

## АНАЛІЗ ЗМІНИ ХАРАКТЕРИСТИК ВУГІЛЬНИХ ШЛАМІВ В УМОВАХ ТРИВАЛОГО ЗБЕРІГАННЯ

Білецький В.С. докт. тех. наук., проф., Самилін В.М.  
канд.тех. наук, доц., Сергеев П.В. канд. тех. наук, доц.  
Донецький державний технічний університет

*Досліджено поверхневі функціональні групи та залежність товщини оксидної плівки на вугільній поверхні від тривалості його зберігання.*

*The dependence of thickness of an oxide film on a coal surface from duration of its preservation is investigated.*

Вуглевмісна маса мулонакопичувачів та шламовідстійників, яку можна назвати "лежалим вугіллям", розглядається сьогодні як сировина для вторинної переробки. Крупність цього матеріалу, як правило складає 0-6 мм, вміст класів 0-0,1 мм – 60-75%, класів 0,05 мм – до 80-95%. Зовнішня питома поверхня 2500-3500 см<sup>2</sup>/г. Зольність A<sup>d</sup> – від 30% до 60(75)% [1].

Вибір раціонального способу перезбагачення матеріалу мулонакопичувачів та шламовідстійників визначається зміною його характеристик в процесі тривалого перебування у відкритих сховищах. Нами методами спектроскопії та спеціальними мікроскопічними дослідженнями вивчена еволюція поверхневих характеристик і властивостей вугілля марок Г, Ж, К, ОС під час зберігання на повітрі протягом двох років.

### **1. Вивчення характеристик лежалого вугілля методом ІЧ-спектроскопії.**

Методом ІЧ-спектроскопії (спектрограф SPECORD, діапазон хвильових чисел 4000 - 400 см<sup>-1</sup>) вивчалось вугілля Донецького басейну безпосередньо з пласта і після двох років його зберігання на повітрі (умови: 18-25°C, відносна вологість повітря 40-80%). Така тривалість зберігання вугілля в досліді дає можливість досить повно оцінити тенденції змін специфічних поверхневих властивостей вугільної речовини і дозволяє прогнозувати деструктивні перетворення в мулонакопичувачах і шламовідстійниках вуглефабрик. Характеристики вихідного вугілля подані в таблиці 1.

Як витікає з одержаних спектрограм (рис. 1) характеристичні області та піки поглинання для вугілля до і після його зберігання суттєво різняться.

Таблиця 1 – Характеристики досліджуваного вугілля

Басейн	Марка вугілля	Технічний аналіз					Елементний аналіз		
		$W^a$ , %	$A^d$ , %	$S^d$ , %	$V^{daf}$ , %	$Q_s^{daf}$ , %	C	H	N
Донецький	Г	3,0	6,1	2,6	35,7	34443	82,3	5,4	1,49
	Ж	2,8	5,9	3,1	29,7	36023	85,8	5,3	1,17
	К	2,9	8,0	3,2	21,0	36320	87,6	4,8	1,55
	ОС	3,0	6,5	3,3	19,7	36002	88,7	4,7	1,49

В спектрограмах вугілля марок Г, Ж і К з'являється слабкий пік поглинання при  $3695\text{ см}^{-1}$ , відповідаючий валентним коливанням ОН-груп [2]. На спектрограмах вугілля всіх марок після дворічного зберігання з'являються піки поглинання сильної та середньої інтенсивності при  $3450\text{ см}^{-1}$ , відповідаючі валентним коливанням груп ОН зв'язаних міжмолекулярним водневим зв'язком [2,3]. Поява

