

В.С.Білецький, д.т.н., проф., Донецький національний технічний університет
Л.Ж.Горобець, д.т.н., проф., Національний гірничий університет

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ТОНКОДИСПЕРСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

У статті подано перспективи використання тонкодисперсного вугілля та аморфного вуглецю. Наведені результати досліджень авторів та окреслені актуальні напрямки сучасної проблематики утворення тонкодисперсних вуглецевих матеріалів.

Ключові слова: тонкодисперсне вугілля, аморфний вуглець, технічний вуглець.

В статье представлены перспективы использования тонкодисперсного угля и аморфного углерода. Приведены результаты исследований авторов и намечены актуальные направления современной проблематики получения тонкодисперсных углеродных материалов.

Ключевые слова: тонкодисперсный уголь, аморфный углерод, технический углерод.

Постановка проблеми та стан її вивчення. У останні десятиліття особливу увагу вчених привертає дослідження різних алотропних видозмін вуглецю, зокрема природних: алмазу, графіту, лонсдейліту, фулерену, вуглецевих нанотрубок (у тому числі шунгіту – природного нанотехн-логічного матеріалу) і штучних: карбіну, графену, аморфного вуглецю (кокс, вугілля, технічний вуглець, сажа, активоване вугілля) [1, 2].

Водночас у техніці все більше розповсюдження отримують тонкодисперсні вуглецеві матеріали, зокрема тонкодисперсне вугілля та технічний вуглець, тонкоподрібнений аморфний вуглець, активоване вугілля, дослідженню яких присвячено ряд окремих досліджень, у т.ч. і авторів статті [1-15].

Мета статті – аналіз перспектив використання тонкодисперсного вугілля та аморфного вуглецю і ефективних технологій їх одержання.

Виклад основного матеріалу. Тонкодисперсні активовані вуглецеві матеріали, – вугілля та подрібнений аморфний вуглець, – мають специфічні властивості, які останнім часом все більше викликають зацікавленість науковців і практиків. Розглянемо ці властивості в плані розвитку їх дослідження і можливого практичного використання.

1. Специфічні властивості і перспективи використання тонкодисперсного вугілля.

По-перше, до таких специфічних властивостей треба зарахувати механохімічну активацію органічної речовини, яка викликає зміну фізико-хімічних властивостей вугілля в процесі тонкого подрібнення [8]. При цьому відбувається зміна ближнього порядку атомів вуглецю в структурі вугілля, збільшення дисперсії віддалей між атомами вуглецю і виникнення деформованих зв'язків. В результаті розриву хімічних зв'язків виникають вільні радикали, порушуються вуглець-вуглецеві та вуглець-кисневі зв'язки, виникають нові атомні утворення, переалкілування конденсованих ароматичних ядер приво-

дить до утворення летких речовин та розчинних продуктів. Механохімічні перетворення для малометаморфізованого вугілля, особливо в присутності каталізатора, мають характер механодеструктивного гідрування, отже слід очікувати підвищення ефективності скраплення вугілля.

Зупинемося на закономірностях і технологіях та режимах тонкого подрібнення більш докладно.

При тонкому подрібненні найбільш ефективним є режим навантаження подрібнюваних частинок з високою частотою $\dot{N} = 1/\tilde{T}$ навантажувальних імпульсів і високою швидкістю $\dot{\epsilon} = v/d$ динамічної деформації в процесі подрібнення (v – швидкість удару, \tilde{T} – період руйнування, d – розмір частинок). З позицій сучасної теорії диспергування [3, 4], що розвивається, для досягнення високих ефектів в подрібнювальних установках необхідно наближати швидкість навантаження подрібнюваних частинок до швидкості авторезонансу, що реалізує граничну швидкість перебудови кристалічної решітки речовини. Це відповідає умові досягнення максимальної величини коефіцієнта трансформації в акустичну енергію придбаної речовиною енергії, що забезпечує максимальне значення К.К.Д. диспергування η_D .

У зв'язку з цим перевагу слід віддати струменевому способу подрібнення, в механізмі якого період взаємних зіткнень частинок (час накачування енергією) порівняний з часом їх руйнування, а це відповідно до теорії призводить до прискореного розвитку авторезонансного руйнування. В роботі [3] показано, що з тривалістю авторезонансної стадії саморуйнування збільшується ступінь диспергування подрібненого продукту. У струминному способі подрібнення джерелом енергії, що забезпечує процеси у млині (руйнування частинок, їх пневмотранспорт, розділення за крупністю, циркуляцію навантаження), є взаємодіючий з частинками газовий струмінь, що організує їх рух і обумовлює високодинамічний механізм руйнування зі змінами структури (механоактивації) подрібненого порошку [3, 5].

