

<https://doi.org/10.3176/chem.1983.4.04>

УДК 552.58 : 621.926.086 : 54—188

*Р. ВЕСКИ, Лейда МЕТСИК, Э. СЕПП*

## ОКИСЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА-КУКЕРСИТА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

*(Представил И. Клесмент)*

При получении концентратов органического вещества (ОВ) горючих сланцев неизбежно тонкое измельчение. Степень измельчения и гранулометрический состав зависят от способа измельчения. До последнего времени для получения «керогена-70» и «керогена-90» (концентраты с содержанием ОВ 70 и 90% соответственно) из горючего сланца-кукерсита использовались шаровая и центробежно-отражательная мельницы. Однако влияние степени, а также способа измельчения на реакцию окисления этих концентратов азотной кислотой не исследовалось, несмотря на то что эта реакция применялась как при исследовании структуры кукерсита [1], так и при получении алифатических дикарбоновых кислот и стимулятора роста растений [2]. Естественно, что неизученными остались и вопросы, касающиеся влияния измельчения на химическую активность концентратов. Известно, что в механохимии наиболее развитыми являются следующие два основных направления: механохимия низкомолекулярных минеральных, органических и смешанных веществ [3] и механохимия высокомолекулярных синтетических материалов [4]. Работы в области механохимии каолинитов редки [5-16], работы, касающиеся горючих сланцев, практически отсутствуют, а число работ, связанных с сапропелитами, незначительно [16], так же, как и число работ в окислительном направлении [14]. Этим объясняется рассмотрение в настоящей работе влияния различных способов доизмельчения уже полученного флотоконцентрата ОВ кукерсита на его окисление азотной кислотой.

### Экспериментальная часть

**Сырье:** флотоконцентрат ОВ кукерсита (слой «В» шахты «Сомпа») был приготовлен в 1972 г. (Данные см. [17] и табл. 1, 2.)

**Доизмельчение** флотоконцентрата осуществлялось в лабораторной шаровой мельнице в течение 10 ч и в лабораторном дезинтеграторе Д-7119 конструкции СКТБ «Дезинтегратор» четырехрядными ударными роторами (4У) и шестирядными пальцевыми роторами (6П).

**Удельная поверхность** концентратов определялась по воздухопроницаемости на приборе ПСХ-4 (табл. 1).

**Средние диаметры** частиц концентратов измерялись при помощи телевизионного анализатора «Микровидеомат 2» фирмы «Оптон» (ФРГ).

**Элементный анализ** концентратов (табл. 2) проводился на автоматическом анализаторе 185 СNH фирмы «Хьюлет-Паккард» (США).



Характеристика концентратов

Наименование концентрата	Обозначение концентрата	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	Зола, Ас, %	СО <sub>2</sub> , %	ОВ = 100 - Ас - СО <sub>2</sub> , %
Флотоконцентрат	ФК	4710	11,6	1,8	86,6
После обработки:					
в шаровой мельнице	ШМ	14520	13,2	2,0	84,8
в дезинтеграторе, 1 раз	Д1Х	7800	9,9	1,4	88,7
в дезинтеграторе, 5 раз	Д5Х	9660	9,0	1,2	89,8

Таблица 2

Элементный состав органического вещества концентратов

Обозначение концентрата	С, %	Н, %	Н, %	О из разницы, %	Н/С
ФК	76,0	9,1	0,3	15,6	1,43
ШМ	70,8	8,9	0,3	20,0	1,51
Д1Х	75,2	9,1	0,3	15,4	1,45
Д5Х	72,5	8,8	0,3	18,4	1,47

**Окисление концентратов** осуществлялось в колбах Эрленмейера с доступом воздуха при комнатной температуре и периодическом взбалтывании (раз в день). Время окисления от одной недели до трех месяцев. Концентрация азотной кислоты 30, 50 и 70%. Соотношение твердой и жидкой фаз 1 : 10 г/мл.

**Разделение продуктов.** Реакционная смесь разбавлялась дистиллированной водой до получения 5%-ной азотной кислоты, разделялась фильтрованием на нерастворимые и растворимые в азотной кислоте продукты. Промытые дистиллированной водой и высушенные в вакуумном сушильном шкафу при 50—60 °С до постоянного веса нерастворимые продукты экстрагировались слабым водным раствором едкого натра, сначала 5-, затем 1%-ным. Для выделения кислот щелочной раствор подкислялся до рН 1—2 и фильтровался. Остаток экстрагирования — нерастворимый в щелочи продукт превращения керогена.

