

**Білецький В.С.** – д.т.н., професор Донецького національного технічного університету

**Круть О.А.** – д.т.н., провідний науковий співробітник УкрНДІПроект

**Світлий Ю.Г.** – к.т.н., доцент, заступник директора з наукових питань НВО „Хаймек”

**Сергєєв П.В.** – д.т.н., професор Донецького національного технічного університету

**Зубкова Ю.М.** – к.х.н., доцент, Донецький національний університет

## **ЕФЕКТИ АДСОРБЦІЙНОГО ЗНИЖЕННЯМ МІЦНОСТІ І РОЗКРИТТЯ ПОВЕРХНІ ПОРОВОГО ПРОСТОРУ ТВЕРДОЇ ФАЗИ ПРИ ПІДГОТОВЦІ ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА**

*Показано, що зафіксоване покращення технологічних характеристик водовугільного палива (ВВП) при попередньому зволоженні вугільної маси перед її подрібненням в процесі приготування ВВП, а саме – зменшення в'язкості суспензії, збільшення агрегативної і седиментаційної стійкості водовугільного палива, може бути пояснене одночасною дією двох ефектів – адсорбційного зниженням міцності (ефект Ребіндера), і нового виявленого ефекту – адсорбційного розкриття поверхні порового простору твердої фази.*

*Ключові слова: водовугільне паливо, подрібнення вугілля, ефект Ребіндера, ефект розкриття порового простору, теорія ДЛФО.*

*Показано, что зафиксированное улучшение технологических характеристик водоугольного топлива (ВУТ) при предварительном увлажнении угольной массы перед ее измельчением в процессе приготовления ВУТ, а именно – уменьшение вязкости суспензии, увеличение агрегативной и седиментационной устойчивости водоугольного топлива, может быть объяснено одновременным действием двух эффектов – адсорбционного снижением прочности (эффект Ребиндера), и нового обнаруженного эффекта – адсорбционного раскрытия поверхности порового пространства твердой фазы.*

*Ключевые слова: водоугольное топливо, измельчение угля, эффект Ребиндера, эффект раскрытия порового пространства, теория ДЛФО.*

**Постановка проблеми та стан її вивчення.** Попереднє змочування викликає зміну механічних властивостей твердих тіл внаслідок фізико-хімічних процесів, що обумовлюють зменшення поверхневої (міжфазної) енергії тіла (так званий ефект Ребіндера, 1928 р.) [1]. Зокрема, попереднє змочування проявляється в зниженні міцності і підвищенні крихкості, пластичності твердих тіл, що полегшує їх руйнування, диспергування. Сучасне теоретичне пояснення механізму дії ефекту Ребіндера включає, по-перше, розклинювальну дію адсорбованих у верхів'ях тріщин (дислокацій) молекул, особливо молекул поверхнево-активних речовин (ПАР), і також, по-друге,

охолодження мікротріщин розміром у декілька атомів кристалічної ґратки у водному середовищі і у такий спосіб унеможливлення їх «закристалізації». Наступні механічні впливи розширюють ці мікротріщини, що спричиняє більш легке і менш енерговитратне руйнування твердого тіла.

Відомо, що при зволоженні кам'яного вугілля міцність його знижується на 18-20%. Ще більшого позитивного ефекту (адсорбційного зниження міцності вугілля мінімум в 2 рази), можна досягти в разі насичення вугільної маси розчинами поверхнево-активних речовин [2].

Разом з тим, попереднє зволоження твердого матеріалу, специфічні адсорбційні процеси на вугільній поверхні, які викликають розкриття внутрішніх мікротріщин та пор, очевидно, можуть впливати і на інші характеристики вугільної маси. Зокрема, це має важливе прикладне значення при приготуванні водовугільного палива (висококонцентрованої водовугільної суспензії). У роботі [2] емпірично виявлено вплив попереднього зволоження вугілля на реологічні характеристики суспензії, але теоретична інтерпретація цього явища відсутня.

**Мета статті** – дослідження впливу попереднього змочування вугілля на характеристики водовугільного палива – текучість та седиментаційну стійкість та теоретична інтерпретація результатів.

