



DOI: 10.24412/2181-1431-2021-1-21-26

Хужакулов Н.Б., Намозов С.З., Муродов И.Н., Асроров А.А., Бойхонова М.Ю.

ИЗМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ АНГРЕНСКОГО БУРОГО УГЛЯ ПРИ ПИРОЛИЗНОЙ ОБРАБОТКЕ

Хужакулов Нурмурод Ботирович, доцент кафедры “Металлургия” НГГИ, Намозов Суннат Зокирович, ассистент кафедры “Металлургия” НГГИ, Муродов Ислом Нурбек ўгли, ассистент кафедры “Металлургия” НГГИ, Асроров Анвар Ахрорович, докторант кафедры “Металлургия” НГГИ, Бойхонова Мохигул Юсуф кизи, докторант Навоийского филиала Академии Наук Республики Узбекистан.

Аннотация. В работе представлены результаты исследования строения, свойств и направлений термохимической пиролизной переработки бурых Ангрениских углей с перспективой использования их в качестве исходного обогащенного материала с низкой зольностью и для получения сорбентов, способных к многократному использованию в технологических режимах промышленного производства. Дана характеристика дериватографических и ИК-спектроскопических результатов обработки бурых Ангрениских углей

Ключевые слова: бурый уголь, пиролиз, кварц, зольность, ИК-спектрометрия, термическая обработка, сорбент, углерод.

Annotation. The paper presents the results of a study of the structure, properties and directions of thermochemical pyrolysis processing of brown Angren coals with the prospect of using them as an initial enriched material with low ash content and for obtaining sorbents capable of repeated use in industrial production modes. The characteristics of derivatographic and IR-spectroscopic results of processing of brown Angren coals are given.

Keywords: brown coal, pyrolysis, quartz, ash content, IR spectrometry, heat treatment, sorbent, carbon.

Annotatsiya. Qog'ozda jigarrang Angren ko'mirlarini tarkibida, xossalari va termokimyoviy piroliz bilan qayta ishlash yo'nalishlarini, ularni kam miqdordagi tarkibidagi dastlabki boyitilgan material sifatida ishlatish va sanoat ishlab chiqarish rejimlarida takroran ishlatishga qodir bo'lgan sorbentlarni olish istiqbollari bilan o'rganish natijalari keltirilgan. Jigarrang Angren ko'mirlarini qayta ishlashning derivatografik va IQ spektroskopik natijalarining xususiyatlari berilgan.

Kalit so'zlar: qo'ng'ir ko'mir, piroliz, kvarts, kul miqdori, IQ-spektrometriya, issiqlik bilan ishlov berish, sorbent, uglerod.

Введение

Узбекистан располагает разведанными запасами угля в количестве 1900 млн тонн, в том числе: бурого — 1853 млн тонн, каменного — 47 млн тонн. Прогнозные ресурсы составляют свыше 5,7 млрд тонн угля. Большие запасы каменного угля сконцентрированы в южных регионах — в Сурхандарьинской и Кашкадарьинской областях. В настоящее время добыча угля ведется на трех месторождениях: Ангрениском буроугольном месторождении, Шаргунском и Байсунском месторождениях каменного угля [1].

Необратимый процесс постепенного изменения химического состава, физических и

технологических свойств органического вещества на стадии превращения от бурых углей до антрацитов носит название метаморфизма углей. Структурно-молекулярная перестройка органического вещества при метаморфизме сопровождается последовательным повышением в угле относительного содержания углерода, снижением содержания кислорода, выхода летучих веществ; изменяются содержание водорода, теплота сгорания, твердость, плотность, хрупкость, оптическая, электрическая и др. физические свойства.

Процесс метаморфизма сопровождается увеличением концентрации углерода и уменьшением содержания трех основных углеобразующих элементов — кислорода, азота и водорода. Главными факторами углефикации являются температура, давление и время [2].