### Характеристика концентратов

Концентраты ОВ кукурсита в зависимости от способа измельчения варьируются не только по величине удельной поверхности (табл. 1), но и по содержанию минеральных веществ и ОВ, а также по элементному составу ОВ (табл. 1 и 2). Эти изменения состава концентратов, судя по аналогии с гумитами, по всей вероятности, объясняются как отщеплением части ОВ в виде низкомолекулярных продуктов [5, 6], возможно, окисленных, так и, что более вероятно, различной степенью окисления концентрата кислородом воздуха в ходе [14] и непосредственно после измельчения. Следует еще указать, что исходный флотоконцентрат уже сам отличался некоторой окисленностью (см. данные элементного анализа свежего концентрата в [17]). Измельченные концентраты в щелочи практически не растворялись.

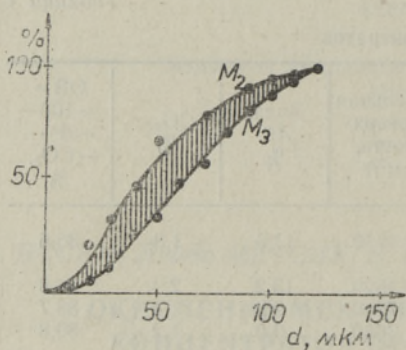


Рис. 1. Интегральные кривые распределения исходного флотоконцентрата:  $M_2$  — по площадям проекции,  $M_3$  — по объемам или массам частиц (усредненные данные четырех параллельных определений).

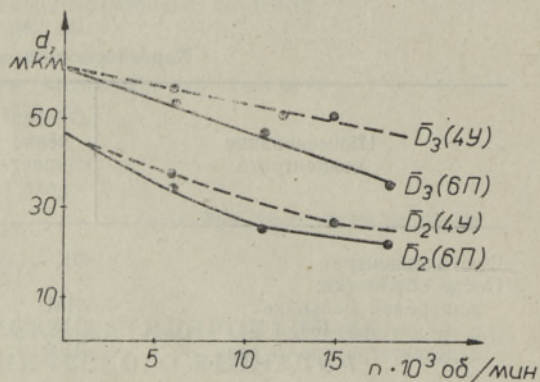


Рис. 2. Влияние числа оборотов ( $n$ ) и конструкции ротора, дезинтегратора (4У, 6П) на средний объемно-поверхностный ( $\bar{D}_2$ ) и средний объемный диаметр ( $\bar{D}_3$ ) частиц концентрата.

Исходный флотоконцентрат характеризуется относительно равномерным распределением частиц по величине (рис. 1). Следует указать, что интегральная кривая распределения по площадям проекции ( $M_2$ ) справедлива для дисков постоянной толщины, а интегральная кривая распределения по объемам или массам частиц ( $M_3$ ) — для сфер. Поэтому для частиц неправильной формы, как и в концентрате, истинная кривая распределения находится между  $M_2$  и  $M_3$ , причем эта область (на рисунке заштрихована) тем уже, чем меньше полидисперсность.

Более подробно было исследовано влияние конструкции дезинтегратора и интенсивности измельчения на средний диаметр частиц полученного концентрата (рис. 2). Средний объемно-поверхностный диаметр ( $\bar{D}_2$ ) и средний объемный диаметр частиц ( $\bar{D}_3$ ) рассчитывались по уравнениям

$$\bar{D}_2 = \frac{\sum_1^m z_i d_i^3}{\sum_1^m z_i d_i^2} \quad \text{и} \quad \bar{D}_3 = \frac{\sum_1^m z_i d_i^4}{\sum_1^m z_i d_i^3},$$

где  $z$  — номер класса, а  $d$  — средний диаметр частиц.

Из данных рис. 2 следует, что зависимость среднего объемного диаметра от числа оборотов вращения ротора близка к прямой и что степень измельчения шестирядным пальцевым ротором несколько выше по сравнению с измельчением четырехрядным ударным ротором. Аналогичная зависимость для среднего объемно-поверхностного диаметра имеет убывающий наклон.

В дальнейшей работе был использован концентрат, измельченный в дезинтеграторе с четырехрядным ударным ротором с 18 000 об/мин (250 м/с) и пропуском концентрата 1 и 5 раз соответственно (табл. 1).

