

УДК 543.449:622.333

DOI: 10.15372/KhUR2021330

Изучение гранулометрического и морфологического состава угольных порошков

Е. В. ЖУРАВЛЕВА¹, Н. В. ЖУРАВЛЕВА^{2,3}, Е. С. МИХАЙЛОВА¹, С. А. СОЗИНОВ¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ¹¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: katezhurav@yandex.ru

²АО “Западно-Сибирский испытательный центр”, Новокузнецк (Россия)³Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк (Россия)

Аннотация

Исследован гранулометрический и морфологический состав тонкодисперсных угольных порошков, подготовленных по специальной методике разделения по классам крупности $-0.2 +0.1$, $-0.1 +0.063$, $-0.063 +0.04$, -0.04 мм из десяти разных марок угля (Б, Д, Г, Ж, К, КС, ОС, СС, Т, А) Кузнецкого угольного бассейна. По стандартным методикам в пробах угля выполнены технический и элементный анализ, петрографические исследования. Совокупность значений отражательной способности витринита, суммы фюзинизированных компонентов, толщины пластического слоя и выхода летучих веществ позволили установить марочную принадлежность исследуемых образцов в соответствии с единой классификацией углей по генетическим и технологическим параметрам. По данным сканирующей электронной микроскопии, в ряду метаморфизма исследуемых образцов углей от бурого до антрацита наблюдаются изменения в структуре углей, рельефе поверхности излома. Проведено определение гранулометрического состава порошков угля методом лазерной дифракции при диспергировании образцов в водной среде с добавкой поверхностно-активного вещества. Выявлено, что распределение частиц по размерам в угольных порошках фракции -0.04 мм для всех марок угля характеризуется как мономодальное, во фракции $-0.063 +0.04$ мм – как мономодальное асимметричное, во фракциях $-0.1 +0.063$ и $-0.2 +0.1$ мм – как бимодальное. В образцах присутствуют частицы неправильной формы (игольчатой, овальной). По результатам исследований угля марки КС методом ЯМР-спектроскопии установлено, что содержание алифатического углерода (CH_3-) в образцах с уменьшением крупности фракции угольного порошка незначительно увеличивается – с 3.05 % (для фракции $-0.2 +0.1$ мм) до 3.73 % (для фракции -0.04 мм). Значения показателя ароматичности для всех фракций остаются постоянными.

Ключевые слова: угольный порошок, гранулометрический состав, морфологический состав, ситовой анализ, лазерная гранулометрия, сканирующая электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Угольные порошки широко применяются в различных сферах промышленного производства. Их основными характеристиками являются гранулометрический состав, содержание минеральных включений, влажность и др. В зависимости от марочного состава углей и направления использования угольных порошков значения ос-

новных показателей качества могут существенно варьироваться. Однако одним из главных показателей качества угольных порошков считается распределение частиц по размерам, для определения которого используется широкий набор различных методов: ситовой и седиментационный анализы, кондуктометрический метод (метод Коултера), микроскопия, лазерная дифракция [1]. Все эти методы имеют свои достоинства

и недостатки, ограничения по применению. Ранее нами было показано, что метод лазерной гранулометрии может быть эффективно использован при изучении распределения частиц по размерам в угольных порошках [2].

Тонкодисперсные угольные порошки используются во многих технологических процессах. Получение тепла и электроэнергии при сжигании пылевидного угольного топлива в котлах различной мощности находит все более широкое распространение. Изучению данного вопроса посвящены многочисленные работы исследователей [3–7]. Влияние гранулометрического состава угольной пыли при ведении процессов газификации с целью получения химических продуктов и водорода рассмотрено в работах [8–12]. Процессы обогащения угля, в которых гранулометрический состав фракций угля имеет большое значение, изучены авторами [13–17]. При добыче, транспортировке и переработке угля особое внимание уделяется повышению уровня пылевзрывобезопасности технологических процессов [18–24]. Размер угольных частиц, которые образуются при этих процессах, определяет мероприятия, необходимые для нейтрализации взрывчатых свойств пыли. В работах [25–30] выполнены исследования взрывоопасности угольной пыли и приведены результаты определения ее гранулометрического состава.

Другой важный аспект исследования гранулометрического состава угольных порошков и пыли – необходимость такой информации при осуществлении экологического и санитарно-гигиенического контроля на предприятиях по добыче, переработке и транспортировке угля. Так, в 2018 г. в перечень веществ, подлежащих государственному экологическому контролю в Российской Федерации, был введен показатель “пыль каменного угля” и разработан нормативный документ для определения данного показателя в атмосферном воздухе населенных пунктов [31]. В России установлены нормативы по содержанию взвешенных частиц в атмосферном воздухе с размерами 2.5 мкм (PM_{2.5}) и 10 мкм (PM₁₀), а также пыли каменного угля [32]. Эти показатели внесены в перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды [33]. Существует также необходимость проведения инвентаризации промышленных источников выбросов в атмосферу взвешенных частиц с размерами менее 10 мкм (PM₁₀) и менее 2.5 мкм (PM_{2.5}). Особенно актуальна эта проблема для угольной

отрасли. Кроме того, пыль каменного угля служит источником поступления полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) [34] и токсичных элементов в объекты окружающей среды [35].

Таким образом, изучение гранулометрического и морфологического состава угольных порошков и промышленной углеродсодержащей пыли имеет важное методическое и технологическое значение.

Цель данной работы – определение гранулометрического и морфологического состава угольных порошков различных классов крупности (–0.2 +0.1, –0.1 +0.063, –0.063 +0.04, –0.04 мм) для последующего методического обоснования выбора крупности угольных порошков для извлечения из них соединений класса ПАУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования и их характеристика

Кузнецкий угольный бассейн располагает большими запасами каменных углей всех марок, от длиннопламенных до тощих. В работе рассмотрен ряд природных углей Кузнецкого угольного бассейна различной степени метаморфизма. Для проведения исследований из Банка углей Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово) были выбраны 10 образцов разных марок угля (Б, Д, Г, Ж, К, КС, ОС, СС, Т, А) Кузнецкого угольного бассейна. Каждая проба угля находилась в пластиковой емкости с инертным газом, обеспечивающим надежную сохранность образца без потери первоначальных свойств и качеств. В табл. 1 приведены данные о происхождении образцов углей, выбранных для исследования.