При тонкому подрібненні пропорційно збільшенню зовнішньої питомої поверхні порошоків зростає кількість активних функціональних груп речовини, що надає йому нові технологічні властивості, зокрема, підвищену фізико-хімічну активність. Ефекти утворення нової поверхні і механоактивації тонкодисперсного продукту залежать від локальної густини енергії $W_{\Delta V}$ в зонах диспергування згідно співвідношенню, що включає коефіцієнт корисної дії диспергування η_D , відносну деформацію ϵ_D на стадії диспергування і теоретичну поверхневу енергію γ подрібнюваного матеріалу: $\Delta S/V \approx (W_{\Delta V} \epsilon_D \eta_D) / \gamma$ [3].

Стадію диспергування, що завершує процес руйнування навантаженого твердого тіла з формуванням тонкодисперсних активованих частинок, характеризують енергетичні параметри густини енергії W_V і $W_{\Delta V}$. Зокрема, параметр $W_V = \sigma_o \epsilon_o / 2$ – це енергія, придана тілу в процесі навантаження, яка припадає на одиницю його об'єму, а $W_{\Delta V} = W_V / \epsilon_D$ – локальна густина енергії на одиницю об'єму центру (вогнища) руйнування. Остання характеризує енергетич-

ний поріг акту саморуїнування-диспергування, при досягненні якого спрацьовує механізм вивільнення акумульованої енергії.

Інформацію про названі енергетичні властивості (γ , η , $W_{\Delta V}$) матеріалу, що визначають ефекти механоактивації, можна отримати експериментально шляхом дослідження позамежної стадії деформування і руйнування з використанням діаграмм $\sigma - \epsilon$ навантаження модельних зразків триосьовим нерівнокомпонентним стиском [3]. Встановлено, що при більш високій густині отриманої зразком енергії до моменту руйнування спостерігається тенденція прояви механоактиваційних властивостей тонких (не більше 200 мкм) частинок вугілля. Для оцінки адсорбційної активності подрібнених частинок використовують величину умовного адсорбційного потенціалу $\Delta\psi$ дисперсної речовини для заданої фізико-хімічної системи [3, 6]. Параметр $\Delta\psi$ характеризує величину вільної енергії, запасеної твердим тілом при його навантаженні.

На рис. 1 показана зміна в часі механоактиваційного параметра $\Delta\psi$ подрібненого вугілля для різних умов: крупність фракції d (40, 40-100, 100-200 мкм), середній W_o (0,6-0,34 МДж/м³) або локальний $W_{\Delta V}$ (25-13 МДж/м³) густині енергії при руйнуванні (подрібнені).