Бурый уголь является плотной, землистой, деревянистой или волокнистой углистой массой с бурой чертой, со значительным содержанием летучих битуминозных веществ. В нем хорошо сохранилась растительная древесная структура; излом раковистый, землистый или деревянный; цвет бурый или смоляно-черный; легко горит коптящим пламенем, выделяя неприятный своеобразный запах гари; при обработке едким калием дает темно-бурю жидкость. При сухой перегонке образует аммиак, свободный или связанный с уксусной кислотой. Удельный вес 0,5—1,5. Средний химический состав, за вычетом золы: 50—77% (в среднем 63%) углерода, 26—37% (в среднем 32%) кислорода, 3—5% водорода и 0—2% азота.

Состав минеральных примесей — кварц, глинистые минералы, полевые шпаты, пирит, марказит, карбонаты и другие соединения, содержащие большую часть минеральной примесей при сжигании превращается в золу.

Ангрениский уголь относится к категории смолистых бурых углей — плотный, темно-бурого, даже черного цвета, в изломе с блеском как у смолы [3-4].

Целью исследований было подробное изучение бурого Ангрениского угля на предмет обогащения и проявления сорбционных свойств при термическом пиролизном активировании, а также при определении морфологических структур пористости [5-8].

Объект и методика исследований.



Объектом исследований послужили образцы Ангренского бурого угля, полученные в лабораторию кафедры металлургия для исследования процессов его обогащения.

Характеристика Ангренского бурого угля:

Продукт глубокого разложения остатков растений. Представительная проба угольной мелочи получена из Ангренского месторождения после измельчения до размера частиц 0,25 мм следующий состав (табл.1):

Характеристика бурого Ангренского угля приведена в табл. 1 [3].

Таблица 1.

Характеристика Ангренского бурого угля

| Вещество | Элементный состав, % на органическое вещество | | | | Функциональные группы | | |
|-------------|---|------|-------|-----|-----------------------|---------------|-------------|
| | C | H | O+S | N | COOH+OH, мг-экв/г | COOH мг-экв/г | OH мг-экв/г |
| Бурый уголь | 70,12 | 5,01 | 23,67 | 1,2 | 2,198 | 0,56 | 1,638 |

Минералогический анализ шлихов по методике [4] показал наличие в минеральной части угля кварца (SiO₂), кальцита (CaCO₃), пироксена ((Na,Ca,Mg)(Mg,Fe,Al)Si₂O₆), опала (SiO₂·nH₂O), полевого шпата (K[AlSi₃O₈] — Na[AlSi₃O₈] — Ca[Al₂Si₂O₈]), магнетита (FeO·Fe₂O₃), мусковита (KAl₂[AlSi₃O₁₀](OH)₂).

Блестящие мелкие фрагменты угля при просмотре под микроскопом показали, что подобная структура образуется при полной фюзенизации (фюзенизация: процесс окислительного превращения остатков лигнинов; целлюлозных тканей растений, выражающийся в их обуглероживании и потере при одновременной сохранности деталей исходного анатомического строения). Подобной структурой обусловлена высокая пористость и влагоёмкость бурого угля. Чёрный

матовый фюзен в этом буром угле составляет не менее 85% объёма. До 5-7% объёма угля можно отнести к блестящим компонентам кларену (кларен — ингредиент ископаемых углей, макроскопически видимая полублестящая составляющая угля) или витрену (витрен — одна из главных составных частей углей, имеющая сильный блеск, образуется при изменении лигнино-целлюлозных тканей растений в результате разложения при недостаточном доступе кислорода). Лишь 1-2% объёма представляют гелифицированные чешуйчатые фрагменты кутикулы прозрачно-коричневые выделения.

В табл. 2 приведены результаты масс-спектрометрического (ICP – MS) анализа золы угля, где уголь содержит в своем составе целый ряд химических элементов: Fe, Mg, Ba, B, Mn, Ti, Cu, Zn и Mo.

Таблица 2.