По стандартным методикам были определены следующие показатели:

- зольность по ГОСТ Р 55661–2013 (рассчитывалась в процентах по массе остатка после прокаливании);
- аналитическая влага по ГОСТ 33503–2015 (вычислялась как потеря массы навески угля при нагревании в сушильном шкафу при 105–110 °С до постоянной массы);
- выход летучих веществ по ГОСТ 6382–2001 (рассчитывался как потеря массы навески угля при нагревании без доступа воздуха за вычетом потери массы, обусловленной влажностью пробы, пересчитан на сухое беззольное состояние топлива);

ТАБЛИЦА 1

Данные о происхождении исследуемых углей

Номер образца	Марка угля	Расшифровка обозначения марки угля	Месторождение (предприятие)
1	Б	Бурый	Тисульское (разрез Кайчакский)
2	Д	Длиннопламенный	Талдинское
3	Г	Газовый	Ленинское (шахта им. С. М. Кирова)
4	Ж	Жирный	Никитинское (шахта Костромовская)
5	К	Коксовый	Киселевское (ООО “Участок Коксовый”)
6	КС	Коксовый слабоспекающийся	То же
7	ОС	Отощенный спекающийся	Томское (разрез Томусинский)
8	СС	Слабоспекающийся	Бачатское (разрез Бачатский)
9	Т	Тощий	Бунгурское (разрез Бунгурский)
10	А	Антрацит	То же

ТАБЛИЦА 2

Технический и элементный анализ образцов углей

Марка угля	Технический анализ, %				Элементный анализ, % на daf			Атомное отношение	
	W ^a	A ^a	V ^{daf}	S _{t общ} ^d	С	Н	(O + N + S)	Н/С	О/С
Б	10.3	10.6	48.5	0.3	–	–	–	–	–
Д	5.4	14.0	38.2	0.6	80.1	5.5	14.4	0.82	0.13
Г	3.3	16.4	41.2	0.3	83.0	5.8	11.2	0.84	0.10
Ж	1.8	12.6	40.1	0.7	85.3	6.1	8.6	0.86	0.08
К	1.0	4.7	20.8	0.4	89.3	5.0	5.7	0.67	0.05
КС	1.4	5.5	18.7	0.4	88.8	4.6	6.6	0.62	0.06
ОС	0.7	15.2	22.6	0.9	90.3	5.2	4.5	0.69	0.04
СС	1.9	6.0	19.5	0.6	87.5	4.5	8.0	0.62	0.07
Т	1.6	10.5	9.6	0.3	90.7	3.2	6.1	0.42	0.05
А	0.5	15.0	8.0	0.2	–	–	–	–	–

Примечание. 1. daf – сухое беззольное состояние образца. 2. Прочерк обозначает, что для данных марок угля показатель не определялся.

– пластометрические показатели по ГОСТ 1186–2014;

– содержание углерода по ГОСТ 32979–2014 и водорода по ГОСТ 2408.1–95 (вычисляли методом Либиха);

– содержание серы по ГОСТ 32465–2013 (определяли на анализаторе CHS-580 (ELTRA, Германия)).

Данные технического и элементного анализа углей представлены в табл. 2. Зольность образцов углей изменяется от 5.5 до 16.4 %; аналитическая влага – от 0.5 до 10.0 %; выход летучих веществ – от 8.0 до 48.5 %. Все исследуемые образцы углей являются низкосернистыми (содержание серы менее 1.0 %); в ряду метаморфизма от бурого угля до антрацита содержание углерода увеличивается от 80.1 до 90.3 %, а со-

держание водорода закономерно уменьшается от 5.5 до 3.2 %.

Для подтверждения марок угля десяти исследуемых образцов был выполнен петрографический анализ. Измерения показателя отражения витринита ($R_{o,r}$) углей проводили на комплексе оценки марочного состава углей и угольных смесей SIAMS 620 (ООО “СИАМС”, Россия). Результаты петрографического анализа представлены в табл. 3.

Согласно полученным данным петрографического анализа углей, показатель отражения витринита $R_{o,r}$, который характеризует степень карбонизации угольного вещества, в ряду исследуемых углей увеличивается от 0.39 до 2.25 %, что согласуется с уменьшением значений выхода летучих веществ (V^{daf}) (см. табл. 2). Содер-

ТАБЛИЦА 3

Петрографический состав образцов углей разных марок

Показатель	Заявленная марка угля									
	Б	Д	Г	Ж	К	КС	ОС	СС	Т	А
Мацеральный состав угля, %:										
витринит (Vt)	–	69	76	90	65	38	56	45	6	5
семивитринит (Sv)	–	6	3	1	11	15	13	19	2	3
инертинит (I)	–	25	21	9	24	47	31	36	92	92
Сумма фюзинитовых компонентов (ΣОК), %	–	29	23	10	32	57	40	49	93	94
Показатель отражения витринита ($R_{0,r}$), %	0.39	0.60	0.78	0.83	1.37	1.31	1.39	1.25	2.11	2.25

Примечание. Прочерк обозначает, что для данной марки угля показатель не определялся.

жание суммы отошающих компонентов (ΣОК) с увеличением степени метаморфизма исследуемых углей возрастает от 10 до 94 %.

Основные петрографические составляющие исследованных образцов углей:

- витринит, Vt (от 5 % для марки А до 90 % для марки Ж);
- семивитринит, Sv (от 1 % для марки Ж до 19 % для марки СС);
- инертинит, I (от 9 % для марки Ж до 92 % для марок Т и А).

Совокупность значений отражательной способности витринита, суммы фюзинизированных компонентов, толщины пластического слоя и выхода летучих веществ позволяет установить марочную принадлежность исследуемых образцов в соответствии с единой классификацией углей по генетическим и технологическим параметрам.

Образцы данных углей были использованы для приготовления угольных порошков следующих классов крупности, мм: $-0.2 +0.1$, $-0.1 +0.063$, $-0.063 +0.04$, -0.04 .

Методика приготовления угольных порошков

Для проведения испытаний были выбраны десять образцов ископаемых углей различных генетических видов и технологических параметров. Каждый образец был разделен на части с последующим измельчением каждой до получения необходимых фракций крупности. Для перемешивания предварительно взвешенную пробу высыпали на ровную гладкую поверхность, исключая загрязнение топлива. Материал смешивали и формировали его в виде конуса, размещая каждую порцию на поверхности предыдущей. Хорошее перемешивание различных по размеру частиц достигалось в

случае, если топливо ссыпалось со всех сторон конуса и распределялось случайным образом. Процесс повторяли не менее 5 раз, пересыпая материал от основания конуса на его вершину, двигаясь в направлении против часовой стрелки. Конус сплющивали и в произвольном порядке методом выборки отбирали точечные пробы с помощью совка, погружая его до самого дна слоя. Отобранные таким образом точечные пробы были объединены в “исходную” пробу, которую снова помещали в соответствующую герметичную емкость. Средняя масса “исходных” проб составила 53 г. Оставшийся материал снова тщательно перемешивали методом конуса. С помощью крестовины образец делили на четыре части, каждую из которых измельчали до крупности, мм: $-0.2 +0.1$; $-0.1 +0.063$; $-0.063 +0.04$; -0.04 .

