зависеть от структуры и свойств поверхности зёрен измельчённого угля, их формы и способности агрегатироваться, зависящих, в свою очередь, от условий измельчения угля и его влажности.

По полученному распределению угольных частиц по размерам, можно определить удельную поверхность. Предлагаемые различными авторами формулы для такого определения предполагают шарообразную форму частиц полидисперсной системы и отличаются друг от друга различными методами усреднения геометрических диаметров [4, 5, 6].

При подготовке измельчённого угля к микроскопическому исследованию, мы постарались избежать разрушения его отдельных зёрен. С этой целью была применена следующая методика: на предметное стекло наносится капля «растворителя», в качестве которого использовалось довольно вязкое кедровое масло, обычно применяемое в иммерсионной микроскопии, в которое насыпается весьма небольшое количество измельчённого угля. Через $20 - 30$ секунд угольные частицы с поверхности капли опускаются на её дно, после чего на предметное стекло с каплей накладывается второе стекло

и оба стекла прижимаются друг к другу. В результате прижима и лёгкого растирания, капля «растворителя», а вместе с ней и пробы угля, расплывается и занимает между стёклами определённую область, где легко может быть подвергнута исследованию. Отбор такой пробы для исследования производился после тщательного перемешивания нескольких, более крупных (количественно) проб, отобранных в разных местах общей массы измельчённого угля. Для исследования применялся биологический микроскоп с общим увеличением $\times 120$. Наблюдение велось в проходящем неполяризованном свете с применением электрического осветителя. Для регистрации применялась микрофотонасадка. С каждой пробы проводилось по пять фотоснимков, счёт вёлся по каждому из кадров, затем данные усреднялись. На рис.2 приведена одна из таких фотографий, соответствующая порошку угля, измельчённого в шаровой мельнице в течение 45 минут в воздушной среде при температуре 150 °С. На этом же рисунке изображён эталон, каждое деление которого соответствует 10 микронам.

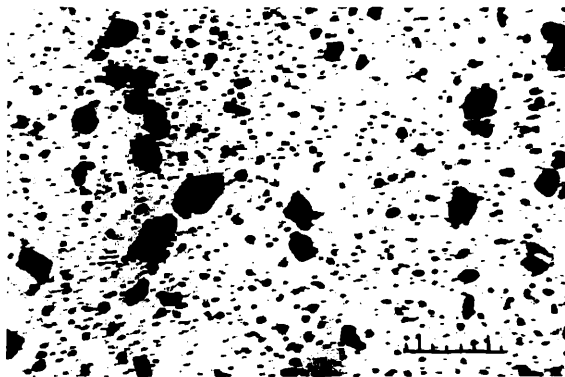


Рис.2 Микрофотография пробы угля, измельчённого в шаровой мельнице.

По фотографиям подсчитывалось среднее число частиц, приходящееся на каждый из следующих интервалов размеров: 1-5, 5-10, 10-20, 20-35, 35-50, 50-75, 75-100, 100-160 микрон. Принадлежность к тому или иному интервалу размеров определялась в соответствие с предложением Бурусвами [7] по линейным размерам, измеряемым для всех частиц в одном и том же направлении. Возможность получения достоверных функций распределения при оценке размеров отдельных частиц таким способом, показана в работе В.А.Евграфова [8]. Зная средний диаметр частиц, за величину которого принимается среднее арифметическое между показателями границ интервалов, можно подсчитать объём каждой из частиц, а затем распределить общий вес измельчённого угля пропорционально этим объёмам по каждому интервалу. Взяв эти же количества в виде процентных отношений, можно получить функции распределения $F = \Delta m / m \cdot \Delta d$ в зависимости от диаметра частиц. В таблице 2 приводится пример такого расчёта, соответствующего дисперсной системе, представленной на рис.2. Функция распределения этой системы дана на рис. 3-б.