Результаты масс-спектрометрического анализа золы бурого угля

| Наименование элементов и их содержание, в г/т | | | | | | | | | |
|---|----------|---------|---------|----------|----------|---------|---------|-----------|----------|
| Li-127 | Be-2,61 | B-267 | Na-9950 | Mg-26011 | Al-63889 | P-325 | K-3547 | Ca-164077 | Cr-22,8 |
| Mn-5474 | Fe-46174 | Co-7,17 | Ni-8,65 | Cu-63,0 | Zn-4438 | Mo-1,46 | Ag-1,05 | Ba-127 | Au-0,175 |

Следующим основным компонентом бурых углей являются гуминовые кислоты, формулу которых определить невозможно, относят к очень сложным по строению органическим соединениям [9].

К ним нельзя применить традиционные способы описания количественного и

качественного состава молекул, типы и число связей между ними.

Этот процесс сопровождается увеличением концентрации углерода и уменьшением содержания трех основных углеобразующих элементов – кислорода, азота и водорода (табл.2). Главными факторами углефикации являются температура, давление и время [2].

Таблица 1.

Содержание органических соединений в составе бурых углей.

| Типы бурого угля | Групповой состав бурых углей, % | | |
|------------------|---------------------------------|-------------------|------------------|
| | битуминоиды | гуминовые кислоты | остаточный уголь |
| Землистые | 13 – 25 | 60 – 80 | 10 – 15 |
| Плотные | < 10 | < 10 | > 80 |



На приборе SHIMADZU (лаборатория НГТИ, кафедра химическая технология) марки ИК-Фурье спектрометр IRT gaser-100 были проведены анализы инфракрасных спектров бурого Ангренского бурого угля, где были выявлены качественные характеристики появившихся соединений до и после пиролизной обработки. Для обнаружения различных типов отклонений и появления функциональных групп пользовались монографией К. Накамото [10,20].

Дериватографические анализы угля, сажи и бентонита выполнены на дериватографе Labsys™ Evo разработанного с целью обеспечения удобства в использовании и получения достоверных, высоких рабочих показателей. Прибор адаптирован для применения в лабораториях, проводящих исследования и контроль качества. Обладают многозадачным программным обеспечением, управляющим различными модулями.

Процессы пиролиза образцов выполнены в муфельной печи марки DAIHAN Scientific User Manual (Version: 2.2.1) с максимальным обжиговым показателем 1200 °С, снабженным сенсорными таймерами регистрации времени обжига и показателем набора температур.

Микрофотографии образцов выполнены на оптическом микроскопе Primo Star (Zeiss, Германия) в отраженном свете при увеличении x100.

Полученные результаты

Традиционно процесс обогащения углей состоит из следующих стадий: пиролиза

(декарбонизации).

Декарбонизация осуществляется в печах под воздействием высоких температур, без доступа воздуха. Получение обогащенного угля из материалов органического происхождения разделено на несколько этапов:

Процесс карбонизации представляет собой обжиг (термическую обработку) сырья в безвоздушных инертных условиях с использованием высокой температуры. После карбонизации получается – карбонизат, это уголь, имеющий очень незначительные адсорбционные качества по причине маленькой внутренней площади и мелких габаритов.

Термогравиметрическая линия ТГ Ангренского угля (рис.1) показывает пик начала появления эндотермических процессов с 75 °С, которая продолжается до 252 °С. Параллельно с этим дифференциальная термогравиметрическая линия – ДТГ резко углубляется на данных температурных параметрах, что показывает максимальное значение эндотермических реакций, где отмечается испарение в основном структурной воды и легких летучих органических фракций. Уменьшение массы угля при этом составляет около 10,3 %. Начиная с температуры 252 °С и до 300 °С, линия испарения не изменяется, т.е. происходит некая стабилизация процессов. После 300 °С и вплоть до 800 °С термогравиметрическая линия - ТГ плавно понижается и уходит вниз.