Подготовка фракции $-0.2 +0.1$ мм. Навеску топлива в исходном состоянии помещали на сито с размером ячеек 0.1 мм и просеивали путем постукивания. Материал крупностью менее 0.1 мм отбрасывался. Непросеянный материал помещали на сито 0.2 мм и снова просеивали методом постукивания. Остаток надрешетного продукта однократно измельчали на лабораторной щековой дробилке ДГЩ 150 × 80 (Россия) до размера частиц менее 3.0 мм и вновь просеивали через сито. В дальнейшем материал крупностью более 0.2 мм доизмельчали вручную в фарфоровой ступке до полного прохождения через сито 0.2 мм.

На втором этапе подготовки пробы полученную фракцию -0.2 мм снова просеивали на сите с размером ячеек 0.1 мм с применением метода постукивания. Материал крупностью менее 0.1 мм отбрасывали. Просев продолжали до того момента, пока при перемещении сита с навеской пробы на белый лист бумаги на нем не

оставались видимые частицы топлива. Получившийся надрешетный продукт – фракция $-0.2 + 0.1$ мм.

Подготовка фракции $-0.1 + 0.063$ мм. Навеску топлива в исходном состоянии помещали на сито с размером ячеек 0.063 мм и аккуратно просеивали путем постукивания. Материал крупностью менее 0.063 мм отбрасывали. Непросеянный материал помещали на сито с размером ячеек 0.1 мм и снова просеивали методом постукивания. Остаток надрешетного продукта дважды измельчали на лабораторной щековой дробилке ДГЩ 150×80 до размера частиц менее 3.0 мм и вновь просеивали через сито. В дальнейшем материал крупностью более 0.1 мм доизмельчали вручную в фарфоровой ступке до полного прохождения через сито 0.1 мм.

На втором этапе подготовки пробы полученную фракцию -0.1 мм снова просеивали на сите с размером ячеек 0.063 мм с применением метода постукивания и с помощью мягкой кисти. Материал крупностью менее 0.063 мм отбрасывали. Просев продолжали до того момента, пока при перемещении сита с навеской пробы на белый лист бумаги на нем не оставались видимые частицы топлива. Получившийся надрешетный продукт – фракция $-0.1 + 0.063$ мм.

Подготовка фракции $-0.063 + 0.04$ мм. Навеску топлива в исходном состоянии измельчали на лабораторной щековой дробилке ДГЩ 150×80 до размера частиц менее 3.0 мм, помещали на сито с размером ячеек 0.063 мм и аккуратно просеивали с помощью мягкой кисти. Непросеянный материал снова последовательно измельчали на лабораторной щековой дробилке до размера частиц менее 2.0 мм, а затем – менее 1.0 мм. После каждой стадии дробления измельченный образец помещали на сито с размером ячеек 0.063 мм и аккуратно просеивали с помощью мягкой кисти. В дальнейшем материал крупностью более 0.063 мм доизмельчали вручную в фарфоровой ступке до полного прохождения через сито 0.063 мм.

На втором этапе подготовки пробы полученную фракцию -0.063 мм просеивали на сите 0.04 мм с помощью мягкой кисти. Материал крупностью менее 0.04 мм отбрасывали. Просев продолжали до того момента, пока при перемещении сита с навеской пробы на белый лист бумаги на нем не оставались видимые частицы топлива. Получившийся надрешетный продукт – фракция $-0.063 + 0.04$ мм.

Подготовка фракции -0.04 мм. Навеску топлива в исходном состоянии измельчали на лабораторной щековой дробилке ДГЩ 150×80 до размера частиц менее 2.0 мм, помещали на сито с размером ячеек 0.04 мм и аккуратно просеивали с помощью мягкой кисти. Непросеянный материал снова измельчали на лабораторной щековой дробилке до размера частиц менее 1.0 мм, помещали на сито с размером ячеек 0.04 мм и аккуратно просеивали с помощью мягкой кисти. Далее материал крупностью более 0.04 мм стадийно измельчали на вибрационном истирателе ИВП-микро (Россия). Каждая стадия измельчения длилась от 1 мин до 30 с. После каждой стадии материал вновь просеивался. При достижении массы надрешетного остатка $7-10$ г измельчение продолжалось вручную в фарфоровой ступке до полного прохождения через сито 0.04 мм.

Для разделения угольных порошков по размеру частиц использовались круглые лабораторные сита диаметром 200 мм из металлической проволочной сетки с квадратными ячейками (ООО РНПО “РусПрибор”, Россия). Основные параметры лабораторных сит и их допустимые отклонения указаны в табл. 4. При просеивании на соответствующих ситах материала крупностью от 0.063 до -0.04 мм наблюдалось явление слипания частиц.

Методы исследования угольных порошков

Изображения порошков получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с

ТАБЛИЦА 4

Основные параметры лабораторных сит из металлической проволочной сетки с квадратными ячейками, использованных для приготовления фракций угольных порошков

Размер ячейки, мм	Допустимое отклонение максимального размера одной ячейки, мм	Нормативный документ на материал сетки, точность изготовления
0.2	0.106	ГОСТ 6613–86, сетка нормальной точности
0.1	0.034	ГОСТ Р 51568–99, сетка нормальной точности
0.063	0.028	ГОСТ 6613–86, сетка высокой точности
0.04	0.021	ГОСТ Р 51568–99, сетка нормальной точности

помощью электронного микроскопа JSM-6390LA (JEOL, Япония).