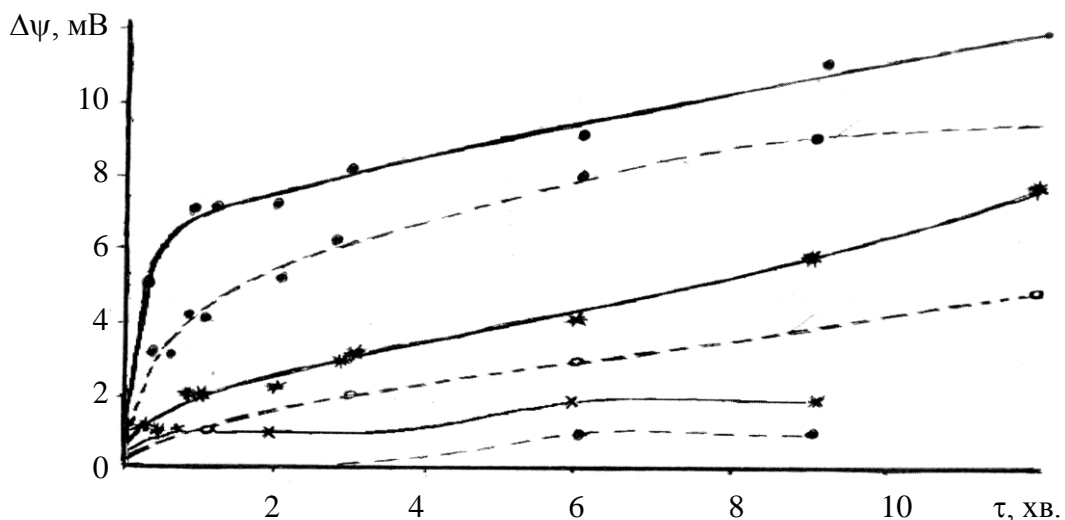


Рис. 1. Кінетика механоактиваційного параметра $\Delta\psi$ для подрібнення вугілля при навантаженні одновісним стиском:

крупність фракції d (мкм): - 1- 40, 2 - 40 -100, 3 -100-200;

суцільна лінія - $W_o = 0,6$ МДж/м³; $W_{\Delta V} = 25$ МДж/м³;

пунктирна - $W_o = 0,34$ МДж/м³; $W_{\Delta V} = 13$ МДж/м³.

З графіків видно, що механоактиваційні властивості подрібненого продукту більш сильно виражені у найбільш тонких фракцій (менше 40 мкм): $\Delta\psi = 10-13$ мВ в порівнянні з крупними частинками: $\Delta\psi = 1-4$ мВ і $\Delta\psi = 2-8$ мВ з розмірами відповідно до 200 і 100 мкм. При цьому для фракції вугілля менше 40 мкм у випадку збільшення W_o на 0,3 МДж/м³ $\Delta\psi$ зростає на 0,3 мВ.

В роботі [7] вивчено вплив способу подрібнення вугілля бурого вугілля Олександрійського родовища у високоенергонапружених апаратах (стру-

меневий, планетарний млини, дезінтегратор-активатор) на його технологічні властивості, зокрема на вихід гумінових кислот в процесі лужного гідролізу. За рахунок подрібнення ударно-стираючими імпульсами навантаження і механоактивації речовини відзначається явище механодеструкції вугілля і перехід тонкодисперсних фракцій вугілля в гумати з виходом гумінових кислот 10-17%. Однак, пряма залежність між виходом гумінових кислот і питомою поверхнею подрібненого вугілля не підтвердилася.

Наведемо ще декілька прикладів. Нашими дослідженнями [9] показано, що тонке подрібнення бурого і газового вугілля 0-3 мм у вібраційному і струминному млині приводить до змін його функціонально-групового складу, а саме до зменшення вмісту карбоксильних, карбонільних та аліфатичних груп. Ці зміни, в свою чергу, впливають на процес піролізу вугілля, що проявляється в кількісному виході і якісному складі продуктів. При цьому ступінь подрібнення бурого і газового вугілля із застосуванням струминного млина значно більша ступені подрібнення на вібраційному подрібнювачі. Після подрібнення у вібраційному подрібнювачі основна маса вугілля представлена класом крупності -0,063 (69,52%) для бурого і 0,045-0,125 (74,29%) для газового вугілля. Після подрібнення у струминному млині основна маса вугілля представлена класом крупності -0,045 (97,02%) для бурого і -0,125 (95,66%) для газового вугілля. Для класу крупності -0,045 мм вихід вугілля, подрібненого у струминному млині, перевищує у 2,5 рази аналогічний вихід вугілля, подрібненого у вібраційному подрібнювачі. Суттєве збільшення параметра дисперсності бурого вугілля у струминному млині відповідно позначається на виході летких і рідких продуктів піролізу.

По-друге, суттєве підвищення реакційної здатності поверхні вугілля при його тонкому подрібненні, позитивно впливає на підвищення міцності адгезійного контакту з реагентами у процесах флотації, масляної агрегації, брикетування тощо. Тобто міцність закріплення реагенту на вугільній поверхні за рахунок її механохімічної активації зростає, що позитивно впливає на результат технологічного процесу збагачення і грудкування [10].

По-третє, тонке подрібнення радикально збільшує зовнішню питому поверхню вугільного порошку, що у свою чергу спричиняє збільшення частки структурованого реагента-зв'язуючого в тонких плівках реагенту на поверхні субстрату (вугілля, вуглецевого матеріалу). Як результат – збільшується міцність когезійних (аутогезійних) зв'язків омаслених зерен при масляній грануляції і брикетуванні вугілля зі зв'язуючим [10].