**Виклад основного матеріалу.** Дослідження були проведені на вугіллі марки «Г» зольністю  $A^d = 16,5\%$  при вологості  $W_t^r = 12,0\%$  після дроблення його в молотковій дробарці до крупності 0-3 мм. Як хімічна добавка був використаний пластифікатор "Дофен" (у кількості 1% на суху масу). Порівнювалися варіанти помелу вугілля з попереднім зволоженням в спеціально розробленому змішувачі-живильнику з шнековим або роторним виконавчим органом і без зволоження.

Обидва технологічних варіанти приготування водовугільного палива були проведені при одній і тій же продуктивності млина, а також однакової кількості і співвідношенні компонентів водовугільного палива, при яких масова концентрація його становила 62%. Якість готового водовугільного палива оцінювалося по гранулометричному складу подрібненого продукту, реологічними характеристиками і седиментаційною стійкістю. Гранулометричний склад вихідного продукту до подрібнення наведено в табл. 1.

Таблиця 2.4 Гранулометричний склад вугілля до подрібнення.

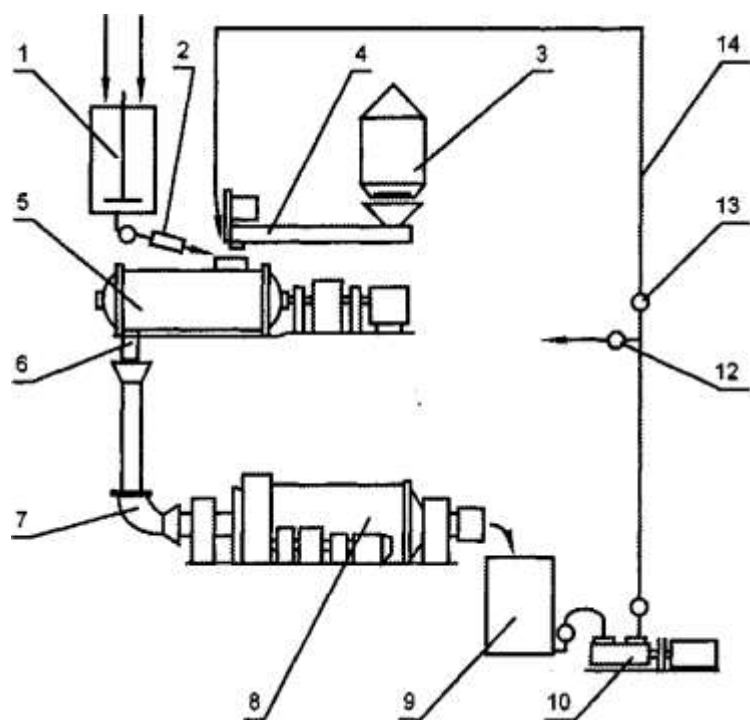
Класи крупності, мм	Вихід класу, %	Сумарний вихід класів, %
+ 3	8,90	8,90
1,0 – 3,0	19,65	28,55
0,5 – 1,0	18,10	46,65
0,2 – 0,5	15,50	62,15
0,1 – 0,2	5,00	67,15
0,08 – 0,1	4,95	72,109
0 – 0,08	27,90	100,0
Всього:	100,0	

Принципова технологічна схема вузла дроблення з попередніми перемішуванням компонентів наведена на рис. 1.

Гранулометричний склад продукту подрібнення в кульовому млині з попереднім перемішуванням і без нього наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Гранулометричний склад подрібненого вугілля.

Класи крупності, мм	Без попереднього зволоження		З попереднім зволоженням	
	Вихід класу, $\gamma$ %	Сумарний вихід, $\Sigma\gamma$ %	Вихід класу, $\gamma$ , %	Сумарний вихід, $\Sigma\gamma$ %
0,30 – 0,50	1,86	1,86	0,50	0,50
0,25 – 0,30	4,37	6,23	2,50	36,90
0,10 – 0,25	18,12	24,35	8,80	11,80
0,08 – 0,10	15,29	39,64	19,20	31,00
0,04 – 0,08	7,44	47,08	5,90	36,90
0,00 – 0,04	52,92	100,0	63,10	100,0
Всього	100,0	–	100,0	–



11

Рис. 1. Принципова технологічна схема подрібнення вугілля з попереднім зволоженням: 1 – ємність для води, 2 – регулятор подачі води, 3 – пересувний бункер дробленого вугілля, 4 – шнековий дозувальний живильник, 5 – живильник-змішувач, 6 – регулювальна заслінка, 7 – завантажувальний пристрій, 8 – кульовий млин, 9 – приймальна ємність, 10 – гвинтовий насос, 11 – трубопровід готового палива, 12, 13 – засувки, 14 – трубопровід некондиційного палива.