Гранулометрический состав порошков угля определяли методом лазерной дифракции с использованием анализатора крупности частиц Analysette 22 MicroTec plus (Fritsch, Германия). Измерительный блок анализатора включает два полупроводниковых лазера: зеленый ($\lambda = 532$ нм, 7 мВт) и инфракрасный ($\lambda = 850$ нм, 9 мВт), которые позволяют проводить измерения в диапазоне 0.08–2000 мкм. При этом детектор регистрирует 108 классов размеров частиц. Блок диспергирования имеет объем жидкости 300–500 мл, оснащен центробежным насосом с регулируемой производительностью и ультразвуковым излучателем с регулируемой мощностью (максимальная мощность 60 Вт, частота 40 кГц). В контуре пробы используются следующие материалы: нержавеющая сталь, тефлон, стекло ВК7, Viton Extreme, шланги из Norgprene A-60-G. В качестве рабочей жидкости в блоке диспергирования применяется водопроводная вода, дополнительно очищенная системой катриджных фильтров. Для создания дисперсионной среды используется поверхностно-активное вещество ПАВ-901 – Dusazin 901 (Fritsch, Германия). Условия проведения измерений подробно описаны в работе [2].

Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле на ядрах ^{13}C регистрировались с помощью спектрометра Avance III 300 WB (Bruker, Германия) с использованием стандартной методики кросс-поляризации с вращением под магическим углом и развязкой от протонов (CPMAS) при частоте 75 мГц. Время контакта – 1500 мкс, накопление – 4096 сканов, задержка между сканами – 2 с, частота вращения образца – 5 кГц. Для получения количественных данных проводилось моделирование спектров при помощи программы Dmfit. На спектрах выделялись диапазоны значений химических сдвигов сигналов ЯМР ^{13}C , соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, м. д.: 187–171 – атомы углерода карбоксильных групп и их производных (COO^-); 171–148 – атомы углерода ароматических систем, связанные с атомом кислорода ($\text{C}_{\text{ар}}\text{O}$); 148–93 – атомы углерода ароматических систем с замещенным и незамещенным атомом водорода ($\text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}}$); 67–51 – атомы углерода метоксильных групп (OCH_3); 51–0 – атомы углерода алкильных фрагментов ($\text{C}_{\text{алк}}$) [36]. Степень ароматичности (f_a) рассчитывалась по формуле: $f_a = (\text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}}) / (\text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}} + \text{C}_{\text{алк}})$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метод сканирующей электронной микроскопии

Для установления характерных особенностей строения, формирующихся в процессах образования и метаморфизма угля, было проведено исследование образцов углей методом СЭМ.

Метод СЭМ используется для измерения многих характеристик образца: состава, топографии поверхности, кристаллографической ориентации, а также непосредственного наблюдения структурных образований. Детальное изучение надмолекулярной организации ископаемых углей методом СЭМ позволяет описать динамику их структурных превращений в процессе метаморфизма.

Сравнивая изображения разных типов угля, можно выявить различия в их структуре. При этом увеличение в 100–200 раз является наиболее информативным при характеристике рельефа излома и поверхности образцов. Под изломом принято понимать характер поверхности, который зависит от петрографического состава углей и степени их метаморфизма.

На рис. 1 представлены микрофотографии углей марок Д, Ж, КС и Т, наиболее значительно различающихся петрографическим составом. Так, марка Ж характеризуется самым высоким содержанием витринита и самой низкой суммой фюзинизированных компонентов, а марка Т, напротив, – высоким содержанием фюзинизированных компонентов и наименьшим содержанием витринита. Марки Д и КС занимают промежуточное положение по этим показателям между марками Ж и Т. Однако марка Д содержит более чем в два раза больше витринита, чем фюзинита, а марка КС отличается более высоким содержанием фюзинизированных компонентов по сравнению с витринитом.

Следует отметить, что для сравнительного анализа морфологии угольных частиц была выбрана фракция $-0.2 + 0.1$ мм, которая лучшим образом отражает особенности рисунка изломов частиц, рельефа поверхности и электрофизических свойств поверхности и, соответственно, является представительной. Как видно из рис. 1, между частицами углей марок Ж и Т существуют качественные различия. Так, для частиц угля марки Ж с самым высоким содержанием витринита характерны острые ровные края изломов, гладкая поверхность и эффекты зарядки поверхности (пересвеченные области на микрофотографии).