Таблица 2

Пример расчёта для построения функции распределения

	Размер частиц, мкм						
	1-5	5-10	10-20	20-35	35-50	50-75	75-100
Среднее число частиц в каждом интервале	1430	139	23.5	14.5	2.0	0.5	-
Средний диаметр частицы d	3.0	7.5	15	27.5	42.5	62.5	87.5
$d^3 \cdot 10^{-3}$	0.027	0.421	3.4	20.7	76.7	244	670
$d^3 n \cdot 10^{-3}$	39	58	80	76.7	152	122	-
Процентное содержание каждой фракции, %	6.0	8.9	12.3	30.7	23.4	19.7	-

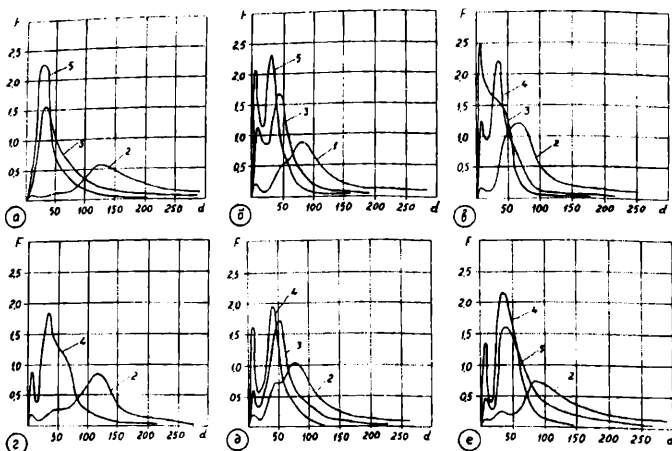


Рис. 3-б. Функция распределения частиц угля, измельчённого в следующих условиях: а – воздух, 20°C; б – воздух, 120 °С; в – воздух 250°C; г – сухой уголь (W^a=1.1%), воздух, 20°C; д – аргон, 20°C; е – аргон, 5 атм, 20°C.

Величина удельной поверхности ($дм^2/г$) определяется по формуле (1). При этом принимается, что удельные веса частиц, относящихся к различным фракциям, примерно одинаковы:

$$S = 6m \cdot \pi \cdot \sum n_i \cdot d_i^2 / \pi \cdot \sum n_i \cdot d_i^3 = 6m \cdot \sum n_i \cdot d_i^2 / \sum n_i \cdot d_i^3$$

Где m – количество угля в граммах (в нашем случае $m=1$);

γ – удельный вес угля;

n_i – количество частиц в каждом интервале, определяемое непосредственно по фотографиям измельчённого угля;

d_i – средний диаметр частиц каждого интервала.

Разумеется, полученные по этой формуле величины S не отражают истинных значений удельных поверхностей. В действительности, угольные зёрна обладают значительно большей величиной поверхности за счёт неправильной формы, наличия микротрещин и вскрываемых при дроблении микропор. Однако, полученные значения s могут быть с успехом применены при изучении измельчаемости угля и зависимости её от условий измельчения, т.к. они непосредственно характеризуют изменение величины угольных зёрен.

Для характеристики полученных угольных порошков могут быть использованы также факторы формы частиц измельчённого угля или его отдельных фракций, но мы не проводили таких расчётов, однако полученные фракции распределения и другие данные микроскопического исследования позволяют получить значения факторов формы и в большинстве из указанных выше случаев. Для применения угля в наших экспериментах главным фактором оказалось измельчение. От этой операции, существенным образом, зависят свойства вырабатываемых из угля продуктов. Путём измельчения угля и перемешивания образовавшихся фракций достигается усреднение его вещественного состава к качественному выравниванию шихты и получение угля в виде однородной массы. Изменение степени измельчения угля не только усредняет механические свойства, но и заметно влияет на реакционную способность, т.к. увеличивается удельная поверхность.