Останні дві обставини перспективні в плані приготування спеціальних активованих порошків вуглецевого матеріалу (які готуються шляхом тонкого подрібнення органічного матеріалу в присутності гідрофобного реагенту). Такі порошки можуть застосовуватися як реактантна добавка у вугільну дрібнодисперсну суміш перед її грануляцією чи брикетуванням, а також використовуватися для покращення якості асфальтобетону [11].

Четвертою перспективною властивістю тонкодисперсного вугілля 0-100 (150) мкм є утворення агрегативно стійких текучих тиксотропних ліофобних дисперсних систем з водою і органічними рідинами (напр., нафтою). Це

зумовлює можливість приготування висококонцентрованих (порядка 65-70% вугілля) водовугільних і нафтовугільних (мазутовугільних) паливних суспензій, які можуть транспортуватися на далекі відстані трубопровідним транспортом, у цистернах, танкерами тощо і спалюватися на ТЕС, котельнях з розпилом форсунками [12].

2. Перспективи використання тонкодисперсного аморфного вуглецю.

Зупинимося тепер на технологіях переробки аморфного вуглецю одержуваного піролізом (напівкоксуванням, коксуванням) твердих горючих копалин (ТГК).

Стадії термічного розкладу ТГК при піролізі:

а) сушка протікає при кімнатній температурі, інтенсифікується з підвищенням температури нагрівання і практично закінчується при 105-110°C;

б) 110-200°C – виділення гігроскопічної і колоїдно-зв'язаної вологи, а також оклюдованих газів, початок термічної деструкції торфу і бурого вугілля;

в) 200-(300-350)°C – термічна підготовка. Утворюються газоподібні продукти термічної деструкції (CO₂, CO, N₂), відбувається відщеплення термічно нестійких кисеньвмісних груп;

г) 300-500°C – **напівкоксування**. Посилення термічної деструкції органічної маси вугілля з інтенсивним виділенням газів і парів, а також зі спікливого вугілля рідкої фази (продукти – напівкокс, первинний газ, смола);

г) 550-800°C – **середньотемпературне коксування**. Посилення процесів деструкції з одночасною інтенсифікацією процесів синтезу (продукти – кокс, газ, смола);

д) 900-1100°C – **високотемпературне коксування** з переважанням процесів синтезу (продукти – кокс, газ, смола);

е) 1300-3000°C – графітизація (термографіт, газ). [2].

Високомолекулярна природа більшої частини речовин викопного вугілля, його поліструктурність зумовлюють складний характер процесів термохімічних перетворень, що супроводжуються у випадку спікливого кам'яного вугілля утворенням в інтервалі температур 350-550°C пластичної маси, властивості якої визначають в звичайних умовах коксування можливість сплавлення вугілля і утворення коксу або напівкоксу з необхідними фізико-механічними властивостями.

Вміст вуглецю в напівкоксі завжди вищий, ніж у початковому вугіллі, причому, чим молодше вугілля, тим більше зростає вміст вуглецю в напівкоксі. Так, якщо у вугіллі вміст C^{daf} – від 68 до 85%, то в напівкоксі – від 84,4 до 91,8%. Вміст водню у вугіллі змінюється від 9,15 до 3,86%, а в напівкоксі – 4,38 – 2,65%, тобто на 5,3 і 1,7%. Вміст кисню в напівкоксі не перевищує 5%. Напівкокс має підвищену пористість (40-45% проти 5-6% у вугілля) і відповідно малу насипну щільність (0,5-0,6 т/м³) [2].

Кокс характеризується наступними основними показниками: дійсна густина 1800-1950 кг/м³; насипна густина 400-500 кг/м³; пористість 49-53%; вихід летких речовин 0,7-1,2%; вміст вуглецю – понад 96,5%; вологість – менше 5%; зольність 10-11%; вміст сірки 1-2%; теплота згоряння 32 МДж/кг.

[2].

Таким чином, тверді продукти піролізу ТГК містять від 84-91% до 96,5% і більше вуглецю і є високопористими. По суті, це різновид аморфного вуглецю, який при подрібненні до 5-10 мікрон дає продукт аналогічний технічному вуглецю.