По данным СЭМ, в ряду метаморфизма исследуемых образцов углей от бурого до ан-

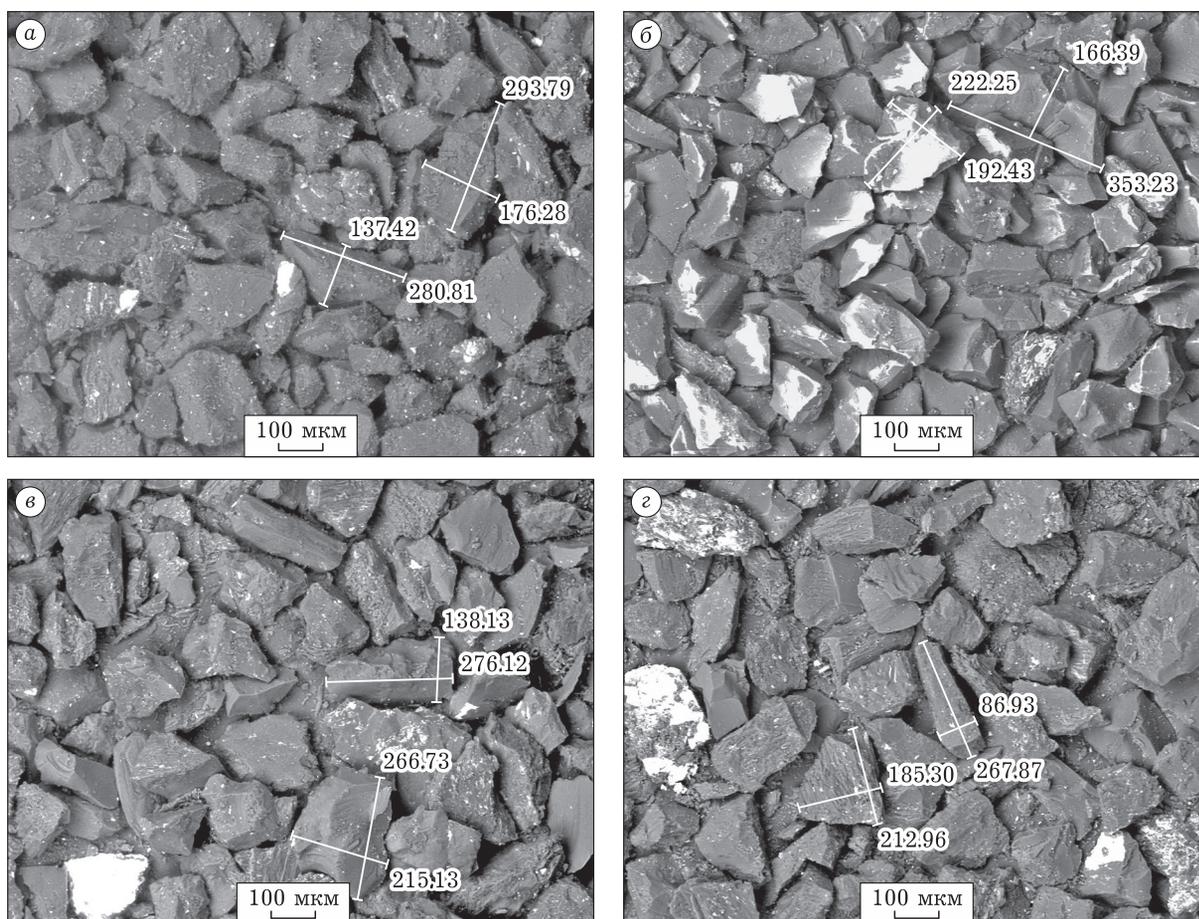


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии образцов углей фракции $-0.2 + 0.1$ мм разных марок: Д (а), Ж (б), КС (в), Т (г).

трацита наблюдаются изменения в структуре углей, рельефе поверхности излома. Например, для угля марки Б характерны сглаженные края поверхности излома, преобладают частицы округлой, овальной формы. Угловатая поверхность излома и частицы неправильной формы наблюдаются для угля марки Д. В структуре углей марок Г и Ж преобладают ассиметричные частицы плитчатой, плоской формы, что отличает данные марки углей от других по форме частиц. Для углей марок К и КС характерны угловатые частицы, близкие к изометрической форме, однако поверхность излома для угля марки КС имеет более острые края. В структуре угля марки ОС наблюдаются ассиметричные частицы с оскольчатými краями; удлиненные дощатые частицы присутствуют в структурах углей марок СС и Т. Частицы изометрической формы с ровным краем поверхности излома характерны для угля марки А.

На рис. 2 представлены микрофотографии угля марки ОС разных фракций крупности. В порошках отмечено присутствие ассиметричных частиц с размерами, превышающими но-

минальный размер ячейки соответствующего сита. Овальная или пластинчатая форма ассиметричных частиц позволяет им проходить через ячейку сита. Кроме того, допустимое отклонение максимального размера одной ячейки сита (см. табл. 4) составляет существенную величину и достигает, например, 0.106 мм для сита с размером ячейки 0.2 мм (при числе таких ячеек не более 8 %).

Метод лазерной дифракции

Гранулометрический состав порошков угля определен методом лазерной дифракции.

Распределение частиц по размерам в угольных порошках классов крупности $-0.2 + 0.1$, $-0.1 + 0.063$, $-0.063 + 0.04$, -0.04 мм приведено в табл. 5; гistogramмы распределения частиц по размерам угля марки ОС представлены на рис. 3.

Из полученных результатов следует, что распределение частиц по размерам в угольных порошках фракции -0.04 мм для всех марок угля характеризуется как мономодальное. При этом 90 % частиц имеют размеры в диапазоне от 16.37

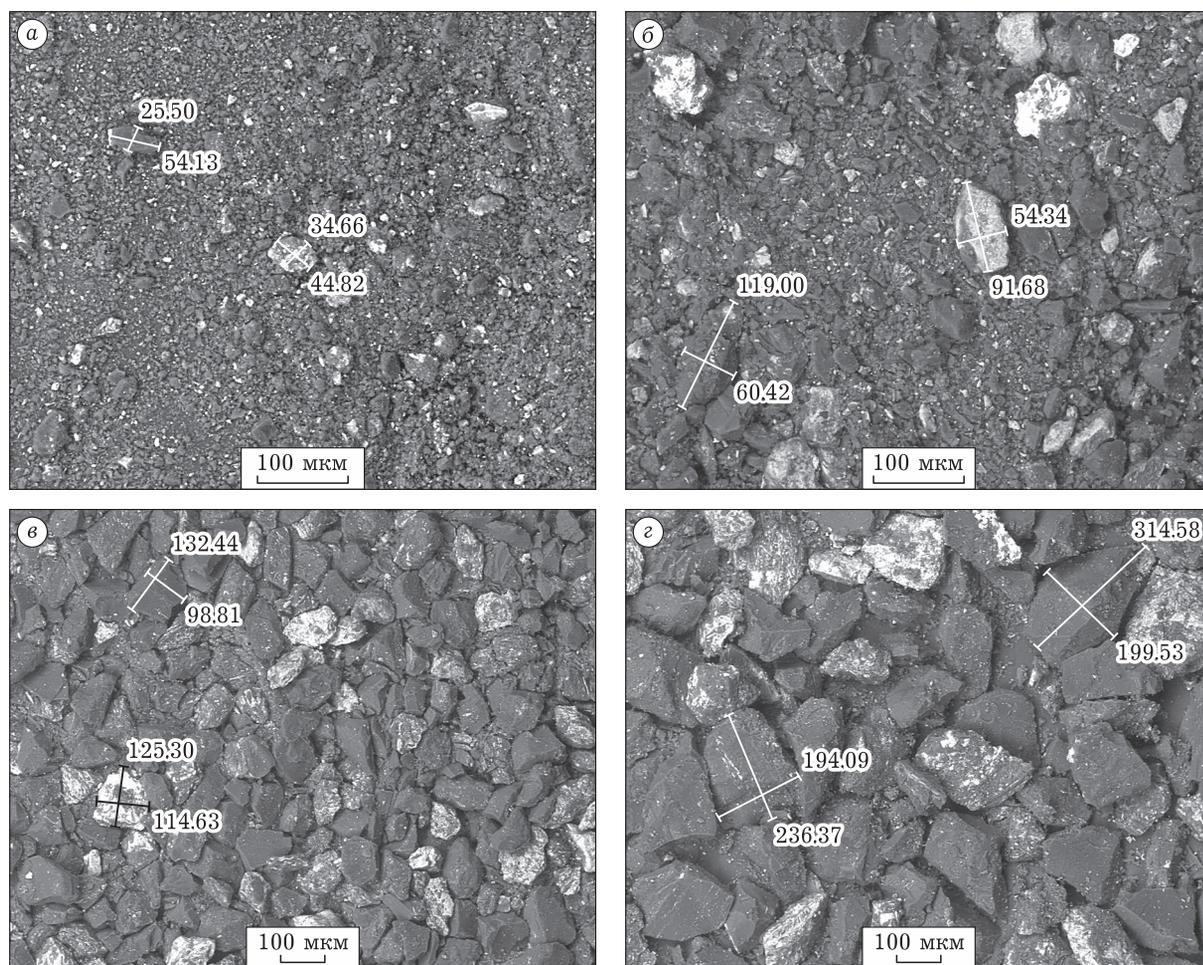


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии образцов углей марки ОС разных фракций, мм: -0.04 (а); $-0.063 + 0.04$ (б); $-0.1 + 0.063$ (в); $-0.2 + 0.1$ (г).