Известно, что механическое воздействие на высокомолекулярные вещества приводит к изменению их химической структуры, молекулярного веса, образованию свободных радикалов,

вызывает изменение конформации молекул. С другой стороны, при диспергировании, наряду с увеличением их удельной поверхности, происходит аморфизация, увеличение свободной энергии, образование свободных радикалов. Установлено, что в процессе измельчения происходит измельчение почти всех физико-химических свойств этих веществ. Причины, вызывающие изменение свойств в результате механического диспергирования, делятся на три группы: 1. Уменьшение размеров частиц, увеличение кривизны поверхности, а следовательно, и увеличение истинной удельной поверхности.

2. Механическое нарушение кристаллической кривизны поверхностных слоёв твёрдых тел и повышение свободной энергии.

3. Обнажение новых поверхностей, сопровождающееся образованием свободных радикалов. Такие явления были обнаружены при виброизмельчении высокополимерных веществ: кварца, графита, сажи и т.д.

Механическая обработка твёрдых тел повышает активность их поверхности, что приводит к возрастанию адсорбционной и реакционной способности.

Литература

1. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. М., Недра. 1978
2. Джапаридзе П.Н., Дракин Л.А. Теоретические предпосылки к разработке новой техники коксования. Тбилиси, Изд. АН ГССР, 1957
3. Чочишвили К.М., Джиджеишвили Н.Ш., Дгебуадзе М.К. Углеродные адсорбенты на основе газовых и слабоспекающихся углей Ткибульского месторождения
4. Гитыхнов Г.С. О вычислении суммарной поверхности частиц мелкой фракции. Заводская лаборатория 29, №5, 584, 1963
5. Гун-Юн-Лай, У-Цзинь-Цей. Расчёт удельной поверхности минеральных порошков на основании их гранулометрического состава. Научный журнал Политехнического Ин-та Тун-Цзы, №2, 81, 1957
6. Wise M.E. Converting a number distribution of particle size into one for volume of surface area. Philips Res. Repts, 9, №3? 231, 1954
7. Guruswamy S. Size and shape of broken cjal. J. Scient and Industr. Res. B. 12, 91, 1958
8. Евграфов В.А. Вероятностная оценка структуры дисперсной среды, ИФЖ, 7, №10, 121, 1964.

თბილ ნისლეზე ზემოქმედების მიზნით ნახშირბადოვანი ადსორბენტის დამუშავება მძანროქიმიური აქტივაციის მეთოდით.

ჩონიშვილი ქ.

რეზიუმე

თბილ ნისლეზე ზემოქმედების მიზნით დამუშავებული იქნა ტექნოლოგია და მეთოდია წერილდისპერსული ნახშირბადოვანი ადსორბენტის მასალუბად მექანოქიმიური აქტივაციის გზით. დაწერილმანება სწარმოებდა სხვადასხვა ინტენსიუობის ორი ტიპის წისქვილში. გამოყენებული იყო აგრეთვე ჩვეულებრივი ფაიფურის ბურთულეიანი წისქვილი და ვიბრო წისქვილი M-10 ტიპის.

ОБРАБОТКА УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ С ЦЕЛЮ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ТЁПЛЫЕ ТУМАНЫ

Чочишвили К.М.

Реферат

С целью воздействия на тёплые туманы, была разработана технология и методика получения мелкодисперсного углеродного адсорбента с помощью механохимической активации. Измельчение проводилось в мельницах двух типов; использовались также обычная фарфоровая шаровая мельница и вибромельница типа М-10.

CARBONIC ADSORBENT PROCESSING BY METHOD OF MECHANIC CHEMICAL ACTIVATION WITH PURPOSE OF EFFECTING ON WARM FOGS

Chochishvili Q.

Abstract

To effect on warm fogs, technology and methodology of getting of fine-dispersed carbonic adsorbent have been developed using mechanic chemical activation. Decomposition was carried out in two type mills, was used usual kaolin sphere mill and vibromill M-10.