Порівняння варіантів подрібнення (табл. 2) показує, що в першому випадку (без попереднього зволоження) вміст класу + 0,1 мм складає 24,35%, а

в другому – 11,8%. Відповідно класу 0-0,04 мм 52,92% проти 63,1%, а класу - 0,02 мм 24,0% проти 29,3%.

Одночасно вимірювалася в'язкість і статична стабільність ВВП при зберіганні. Одержані дані показують меншу в'язкість, більшу агрегатну і седиментаційну стійкість водовугільного палива, виготовленого за другим технологічним варіантом (з попереднім зволоженням) – рис. 2 і 3.

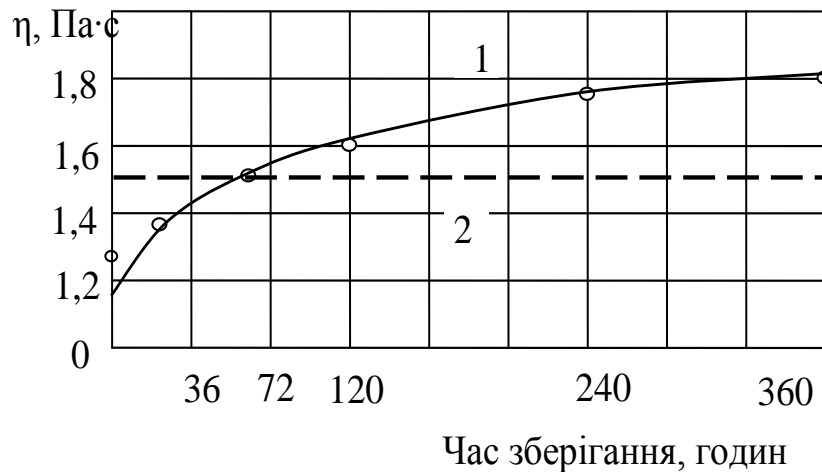


Рис.2. Зміна в'язкості ВВП при зберіганні. 1, 2 - подрібнення без і з попереднім зволоженням відповідно



Рис.3. Статична стабільність ВВП при зберіганні. 1, 2 - подрібнення без і з попереднім зволоженням відповідно

Статична седиментаційна стабільність ВВП оцінювалася за відношенням вмісту вугілля в зразках з верхньої і нижньої частин об'єму водовугільної суспензії у вертикальному циліндрі після зберігання протягом різного періоду часу. Інтенсивність деградації, тобто зміна реологічного стану водовугільної суспензії, визначалася шляхом вимірювання дотичних напружень зсуву при градієнті швидкості з  $9^{-1}$  і температурі  $20^{\circ}\text{C}$  відразу після приготування і через певні проміжки часу з попереднім перемішуванням досліджуваного зразка. Виходячи з призначення ВВП, граничним з точки зору його якості

приймали таке значення дотичного напруження зсуву, при якому ефективна в'язкість при цьому градієнті швидкості не перевищує 1,2-1,8 Па·с.

Порівняльний аналіз водовугільних суспензій, приготовлених з попереднім зволоженням вугілля і без, показує, що і в першому і в другому випадках відразу після приготування вони мають задовільну текучість і стабільність, яка задовільняє вимоги до котельного палива.

Разом з тим, виконані дослідження показали, що за статичною і динамічною седиментаційною стабільністю, агрегатною стійкістю і реологічними характеристиками водовугільна суспензія, приготовлена без попереднього зволоження вугілля поступається приготовленій з попереднім зволоженням.

Розшарування суспензії приготовленої без попереднього зволоження вугілля при масовій концентрації рівній 62% відбувається вже через добу з утворенням щільного і вельми в'язкого осаду. При зниженні масової концентрації такої водовугільної суспензії до 60% при інших рівних умовах розшарування її відбувається вже протягом двох годин. При зберіганні протягом 360 годин (15 діб) дотичне напруження та ефективна в'язкість при швидкості зсуву, що дорівнює  $9 \text{ с}^{-1}$  збільшуються в 1,5 рази.