до 23.90 мкм. Распределение частиц по размерам в угольных порошках фракции $-0.063 + 0.04$ мм для всех марок характеризуется как мономодальное асимметричное. В то же время в данных образцах присутствуют частицы с размерами, превышающими размер ячейки соответствующего сита: от 75.37 мкм (для угля марки Д) до 101.16 мкм (для угля марки Г). Распределение частиц по размерам в угольных порошках фракций $-0.1 + 0.063$ и $-0.2 + 0.1$ мм характеризуется как бимодальное. В данных фракциях также присутствуют частицы с размерами, превышающими размер ячейки соответствующего сита: для фракции $-0.1 + 0.063$ мм – от 124.42 мкм (для угля марки Ж) до 173.76 мкм (для угля марки Б); для фракции $-0.2 + 0.1$ мм – от 224.77 мкм (для угля марки А) до 308.68 мкм (для угля марки Ж).

¹³C ЯМР-спектроскопия

Благодаря применению такого количественного метода анализа, как ¹³C ЯМР-спектроскопия

возможно не только идентифицировать сигналы отдельных ядер углерода в зависимости от их окружения, но и строго оценивать их абсолютное или относительное содержание [37]. Это позволяет с высокой избирательностью выявлять особенности химической структуры, количественно определять соотношения фрагментов в многокомпонентных системах природного и синтетического происхождения.

По приведенным в табл. 6 результатам исследований угля марки КС методом ЯМР-спектроскопии видно, что содержание алифатического углерода (CH_3-) в составе образцов увеличивается незначительно с уменьшением крупности фракции угольного порошка – с 3.05 % для фракции $-0.2 + 0.1$ мм до 3.73 % для фракции -0.04 мм. Также наблюдается небольшой рост количества кислородсодержащих функциональных групп, что объясняется увеличением площади поверхности более мелких частиц и окислением их кислородом. Значения показателя ароматичности f_a для всех фракций остаются постоянными.

ТАБЛИЦА 5

Распределение частиц по размерам в угольных порошках разных классов крупности

Марка угля	Крупность фракции, мм	Размер частиц, мкм*		
		Содержание фракции, %		
		0–10	0–50	0–90
Б	–0.04	3.05	10.68	22.99
	–0.063 +0.04	7.87	47.73	93.89
	–0.1 +0.063	18.54	106.88	173.76
	–0.2 +0.1	6.21	144.74	266.64
Д	–0.04	3.09	10.91	23.78
	–0.063 +0.04	9.06	41.03	75.37
	–0.1 +0.063	8.45	88.57	152.23
	–0.2 +0.1	4.82	60.77	249.15
Г	–0.04	1.45	9.00	23.29
	–0.063 +0.04	9.50	58.25	101.16
	–0.1 +0.063	8.38	96.41	165.81
	–0.2 +0.1	4.64	185.90	305.10
Ж	–0.04	2.21	8.60	18.90
	–0.063 +0.04	8.99	38.53	83.47
	–0.1 +0.063	8.82	72.48	124.42
	–0.2 +0.1	9.88	149.32	308.68
К	–0.04	2.98	11.64	23.90
	–0.063 +0.04	16.69	61.65	90.21
	–0.1 +0.063	14.61	87.64	152.80
	–0.2 +0.1	12.18	138.81	248.77
КС	–0.04	2.41	8.91	19.56
	–0.063 +0.04	8.47	44.23	95.08
	–0.1 +0.063	9.76	83.04	147.20
	–0.2 +0.1	6.85	142.91	265.53
ОС	–0.04	1.74	7.16	16.37
	–0.063 +0.04	4.73	27.52	76.25
	–0.1 +0.063	10.67	88.43	150.59
	–0.2 +0.1	6.50	126.23	231.82
СС	–0.04	2.38	8.83	19.60
	–0.063 +0.04	13.23	52.04	97.03
	–0.1 +0.063	7.75	82.42	144.93
	–0.2 +0.1	7.91	145.83	268.55
Т	–0.04	3.22	10.83	22.91
	–0.063 +0.04	15.16	60.49	92.74
	–0.1 +0.063	8.31	88.52	144.33
	–0.2 +0.1	7.34	149.02	244.94
А	–0.04	2.95	10.54	23.25
	–0.063 +0.04	11.86	50.61	91.22
	–0.1 +0.063	8.49	78.53	135.26
	–0.2 +0.1	4.89	116.15	224.77

* Приведен максимальный размер частиц в указанном диапазоне содержания фракции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены комплексные исследования гранулометрического и морфологического состава

тонкодисперсных угольных порошков, подготовленных по специальной методике разделения по классам крупности $-0.2 +0.1$, $-0.1 +0.063$, $-0.063 +0.04$, -0.04 мм из десяти разных марок угля (Б, Д, Г, Ж, К, КС, ОС, СС, Т, А) Кузнецкого угольного бассейна.

Распределение частиц по размерам в угольных порошках фракции -0.04 мм для всех марок угля характеризуется как мономодальное, во фракции $-0.063 +0.04$ мм – как мономодальное асимметричное, во фракциях $-0.1 +0.063$ и $-0.2 +0.1$ мм – как бимодальное. Методом СЭМ показано, что в данных фракциях присутствуют частицы неправильной формы (игольчатой, овальной).

Результаты исследований угля марки КС методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии показывают, что содержание алифатического углерода (CH_3 -) возрастает с уменьшением крупности фракции угольного порошка незначительно, при этом значения показателя ароматичности f_a для всех фракций остаются постоянными.