### Окисление концентратов

Преобладание реакции присоединения кислород- и азотсодержащих функциональных групп над реакциями деструкции и растворения концентрата наблюдалось при окислении 30%-ной азотной кислотой (табл. 3). Самые высокие показатели присоединения имел дезинтегрированный концентрат (Д5Х, 107,7%, продолжительность опыта —



Количество нерастворимых в азотной кислоте продуктов, их щелочерастворимой и щелоченерастворимой частей в расчете на концентрат, в округленных весовых частях

Обозначение концентрата	Нерастворимые в $\text{HNO}_3$	Нерастворимые в $\text{NaOH}$		Растворимые в $\text{NaOH}$	Высаждаемые в $\text{HCl}$	Доля высаждаемых от растворимых, %
		всего	в том числе минеральные			
30%-ная $\text{HNO}_3$ , 1 нед.						
ФК	104	94	5	10	2	16
ШМ	103	92	5	12	2	17
Д1Х	105	95	4	10	1	14
Д5Х	108	97	4	11	2	14
30%-ная $\text{HNO}_3$ , 2 нед.						
ФК	104	91	4	13	2	13
ШМ	102	88	4	14	3	13
Д1Х	105	91	4	13	2	18
Д5Х	107	93	3	13	3	19
30%-ная $\text{HNO}_3$ , 1 мес.						
ФК	102	83	3	20	6	31
ШМ	101	81	4	20	7	36
Д1Х	103	83	3	20	7	32
Д5Х	106	86	2	20	6	32
30%-ная $\text{HNO}_3$ , 3 мес.						
ФК	96	57	3	39	19	48
ШМ	95	54	3	42	21	50
Д1Х	87	55	2	42	22	53
Д5Х	100	58	1	42	22	53
70%-ная $\text{HNO}_3$ , 1 нед.						
ФК	89	4	следы	84	62	73
ШМ	86	5	"	81	59	72
Д1Х	89	3	"	86	62	72
Д5Х	90	3	"	88	64	73
70%-ная $\text{HNO}_3$ , 2 нед.						
ФК	79	3	следы	76	55	72
ШМ	77	3	"	73	52	71
Д1Х	76	2	"	74	54	72
Д5Х	80	2	"	79	56	71
70%-ная $\text{HNO}_3$ , 1 мес.						
ФК	67	3	следы	64	44	69
ШМ	66	4	"	62	42	68
Д1Х	68	3	"	66	46	70
Д5Х	68	2	"	66	45	69
70%-ная $\text{HNO}_3$ , 3 мес.						
ФК	51	3	следы	48	30	64
ШМ	49	2	"	47	30	65
Д1Х	51	2	"	49	32	64
Д5Х	52	1	"	50	31	62

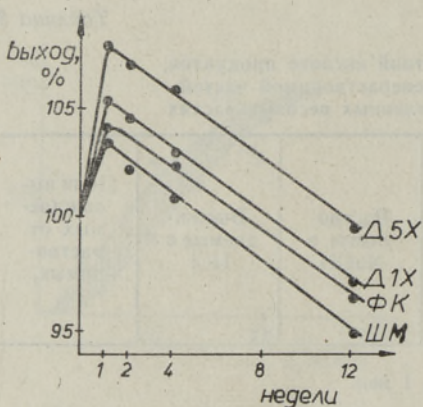


Рис. 3. Выход нерастворимых в азотной кислоте продуктов деструкции концентратов (%) в зависимости от продолжительности окисления.

1 неделя, рис. 3). В то же время этот концентрат не был самым тонким (табл. 1) или самым окисленным в ходе измельчения (табл. 2) по сравнению с остальными. В условиях более глубокого окисления 50- и 70%-ной азотной кислотой преобладающим типом реакции была деструктивная, в связи с чем уже не было таких четких различий в выходах