На відміну від водовугільної суспензії, приготовленої без попереднього зволоження вугілля (рис. 4), суспензія, приготована з попереднім зволоженням компонентів має кращі параметри агрегативної стійкості і статичної стабільності.

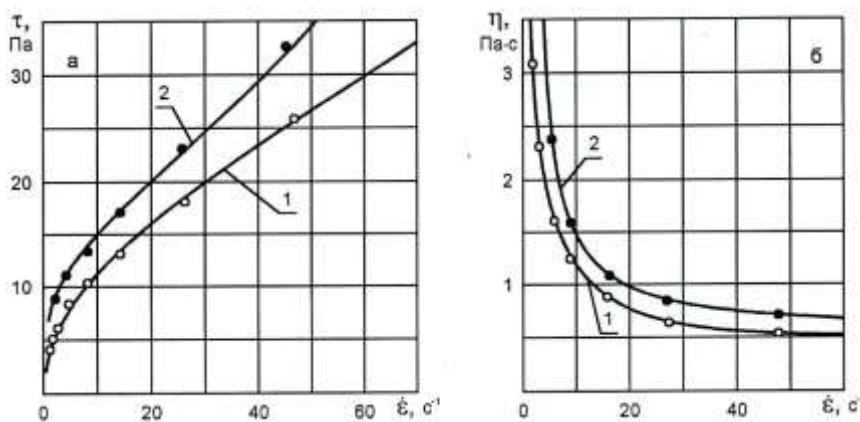


Рис. 4. Залежність дотичних напружень (а) та ефективної в'язкості (б) від градієнта швидкості (швидкості зсуву):

1, 2 - подрібнення без і з попереднім зволоженням вугілля відповідно

Водовугільне паливо, виготовлене з попереднім зволоженням вугілля, при масовій концентрації  $C = 62\%$  не розшаровується як мінімум протягом 10 діб, а при збільшенні концентрації до  $C = 64\%$  статична стабільність його зберігається протягом 15 діб. При цьому спостерігається лише незначний перерозподіл в контрольному зразку концентрації та гранулометричного складу твердої фази по висоті циліндра.

Порівняльна оцінка основних властивостей і параметрів водовугільних суспензій при масовій концентрації  $C = 62\%$ , приготованих за різними варіантами технологій, наведена в таблиці 3.

Таблиця 3. Основні параметри і властивості водо вугільних суспензій\*

Параметри	Варіант	Час зберігання суспензії, годин					
		0	24	72	120	240	360
Дотичне напруження зсуву $\tau$ (Па) при швидкості зсуву $\dot{\epsilon} = 9 \text{ c}^{-1}$	1	10,5	12,5	13,6	14,2	16,0	16,2
	2	13,5	13,4	13,5	13,6	13,6	13,5
Ефективна в'язкість $\eta$ (Па·с) при швидкості зсуву $\dot{\epsilon} = 9 \text{ c}^{-1}$	1	1,17	1,39	1,51	1,58	1,78	1,80
	2	1,50	1,49	1,50	1,51	1,51	1,51
Статична стабільність, %	1	100	96,8	90,8	85,0	74,6	66,7
	2	100	100	100	100	99,6	98,8

\*1, 2 - подрібнення без і з попереднім зволоженням вугілля відповідно

Аналіз наведених в табл. 3 даних показує, що реологічні параметри водовугільної суспензії, приготовленої з попереднім зволоженням вугілля залишаються практично незмінними.

Таким чином, виконані експериментальні дослідження показують, що введення в технологічний процес приготування водовугільного палива додаткової операції попереднього зволоження вугілля (перед подрібненням) дозволяє при інших рівних умовах забезпечити більш тонкий помел вугілля в кульовому млині і значно збільшити вихід класів, що визначають реологічні характеристики суспензії та агрегативний стан дисперсної системи. Власне, ефект покращення реологічних та агрегативних характеристик суспензії пояснювався раніше виключно зміною гранулометрії помелу, яка обумовлюється адсорбційним зниженням міцності вугілля (відомий ефект Ребіндера).