Полученные данные позволяют сделать предположение о том, что использованная методика подготовки фракций угольных порошков не оказывает существенного влияния на химию поверхности углеродного материала. Изучение гранулометрического и морфологического состава угольных порошков является одним из этапов комплексных исследований для последующего методического обоснования выбора крупности угля для извлечения из него соединений класса полициклических ароматических углеводородов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Департамента образования и науки Кемеровской области в рамках научного проекта № 20-45-420020/20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Коузов П. А. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1971. 280 с.
- 2 Журавлева Н. В., Потюкина Р. Р., Исмагилов З. Р. Определение гранулометрического состава угольных порошков методом лазерной дифракции // Химия твердого топлива. 2016. № 5. С. 56–62.
- 3 Segers T., Norman F., Youssefi R., Maier J., Verplaetsen F. The influence of sieving on the dust explosion characteristics of a lignite coal // Chemical Engineering Transactions. 2019. Vol. 77. P. 475–480.
- 4 Ganguli R., Bandopadhyay S. Relationship between particle size distribution of low-rank pulverized coal and power plant performance // Journal of Combustion. 2012. Vol. 2012. Art. 786920.

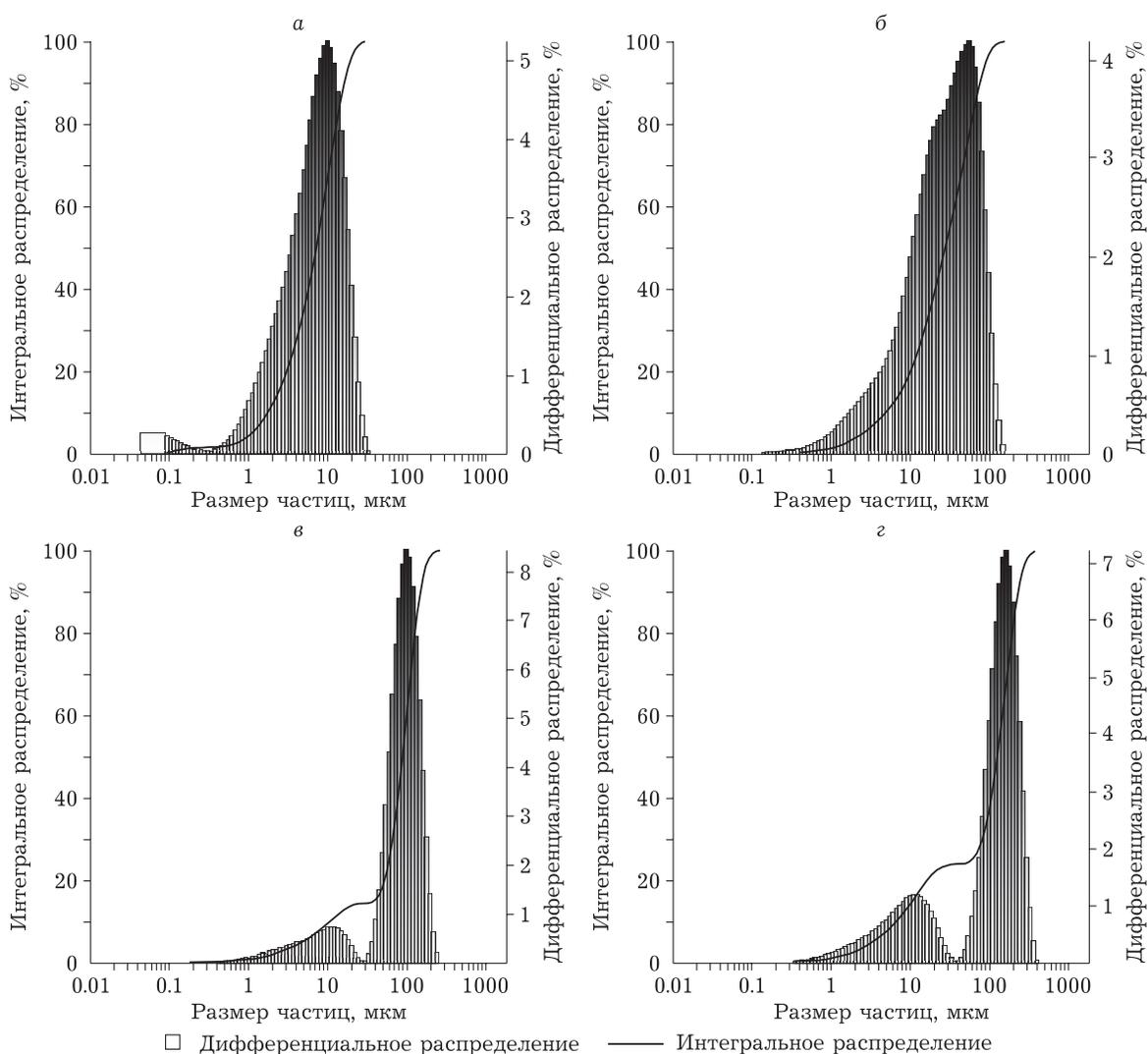


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц по размерам угля марки ОС разных фракций, мм: -0.04 (а); $-0.063+0.04$ (б); $-0.1+0.063$ (в); $-0.2+0.1$ (г).

ТАБЛИЦА 6

Распределение углерода по структурным фрагментам в различных гранулометрических фракциях угля марки КС по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии

Структурный фрагмент	Область максимума поглощения, м. д.	Содержание фрагмента, отн. %			
		Фракция, мм			
		-0.04	$-0.063+0.04$	$-0.1+0.063$	$-0.2+0.1$
CH_3-	0–25	3.73	3.61	3.36	3.05
$\text{CH}_2=$	25–51	11.59	11.90	11.45	11.77
$\text{CH}_3-\text{O}-$	51–67	0.31	0.36	0.29	0.20
$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	67–93	0.61	0.73	0.69	0.54
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	93–125	61.32	63.40	64.02	62.83
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$	125–148	17.49	16.22	16.36	17.29
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$	148–171	3.95	2.90	2.95	3.41
COOH	171–187	1.00	0.86	0.89	0.90
$\text{C}=\text{O}$	187–235	–	–	–	–
f_a		0.83	0.83	0.83	0.84

Примечание. Прочерк означает, что не обнаружено структурных фрагментов, содержащих углерод.