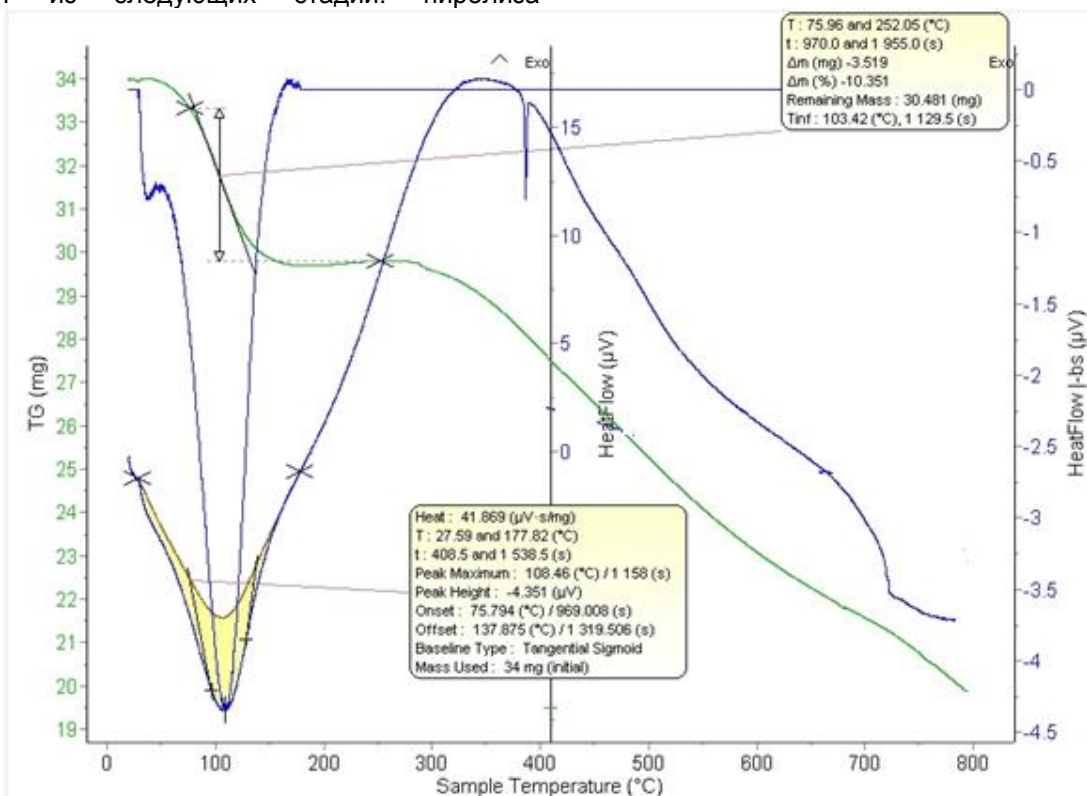


Рис. 1. Дериватограмма Ангренского бурого угля.



Этот процесс проявляется при активировании углей, где происходят в основном процессы декарбонизации (в табличном материале отмечена как зольность) с выгоранием первичного углерода. Первичным углеродом считается углерод в составе карбонатов, который сгорает в первую очередь, далее происходит частичный обгар летучих ароматических соединений. Максимальная степень декарбонизации может достигать до 45 %. Всего в угле по данным дериватограммы при высоких температурах теоретически должен выгорать весь углерод. Однако, при пиролизе этого не происходит.

Анализ ИК-спектрографических линий исходного Ангреноского бурого угля показали основные пики расположения функциональных групп в области от 500 до 1000 см^{-1} , где сосредоточены соединения бензольного углерода с сорбированными в его составе вышеописанными металлами.

В ИК-спектре присутствуют характеристические полосы пропускания при 3400 - 3500 см^{-1} , обусловленные фенольными группами $-\text{OH}$ групп, 2400 см^{-1} $-\text{CH}_2$ групп. Наибольшее проявление полос поглощения отмечается при полосах поглощения 1550 см^{-1} , где могут находиться кетонные, галогенные группы ароматических соединений, а также аммонийные группы $-\text{NH}_4^+$. В интервалах 1050 см^{-1} отмечены полосы CO_3^{2-} и фенольных групп непредельных углеводородов. Остальные пики, варьирующие от 400 до 800 см^{-1} , обозначают в основном спектры поглощения органических соединений с металлами. Отмечено также присутствие карбонильной группы ароматических, алифатических кислот, сложных эфиров и лактонов ($-\text{C}=\text{O}$ 1626 см^{-1}). Интенсивность полосы пропускания карбонильной группы незначительная. Полоса пропускания в области 3430, 7 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $-\text{OH}$ группы [14].