Нами в ряді робіт [3-5] проведені дослідження впливу фізико-хімічних факторів на агрегативну і седиментаційну стійкість та реологічні властивості ВВП. При цьому показано, що застосування теорії стійкості колоїдів ДЛФО (Дерягін – Ландау – Фервей – Овербек) для аналізу енергетичного стану твердої фази висококонцентрованих водовугільних суспензій дозволяє пояснити природу явищ, які визначають поведінку і характеристики ВВП. Як показує виконаний аналіз одержаних нами енергетичних кривих  $E_c(h)$  ( $E_c$  – сумарна енергія взаємодії двох сферичних частинок у рідині,  $h$  – відстань між частинками твердої фази у суспензії) при відносно малих поверхневих потенціалах частинок ( $\phi < 50 \text{ мВ}$ ) суспензія агрегативно нестійка. Поверхневий потенціал частинок як інтегративний фактор, що визначає їх поведінку у висококонцентрованої суспензії (ВВВС – ВВП), застосовується і іншими авторами, тобто теорія ДЛФО стає базисною теорією ВВВС [6].

В плані дослідження впливу попереднього змочування вугілля на характеристики водовугільного палива нами висунута гіпотеза про наявність при такому зволоженні вугілля ефекту адсорбційного розкриття поверхні порового простору твердої фази, який полягає у переважному переході внутрішньої поверхні пор у зовнішню поверхню зерен. Дійсно, логічно припустити, що адсорбційне зниження міцності (за рахунок розширення і збереження дислокацій, збільшення пор і тріщин твердої фази), – ефект Ребіндера, – повинен супроводжуватися розкриттям (відкриттям) саме поверхні пор. А так, як ця поверхня довго контактувала з навколишнім середовищем, то вона більш гід-

рофільна, ніж «свіжорозкрита» поверхня вугілля, що виникає при розриві зв'язків по твердій фазі. Тобто, слід очікувати, що сумарний (інтегративний) гідрофільно-гідрофобний баланс зовнішньої поверхні вугільних зерен після їх подрібнення без застосування попереднього зволоження вугільної маси буде зсунутий у гідрофобну область, а при попередньому зневодненні – у гідрофільну. Для перевірки (підтвердження чи спростування) цього припущення нами виконано дослідження дзета-потенціалу частинок водовугільної суспензії приготовленої за двома розглядуваними вище технологіями – без і з попереднім зволоженням перед подрібненням.

Дослідження проведене на вугіллі марки Г Донецького басейну. Криві зміни дзета-потенціалу вугільних зерен в діапазоні зміни рН = 1-6 подані на рис. 5.