- 5 Blondeau J., Kock R., Mertens J., Eley A. J., Holub L. On-line monitoring of coal particle size and flow distribution in coal-fired power plants: Dynamic effects of a varying mill classifier speed // *Applied Thermal Engineering*. 2016. Vol. 98. P. 449–454.
- 6 Li B., Li M., Gao W., Bi M., Ma L., Qin Q., Shu C.-M. Effects of particle size on the self-ignition behaviour of a coal dust layer on a hot plate // *Fuel*. 2020. Vol. 260. Art. 116269.
- 7 Vishnoi N., Mohapatra S. K. Study of particle size distribution of pulverized coals in utility boilers // *Particulate Science and Technology*. 2018. Vol. 36, No. 8. P. 999–1005.
- 8 Lu H., Guo X., Liu Y., Gong X. Effect of particle size on flow mode and flow characteristics of pulverized coal // *KONA Powder and Particle Journal*. 2015. Vol. 32. P. 143–153.
- 9 Liua Y., Guo X., Lu H., Gong X. An investigation of the effect of particle size on the flow behavior of pulverized coal // *Procedia Engineering*. 2015. Vol. 102. P. 698–713.
- 10 Зайцев А. С., Егоров Р. И., Ткаченко П. П., Белоногов М. В. Газификация водоугольных композиций лазерными импульсами различной интенсивности // *Химия твердого топлива*. 2019. № 1. С. 54–60.
- 11 Горлов Е. Г., Андриенко В. Г., Шпирт М. Я. Газификация ультратонких водоугольных суспензий // *Химия твердого топлива*. 2019. № 6. С. 29–34.
- 12 Зайцев А. С. Конверсия отходов углеобогащения, бурых углей и торфа в синтез-газ под действием сфокусированного светового излучения: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2020. 128 с.
- 13 Sokolovic J., Miskovic S. The effect of particle size on coal flotation kinetics: A review // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2018. Vol. 54, No. 4. P. 1172–1190.
- 14 Mohanta S., Meikap B. C. Influence of medium particle size on the separation performance of an air dense medium fluidized bed separator for coal cleaning // *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. 2015. Vol. 115. P. 761–766.
- 15 Özer M., Basha O. M., Morsi B. Coal-agglomeration processes: A review // *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2017. Vol. 37, No. 3. P. 131–167.
- 16 Yang Dao-long, Li Jian-ping, Du Chang-long, Zheng Kehong, Liu Song-yong. Particle size distribution of coal and gangue after impact-crush separation // *Journal of Central South University*. 2017. Vol. 24. P. 1252–1262.
- 17 Патраков Ю. Ф., Семенова С. А. Определение краевого угла смачивания методом газового пузыря // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2021. Т. 87, № 4. С. 38–42.
- 18 Кудряшов В. В., Кубрин С. С., Костеренко В. Н., Терешкин А. И. Проблемы пылевого контроля в угольных шахтах // *Горный информ.-аналит. бюлл.* 2020. № 1. С. 89–98.
- 19 Корнева М. В. Разработка и обоснование мероприятий по снижению концентрации тонкодисперсных фракций в пылевом аэрозоле угольных шахт: дис. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2020. 175 с.
- 20 Johann-Essex V., Keles C., Rezaee M., Scaggs-Witte M., Sarver E. Respirable coal mine dust characteristics in samples collected in central and northern Appalachia // *International Journal of Coal Geology*. 2017. Vol. 182. P. 85–93.
- 21 Гаврилова Д. И. Применение пленкообразующих полимерных веществ для пылеподавления и снижения окисляемости углей при их хранении и транспортировке: дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2020. 111 с.
- 22 Ефимова О. С., Федорова Н. И., Созинов С. А., Исмагилов З. Р. Химический и гранулометрический состав угольной пыли из дегазационной установки шахты // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 6. С. 597–602.
- 23 Харлампенкова Ю. А., Патраков Ю. Ф. Моделирование процессов пылеобразования и их влияния на дисперсный состав угольной пыли // *Вестн. Кузбасс. гос. техн. ун-та*. 2018. № 4. С. 45–49.
- 24 Обожина Е. П. Обоснование и разработка метода оценки пылевой нагрузки на персонал разрезов криолитозоны: дис. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2017. 127 с.
- 25 Сазонов М. С., Голоскоков С. И. Исследование взрывчатости угольной пыли различного дисперсного состава // *Вестник НЦ ВостНИИ*. 2019. № 1. С. 5–13.
- 26 Chanthaphasouk L., Maneeintr K., Meechumna P., Luengwattanapong S., Poonjarernsilp Ch. Evaluation of the risk factors on coal dust explosion in warehouse // *MATEC Web of Conferences*. 2016. Vol. 77. Art. 06014.
- 27 Абиев З. А. Обоснование выбора ингибирующих составов для локализации взрывов угольной пыли: дис. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2019. 129 с.
- 28 Патраков Ю. Ф., Семенова С. А. Исследование дисперсного состава угольной пыли методом лазерной дифракции // *Горный журнал*. 2020. № 4. С. 71–75.
- 29 Ворошилов Я. С., Трубицына Д. А. Разработка метода и системы контроля интенсивности пылеотложений для повышения уровня пылевзрывобезопасности горных выработок угольных шахт // *Вестник Научного центра по безопасности работ в угольной промышленности*. 2017. № 4. С. 28–41.
- 30 Sha D., Li Y., Zhou X., Li R. Variation of ignition sensitivity characteristics of non-stick coal dust explosions // *International Journal of Low-Carbon Technologies*. 2021. Vol. 16. P. 125–134.
- 31 МУК 4.1.3487-17. Измерение концентраций угольной пыли в атмосферном воздухе и в воздухе рабочей зоны гравиметрическим методом. М., 2017. 12 с. Режим доступа: https://www.rospotrebnadzor.ru/upload/iblock/f27/muk-4.1.3487_17-ugolnaya-pyl_-na-sayt.pdf (дата обращения: 18.06.2021).
- 32 СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”. Утв. постановлением главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/573500115> (дата обращения: 18.06.2021).
- 33 Распоряжение Правительства РФ от 08.07.2015 № 1316-р “Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды”. Режим доступа: <http://base.garant.ru/71126758> (дата обращения: 18.06.2021).
- 34 Журавлева Е. В., Михайлова Е. С., Журавлева Н. В., Исмагилов З. Р. Полициклические ароматические углеводороды из углей в объектах окружающей среды // *Химия уст. разв.* 2020. Т. 28, № 3. С. 328–336.
- 35 Журавлева Н. В., Хабибулина Е. Р., Журавлева Е. В., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. Вопросы контроля концентраций углеродсодержащей пыли в атмосферном воздухе при добыче и переработке угля // *Вестн. Кузбасс. гос. техн. ун-та*. 2020. № 3. С. 33–44.
- 36 Федорова Н. И., Лырциков С. Ю., Исмагилов З. Р. ЯМР-спектроскопия каменных углей Кузбасса // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 3. С. 393–397.
- 37 Алексеев А. Д., Ульянова Е. В., Василенко Т. А. Возможности ЯМР в исследовании физических процессов в ископаемых углях // *Успехи физических наук*. 2005. Т. 175, № 11. С. 1217–1232.