Рис. 2. ИК-спектры исходного угля до пиролизной обработки.

замечательной способностью - сорбировать металлы [13]. Поэтому углерод в составе угля проявляет сорбционные свойства и способен накапливать металлы.

Термическая обработка при 950 $^{\circ}\text{C}$ приводит к выделению в газообразной форме водорода в виде воды, углерода в виде CO_2 пиридиновой связи, азота в виде аммиака и элементарного азота, за счёт чего образуются поры в сорбенте. Дитионат натрия (Na_2SO_4) при термической обработке превращается в оксид натрия, сульфидная группа также может сгорать и выделяться в виде SO_2 . Нитрилутиленовое резиноподобное соединение (НБР) или каучук также не выдерживает высокой температуры и сгорает с выделением разного рода карбонатов, структурированной воды и серного ангидрида.

Эксперименты, выполненные с пиролизной термической обработкой угля проводили в муфельной печи при температуре 950 $^{\circ}\text{C}$, показали выгорание первичного углерода и карбонатов до 23,6 %. В результате чего, ИК-спектроскопические характеристики угля приобрели следующий вид, представленный на рис.2. Пики функциональных групп сконденсировались на рисунке в пределах от 500 до 1250 см^{-1} , которые представлены соединениями оставшихся в составе угля ароматических колец бензола с металлами. Так, при параметрах температур от 100 до 200 $^{\circ}\text{C}$ испаряется в основном структурная вода, при температурах от 400 до 500 $^{\circ}\text{C}$ - летучие соединения азота, углекислый и угарный газы, а впоследствии при параметрах температур от 800 до 1000 $^{\circ}\text{C}$ начинается выгорание ароматических соединений [15,19].

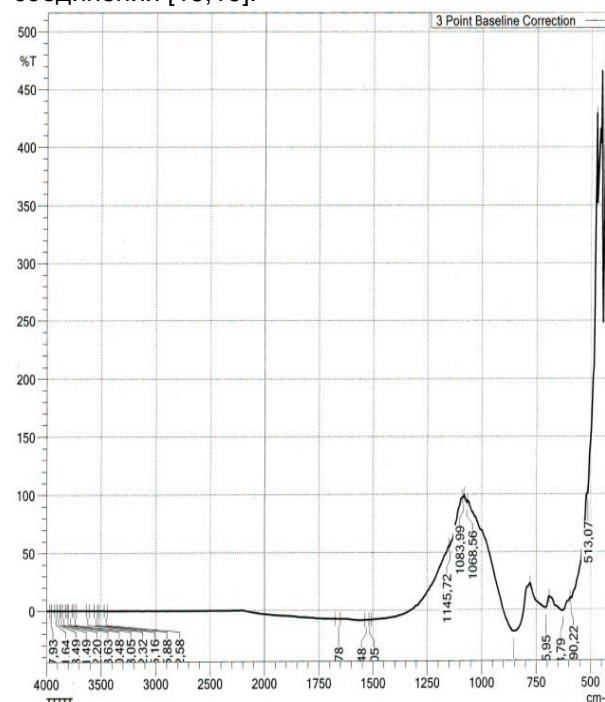


Рис. 3. ИК-спектры исходного угля после пиролизной обработки.



Нелетучие органические загрязнения разлагаются за 1-2 минуты при нагревании угля до 500-700 °С. Этот процесс идет эффективнее и быстрее в нейтральной и слабовосстановительной среде и лимитируется темпом нагревания материала. Увеличение температуры сорбента до 700-1000 °С способствует перестройке структуры вторичного углерода, стабилизирует его свойства [16]. Газификация вторичного углерода, начинаясь при 650-700 °С, должна быть закончена за 3-5 минут при температуре не выше 1020-1070 °С во избежание избыточной графитизации угля. Этап обработки угля, определяющий его основные свойства приводят к образованию новой активной поверхности путем выборочного окисления вторичного углерода [17-18].

Анализ полученных микрофото на цифровом микроскопе показали образование пор на поверхности угольной частицы, которые образовались в результате выгорания свободного углерода и некоторых летучих ароматических соединений [11-12].