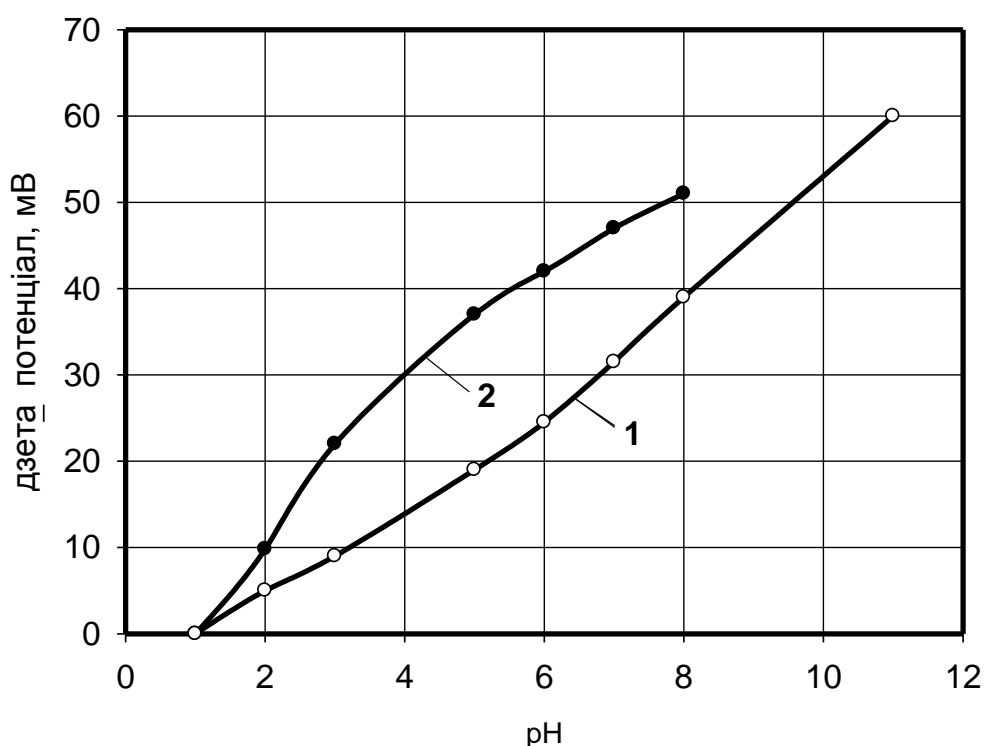


Рис.5 Зміна дзета-потенціалу вугільних частинок водовугільної суспензії приготовленої за різними технологіями:  
1- без зволоження вугілля перед подрібненням;  
2- з попереднім зволоженням перед подрібненням.

Як видно з одержаних даних, дзета-потенціал зерен вугільної суспензії у випадку зволоження вугілля перед подрібненням суттєво збільшується, що можна пояснити ефектом адсорбційного розкриття порівняно більш окисненої поверхні порового простору твердої фази («вивертання пор навиворіт»). Збільшення потенціалу вугільних зерен, згідно одержаних результатів, позитивно впливає на експлуатаційні характеристики ВВП.

## Висновки:

Зафіксоване покращення технологічних характеристик водовугільного палива (ВВП) при попередньому зволоженні вугільної маси перед її подрібненням в процесі приготування ВВП, а саме – зменшення в'язкості суспензії, збільшення агрегативної і седиментаційної стійкості водовугільного палива, може бути пояснене одночасною дією двох ефектів – адсорбційного зниження міцності (ефект Ребіндера), і нового виявленого ефекту – адсорбційного розкриття поверхні порового простору твердої фази.

При цьому перший з цих ефектів обумовлює можливість більш тонкого і менш енерговитратного помелу вугілля (впливає на гранулометричний склад твердої фази суспензії), а другий забезпечує перехід внутрішньої поверхні пор у зовнішню поверхню зерен, що зумовлює збільшення потенціалу поверхні вугільних зерен і за рахунок цього покращення її технологічних характеристик.

## Література

1. Волынский А.Л. Эффект Ребиндера в полимерах // Природа. №11, 2006. С. 11-18. [Електронний ресурс] Режим доступу : [http://vivovoco.rsl.ru/VV/JOURNAL/NATURE/11\\_06/CRAZYING.HTM](http://vivovoco.rsl.ru/VV/JOURNAL/NATURE/11_06/CRAZYING.HTM)
2. Круть А.А. Технология приготовления водовугільного топлива с предварительным смешением исходных компонентов / А.А.Круть, Ф.А.Папаяни // Зб. наук. праць Національної гірничої академії. – Дніпропетровськ. 2001. - № 3. – С. 111-118.
3. Круть О. А. Аналіз енергетичного стану твердої фази водовугільної суспензії з позицій теорії ДЛФО / О. А. Круть, В. С. Білецький, П. В. Сергєєв // Збагачення корисних копалин. – 2006. – № 24 (65). – С. 14–19.
4. Круть О.А. Аналіз зміни характеристик вугільної поверхні під дією зовнішніх впливів / О. А. Круть, В. С. Білецький, П. В. Сергєєв // Форум гірників–2007 : матеріали між нар. конф., 11–13 жовт. 2007 р. / Нац. гірничий ун-т. – Дніпропетровськ, 2007. – [Ч. 3]. – С. 253–258.
5. Круть О.А. Аналіз енергетичного стану мінеральної частини водовугільної суспензії з позицій теорії ДЛФО / О.А.Круть, В.С.Білецький, П.В.Сергєєв // Вісті Донецького гірничого інституту. – Донецьк, 2010. – № 2, 2010. – С. 315-320.
6. Макаров А.С., Савицкий Д.П. Водугольное топливо на основе отходов обогащения угля коксохимических предприятий // Уголь. № 7, 2009. – С. 42-45.