Одним з перспективних напрямків використання тонкоподрібненого аморфного вуглецю розглядається виготовлення адсорбентів із загальною поверхнею (за методом БЕТ) порядку 500-1500 м²/г і більше. Адсорбенти застосовують у протигазах, у якості носіїв каталізаторів, для очищення газів, спиртів, масел, для поділу спиртів, при переробці нафти, в медицині для поглинання газів і отрут. Адсорбенти також широко застосовують в установках з розділення повітря –азотних і кисневих генераторах, а також при виділенні водню – у водневих генераторах [13-15].

Можливість досягнення цих параметрів, характерних для вуглецевих адсорбентів, була перевірена шляхом струминного подрібнення твердого залишку піролізу.

Випробування струминного подрібнення з метою підвищення дисперсності порошкового вуглецевого матеріалу (технічного вуглецю з густиною порошку - 1,87 г/см³) були проведені на дробленому матеріалі крупністю менше 0,5 мм при вмісті фракцій +0,4 мм 4% і -63 мкм до 30%. Нижче перераховані технологічні показники струминного подрібнення порошку технічного вуглецю.

- Продуктивність струменевого млина при тиску $P = 0,4$ МПа і частоті $n = 2000-2500$ хв⁻¹ обертання класифікатора склала $Q = 10,9-15,6$ кг / год; середня величина для режиму підвищеної дисперсності $Q = 12, 0$ кг / год;

- питома витрата енергоносія $q = 5,8-8,3$ м³/кг;

- питома поверхня S (м² / г) подрібненого матеріалу (на приладі Товара Т-3) $S = 3,36-3,95$ м² / г, еталонного порошку - $S = 3,7$ м² / г;

- масова частка продукту фільтра - 5,8-8,3%.

Собівартість струминного подрібнення визначається переважно витратами на енергоносії, рівень яких варіює в залежності від величини питомої витрати енергоносія і його ціни. При прогнозуванні енергоємності промислової струменевої установки слід мати на увазі, що продуктивність установки і питома витрата енергоносія знаходяться в залежності від типорозміру установки. При продуктивності струменевої установки до 2000 кг / год величина питомої витрати повітря (тиском 0,4 МПа) при струменевій технології одержання продукту з середнім розміром частинок 10-20 мкм і з питомою поверхнею $S_{ц} \cong 0,4-0,6$ м²/г складає за дослідними даними 1,1-1,3 м³/кг (подрібнювані матеріали – шлак, шамот, пісок, циркон, клінкер, талькомагнезитові породи). Збільшення типорозміру установки від продуктивності 10 кг / год до 2000 кг / год призведе до зменшення енергоємності (м³/кг) в 7,3-6,1 разів: $q_{10} / q_{2000} = 8,0/1,1-1,3 = 7,3-6,1$. Однак з урахуванням оберненої пропорційності питомої витрати та середнього розміру частинок продукту при зменшенні $d_{ср}$ від 15 мкм до 3-5 мкм реальна величина q може збільшитися в 3-5 разів: $15 / (3-5) = 5-3$. В результаті прогнозна оцінка

питомої витрати енергоносія q_{2000} для продуктивності млина порядку 2 т / год може скласти величину $q_{2000} = 1,3 \times (3-5) = 3,9-6,5 \text{ м}^3/\text{кг}$ при отриманні тонкодисперсного продукту з питомою поверхнею порядку $S \cong 1-3 \text{ м}^2/\text{г}$.

В результаті досліджень авторів і аналізу сучасної проблематики отримання тонкодисперсних вуглецевих матеріалів встановлено наступне.

Висновки

1. Тонкодисперсні активовані вуглецеві матеріали – вугілля та подрібнений аморфний вуглець мають специфічні властивості, зокрема завдяки механохімічній активації органічної речовини, яка найбільш ефективно реалізується у високоенергонапружених апаратах (струменевий, планетарний млини, дезінтегратор-активатор). Механоактиваційні властивості подрібненого продукту більш сильно виражені у найбільш тонких фракцій.

2. Велика зовнішня питома поверхня тонких вуглецевих порошоків та активованість їх поверхні обумовлюють особливі характеристики рідини в зоні «адгезив-субстрат», що має суттєві технологічні наслідки:

- підвищення міцності адгезійного контакту вугільних зерен з реагентами у процесах флотації, масляної агрегації, брикетування тощо;

- підвищення міцності когезійних (аутогезійних) зв'язків омаслених зерен при масляній грануляції і брикетуванні вугілля зі зв'язуючим;

Зазначене підвищення міцності адгезійного та когезійного контактів перспективне при приготуванні спеціальних активованих порошоків вуглецевого матеріалу, які можуть застосовуватися як реактантна добавка у вугільну дрібнодисперсну суміш перед її грануляцією чи брикетуванням, а також використовуватися для покращення якості асфальтобетону тощо.