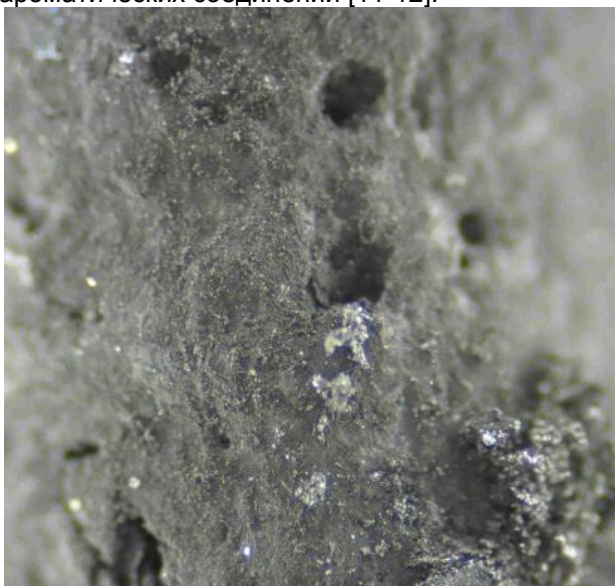


Фото. Микрофотография угольной частицы в отраженном свете при увеличении в 100 раз.

Стадия выгорания органических составляющих из угля называется зольностью. В процессе пиролиза, из закрытой трубкой верхней части муфельной печи стали выделяться различные газы бурого цвета, которые при конденсировании превратились в каменноугольную смолу. Каменноугольная смола в основном получается при производстве металлургического кокса из каменного угля. Учитывая, что бурый уголь более богат на органические соединения, в составе полученной при пиролизе каменноугольной смолы после перегонки которой возможно получение различных химических соединений в виде бензола, креозота, толуола, нафталина,

углеводородных масел и др. Выход летучих веществ в среднем может составлять до 33,7%, в пересчете на гуминовое органическое вещество. Точных молекулярных формул у гуминовых кислот нет. Расположение атомов, атомных групп в них определяется гипотетически. Отсутствие у *гуминовых кислот формул* объясняется их переменным составом и полидисперсностью даже в, казалось бы, однородных органических соединениях. Поэтому обычные методы определения формул биоорганических молекул для гуминовых кислот оказались недейственными.

Поэтому была предложена классификация, основанная на растворимости гуминовых кислот в кислотах, щелочах. В зависимости от происхождения, наблюдается изменение вариаций атомных соотношений основных элементов (С, О, Н, N).

Заключение

Таким образом, полученные результаты по дериватографическому и ИК-спектроскопическому анализу Ангреного бурого угля показали перспективность этого направления исследований и практическую возможность использования бурого угля не только для обогащения и уменьшения его зольности, а также в качестве исходного материала для получения сорбентов.

Список использованной литературы:

- [1]. Интернет сайт: Угольная промышленность Узбекистана.
- [2]. Интернет сайт: Химический состав бурого угля.
- [3]. Усанбаев Н.Х. Ўзбекистон кўнғир кўмирларидан органик минерал ўғитлар ва мелиорантлар олиш технологиясини ишлаб чиқиш. Автореф.дисс.на соиск.уч.степ.д.т.н. 2018 г.70 с.).
- [4]. Копченова Е.В. Минералогический анализ шлихов.– М.: Госгеолтехиздат, 1951, 208 стр.
- [5]. Тагаев И.А., Очилова С. К., Бойхонова М. Ю., Норчаева З. О., Шоназаров М. И., Тагаева М. И. Теоретические и практические аспекты изучения ангреного бурого угля как возможного материала для получения сорбентов. ISSN 2072-0297. МОЛОДОЙ УЧЁНЫЙ Международный научный журнал Выходит еженедельно. № 23 (209) / 2018, с. 13-17. Россия. file:///C:/Users/corei3/Downloads/moluch_209_ch1_DqSjnJg.pdf.
- [6]. Тагаев И.А., Андрийко Л. С., Вохидов Б. Р., Бойхонова М., Ю., Хужакулов Н., Б., Нарзуллаев Ж. Н. Подбор исходного местного сырья и изучение дериватографических показателей для получения сорбентов. U55 Universum: техническе науки: научный журнал. № 9(78). Часть 2. М., Изд. (МЦНО), 2020. 108 с. Электрон. версия печ. публ. http://7universum.com/ru/tech_archive/category/