продуктов деструкции из различных постаktivированных концентратов. Поэтому в табл. 3 приводятся данные только для крайних по условиям опытов, а на рис. 4 — данные только для одного из дезинтегрированных концентратов (Д1Х). Эти данные показывают, что уже 30%-ная азотная кислота изменяет концентрат, увеличивая его растворимость в щелочи. При использовании 70%-ной  $\text{HNO}_3$  (а также 50%-ной, но данные не представляются) практически полная растворимость ОВ в щелочи достигается уже в течение недели (рис. 4). Растворимые в щелочи и осаждаемые соляной кислотой продукты деструкции керогена кукурсита представляют собой полифункциональные кислоты. Их выход достигает 60%. Чем больше выход растворимых в щелочи веществ в расчете на концентрат, тем большая их часть осаждается при подкислении. Так, например, при общем выходе щелочерастворимых веществ 74% (Д1Х, 70%-ная  $\text{HNO}_3$ , 2 недели) 72% из них осаждается при подкислении, а 28% остается в растворе. При выходе щелочерастворимых 10% (Д1Х, 30%-ная  $\text{HNO}_3$ , 1 неделя) из них осаждается только 14%, а остается в растворе 86% (табл. 3).

Так как основной целью было выявление влияния азотной кислоты на концентраты различного измельчения, более подробный анализ как полифункциональных кислот, так и растворимых в азотной и соляной кислотах продуктов не был проведен. О характере этих продуктов

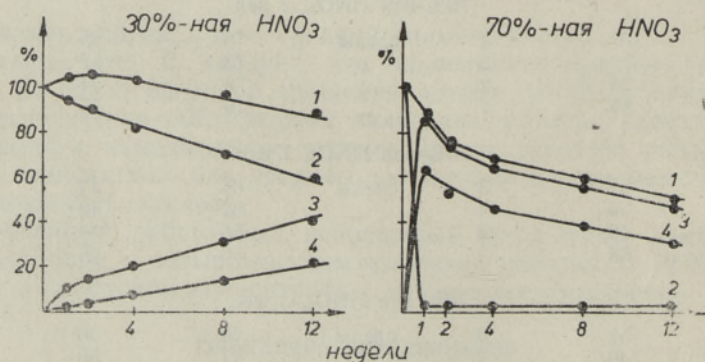


Рис. 4. Выход (%) нерастворимых в азотной кислоте продуктов (1), их остатка после щелочной обработки (2), суммарных щелочерастворимых (3) и щелочерастворимых веществ, осаждаемых соляной кислотой (4), дезинтеграторного концентрата (Д1Х) в расчете на исходный концентрат в зависимости от длительности окисления.



можно косвенно судить по работам ступенчатого окисления флотоконцентрата [17-20].