- можливість одержання агрегативно стійких текучих тиксотропних ліофобних дисперсних систем з водою і органічними рідинами (напр., нафтою). Це зумовлює можливість приготування висококонцентрованих (порядка 65-70% вугілля) водовугільних і нафтовугільних (мазутовугільних) паливних суспензій.

3. Одним з перспективних напрямків досліджень є переробка аморфного вуглецю одержуваного піролізом (напівкоксуванням, коксуванням) твердих горючих копалин. Показано, що струменеве подрібнення технічного вуглецю крупністю менше 0,5 мм дозволяє отримати тонкодисперсні вуглецеві порошки із зовнішньою питомою поверхнею $3,36-3,95 \text{ м}^2 / \text{г}$.

4. З позицій сучасної теорії диспергування для досягнення високих ефектів в подрібнювальних установках необхідно наближати швидкість навантаження подрібнюваних частинок до швидкості авторезонансу, що реалізує граничну швидкість перебудови кристалічної решітки речовини. У зв'язку з цим перевагу слід віддати струменевому способу подрібнення, в механізмі якого період взаємних зіткнень частинок порівняний з часом їх руйнування, що призводить до прискореного розвитку авторезонансного руйнування.

Література

1. Сладков А.М. Карбин - третья аллотропная форма углерода: Монография (под ред. Бубнов Ю.Н.) М.: Наука, 2003.
2. Саранчук В.І., Ільяшов М.О. та ін.. Основи хімії і фізики горючих копалин. - Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – 640 с.
3. Горобец Л.Ж. Развитие научных основ измельчения твердых полезных ископаемых. Автореф. дисс. д-ра техн. наук: Д. – 2004. - 35 с.
4. Горобец Л.Ж. Новые представления о природе и механизме процесса измельчения // Обогащение полезных ископаемых: Научн.-техн. сб. – Днепрск. - 2003. – Вып. 18 (59). – С. 51-55.
5. Влияние механической активации дисперсных материалов на их поверхностные и технологические свойства / Горобец Л.Ж., Юрьевская И.М., Корсаков В.Г. и др. // В кн.: Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов. – Киев: Наукова думка, 1983. – С. 6-7.
6. Исследование энергетических характеристик поверхности природных дисперсных материалов потенциометрическим методом / Горобец Л.Ж., Юрьевская И.М., Корсаков В.Г. и др. // Тез.докл. 8 Всес. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. – Ташкент, 1983. – С. 44-45.
7. Интенсификация процесса извлечения гуминовых кислот из бурого угля при диспергировании / Гирина Л.В., Думбай И.Н., Горобец Л.Ж. и др.// Химия твердого топлива. - 1985. - № 6. - С. 59-65.
8. Молчанов В.И. и др. Активация минералов при измельчении. – Москва: Недра, 1988. – 208 с.
9. Білецький В.С. та ін. Вплив подрібнення бурого вугілля Олександрійського родовища на результати піролізу / В. С. Білецький, О. О. Красілов, Т. Г. Шендрік, В. О. Тамко, Л. Ж. Горобець // Збагачення корисних копалин. – 2009. – Вип. 35 (76). – С.57–63.
10. Білецький В. С. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля / В. С. Білецький, П. В. Сергєєв, Ю. Л. Папушин. – Донецьк : Грань, 1996. – 264 с.
11. Богуславский А. М., Гезенцевей Л.Б. Дорожный асфальтобетон – М. Изд-во: Транспорт, 1985 г. – 350 с.
12. Круть О.А. Водовігульне паливо. – К.: Наукова думка, 2002. – 172 с.
13. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. Amsterdam: Elsevier. 2006. 542 p.
14. Тамаркина Ю.В., Колобродов В.Г., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А. Свойства адсорбентов, полученных щелочной активацией александрійского бурого угля // ХТТ, 2009.- № 4, с. 44-48.
15. Marsh H., Heintz E.A., Rodrigues-Reinoso F. Introduction to carbon technologies. Alicante: Universidad, 1997. 696 p.