978. ISSN :2311-5122. DOI: 10.32743. UniTech.2020.78.9-2. с. 63-69.

[7]. Тагаев И.А., Очилова С.К., Джамалов А.К. Характеристика новых бентонито-угольных сорбентов. Лучшая студенческая статья 2017. Сборник статей XI международного научно-практического конкурса. Диплом II степени. Ноябрь 2017 г. г. Пенза, с. 33-36. <https://naukaip.ru/wp-content/uploads/2017/06/%D0%9A-50-%D0%A7%D0%B0%D1%81%D1%82%D1%8C-2.pdf>.

[8]. I.A. Tagaev , S.U. Tursunova, L.S. Andriyko. Investigation and selection of initial materials as possible sources for obtaining sorbents. UDC 661.183.2. Chemistry, Physics and Technology of Surface. ISSN 2079-1704. CPTS 2018. V. 9. N 42018. V. 9. N 4. P. 432-441. doi: 10.15407/ hftp 09.04.432.

[9]. Перминова В.И. Гуминовые вещества – вызов химикам XXI века. «Химия и жизнь» №1, 2008.

[10]. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., МИР. 1991. 536 с.

[11]. Тагаев И.А., Саидахмедов А.А., Шодиев А.Н. Янги турдаги дурагай - бентонит-кўмирли сорбент маҳсулотларини маҳаллий хомашё асосида яратиш. КОМПОЗИЦИОНМАТЕРИАЛЛАР. Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali. Издательство ГУП "Фан ва тараққиёт", Ташкент, 2018, № 3. 86-88 б.

[12]. Азимов О.А., Ананьев П.П., Наумов К.И. Теоретическое обоснование влияния импульсной электромагнитной обработки на изменение удельной поверхности материала в процессе измельчения // Деп. рук. №725, 5с. 23.09.2009г. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009.

[13]. Tagaev I.A., Muratova M.N., Andriyko L.S. Characteristics of new perspective bentonite coal sorbents modified by different compounds.

Науково-технічні Конференції. Національний Університет Кораблебудування, Матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції. 20-22 вересня 2019 року. Миколаїв 2019. С.4-5

[14]. Азимов О.А. Перспективы повышения эффективности работы измельчительного комплекса в замкнутом цикле с использованием магнитно-импульсной обработки // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельные статьи. – 2009. – №11. – С. 9–14.

[15]. Хасанов А.С., Толибов Б.И. Теоретические основы термодинамики окислительного обжига сульфидных материалов// Композиционные материалы. – Ташкент, 2019. – №1. –С. 14-17.

[16]. Shodiyev A.N., Hasanov A.S., Azimov O.A. Research of technology for extraction of rare and noble metals from reset cues and sludge field solutions. Евразийский Союз Ученых (ЕСУ) 75 (3), 13-18

[17]. Намазов С.З., Донияров Н.А., Азимов О.А. Действующие технологии по обогащению угля в Узбекистане и за рубежом // Science and Education. 2020. №3

[18]. Хасанов А.С., Толибов Б.И., Сирожов Т.Т., Ахмедов М.С. Новые направления по созданию технологию грануляции шлаков медного производства // Евразийский союз ученых #2 (71), 2020. –С49-55. DOI: DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2020.4.71.600

[19]. [2]. Донияров Н.А., Намазов С.З., Жумаев М.К. Изучение возможности обогащения высокозольного угля из разреза «Ангренский» методом гравитации // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2019. № 12(69).

[20]. Азимов О.А., Ермаков С. В., Лесков С. Ф., Плотникова А. В. Модель расчета гранулометрического состава минерального сырья при его измельчении с использованием магнитно-импульсной обработки // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельные статьи. – 2009. – №11. – С. 3–9.