Суммируя полученные данные, можно заключить, что ОВ кукурсита любых измельчений в сравнительно мягких условиях, при комнатной температуре, уже в течение одной недели практически полностью разрушается 70%-ной азотной кислотой до растворимых в азотной кислоте и щелочи более низкомолекулярных и высокомолекулярных (полифункциональных) кислот. Было выявлено, что дезинтеграторная обработка концентрата ОВ кукурсита, проведенная непосредственно до контактирования с азотной кислотой, по сравнению с обработкой в шаровой мельнице, увеличивает количество присоединенного к концентрату окислителя в начальных стадиях окисления и не влияет на ход окисления в деструктивной его стадии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фомина А. С., Побуль Л. Я., Дегтерева З. А. Природа керогена прибалтийского горячего сланца-кукурсита и его химические сырьевые качества. Таллин, 1965.
2. Fomina, A. S., Pobul, L. Y., Degtereva, Z. A., Veski, R. E., Kirret, O. G., Nicopensus, I. A., Myannik, A. O., Pyarn, A. V., Poom, A. I., Murumets, K. V., Ulanen, Y. S., Tuhanav, I. V., Kotov A. M. Method for processing caustobiolites of sapropelite type with oxidizer. Austr. Pat. N 476436, 1977.
3. Авакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, 1979.
4. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. Изд. 3-е, перераб. и доп. М., 1978.
5. Fischer, F., Peters, K., Warnecke, A. Über die in den Kohlen eingeschlossenen Gase. — Brennstoff-Chemie, 1932, 13, N 11, 209—216.
6. Джаларидзе П. Н., Ландау И. Н., Адэс В. И. Влияние процесса измельчения на свойства каменного угля. — Хим. тверд. топл., 1967, № 4, 63—70.
7. Эттингер И. Л., Черкинская К. Т., Штернберг Л. Е., Элинсон М. М., Касаточкин В. И. Механохимические реакции при диспергировании углей. — В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе, 1974, 271—273.
8. Гонцов А. А., Молчанов В. И., Андреева Т. А., Новгородова С. В. Некоторые физико-химические изменения углей при сверхтонком измельчении. — Хим. тверд. топл., 1974, № 4, 28—32.
9. Молчанов В. И., Гонцов А. А., Андреева Т. А., Новгородова С. В. Экспериментальное исследование преобразования органических веществ гуминового ряда в водородгенерирующей минеральной среде после механической активации. — Материалы 5-го Всес. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел 1975, окт., т. 3. Таллин, 1977, 115—121.
10. Андреева Т. А., Гонцов А. А., Курбатова Э. Г., Молчанов В. И., Новгородова С. В., Шарудо И. И. Исследование механодеструкции углей в различных средах. — Хим. тверд. топл., 1976, № 3, 77—83.
11. Лебедев В. В., Хренкова Т. М., Чубарова М. А., Жарова М. Н., Екатеринина Л. Н., Мотовилова Л. В., Кирда В. С. Изменение свойств углей при диспергировании. — Хим. тверд. топл., 1977, № 6, 11—16.
12. Лебедев В. В., Никонорова Л. П. Механохимия углей. — Хим. тверд. топл., 1977, № 3, 99—103.
13. Хренкова Т. М., Голденко Н. Л. Исследование продуктов механодеструкции газового угля, применяемого в процессе гидрогенизации. — Хим. тверд. топл., 1978, № 5, 44—45.
14. Филлимонов В. А., Авраменко П. Я., Гилязметдинова В. С., Мартынов А. П., Переверзнецов В. П., Сысков К. И. Влияние механохимического окисления коксопеповых композиций на удельное электросопротивление углеродных материалов. — Хим. тверд. топл., 1980, № 4, 91—94.
15. Кирда В. С., Литвинова В. А., Хренкова Т. М. Исследование изменения структуры горючего антрацита при его диспергировании. — В кн.: Химия и переработка топлив. Синтетические топлива. М., 1979, 138—140.
16. Трофимук А. А., Черский Н. В., Царев В. П., Сороко Т. И. Новые данные по экспериментальному изучению преобразования ископаемого органического вещества с использованием механических полей. — Докл. АН СССР, 1981, 257, № 1, 207—211.
17. Вески Р., Таал Х., Лахе Л., Бондарь Е., Фомина А. Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукурсита. 1. Нерастворимые в азотной кислоте продукты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 4, 235—240.

18. *Вески Р., Козль М., Бондарь Е.* Исследование продуктов ступенчатого азотно-кислотного окисления керогена кукуерсита. 2. Природа экстрактов по данным элементного анализа и ПМР. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 1, 5—11.
19. *Бондарь Е., Вески Р.* Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукуерсита. 3. Алифатические моно- и дикарбоновые кислоты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, 30, № 3, 172—179.
20. *Бондарь Е., Вески Р.* Исследование продуктов ступенчатого азотнокислотного окисления керогена кукуерсита. 4. Алифатические трикарбоновые кислоты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 1, 1—9.

*Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР*

*Специальное конструкторско-  
технологическое бюро  
«Дезинтегратор»*

Поступила в редакцию  
13/IV 1982

*R. VESKI, Leida METSIK, E. SEPP*

### **МЕНААНИЛИСЕЛ АКТИВЕЕРИТУД КУКЕРСИДИ ОРГААНИЛИСЕ АИНЕ КОНТСЕНТРААДИ ОКСÜДЕЕРИМИНЕ ЛÄММАСТИКНАПЕГА**

Artiklis esitatud uurimistulemustest selgub 30—70%-lise lÄmmastikhappe mõju peenendatud kukersiidi orgaanilise aine kontsentraadile: desintegraatorpeenenduse korral liitub oksüdeerija kontsentraadiga paremini kui kuulveskis peenendamise korral. Oksüdatsiooni destruktioonistaadiumile peenendamine mõju ei avalda.

*R. VESKI, Leida METSIK, E. SEPP*

### **NITRIC ACID OXIDATION OF MECHANICALLY ACTIVATED CONCENTRATES OF THE ORGANIC MATTER OF KUKERSITE**

From the results of the investigation presented in this article it appears that concentrates of organic matter of kukersite ground (mechanically activated) in a disintegrator oxidize with nitric acid to a greater degree than those ground in a ball mill. It was also established that the difference is not due to the fineness of concentrates or to their oxygen content (concentrates obtained oxygen from air in the course of grinding), which vary to a great extent. In the cleaving stage of the oxidizing process of concentrates, the differences in grinding have no noticeable influence upon the course of the reaction.