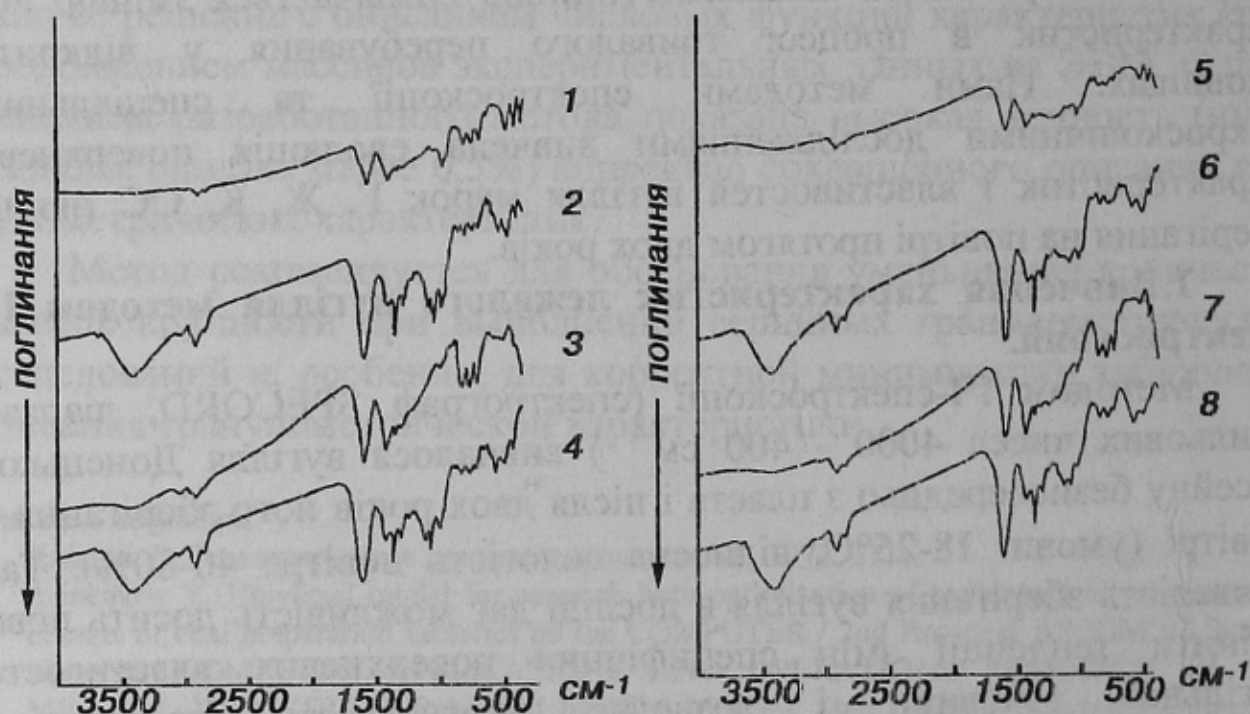


Рис.1 – ІЧ-спектри зразків вихідного вугілля:  
1,3,5,7 – вугілля відповідно марок Г,Ж,К,ОС до зберігання;  
2,4,6,8 – вугілля тих же марок після зберігання.



в структурі вугільної поверхні зв'язаних ОН-груп свідчить про виникнення гідроксилвмісних сполук. Для вугілля марок Г і Ж в області  $1620 - 1610 \text{ см}^{-1}$ , ідентифікованої валентними коливаннями  $\text{C}=\text{O}$   $\text{H}-\text{O}$  - або ароматичними  $\text{C}=\text{C}$  в присутності карбонільної групи, спостерігається посилення піків поглинання. Це вказує на утворення нових кисеньвмісних сполук на вугільній поверхні. Про це ж свідчить характерне для всіх марок вугілля збільшення піків поглинання при  $1380 \text{ см}^{-1}$ , зв'язане, імовірно, з валентними коливаннями  $\text{C}-\text{O}$  в фенолах. Для молодого вугілля марки Г в області  $1100 \text{ см}^{-1}$  відмічається посилення піку поглинання, що, імовірно, пов'язано зі збільшенням долі феноксиструктур [2]. Посилення інтенсивності поглинання і поява піків при  $1140 \text{ см}^{-1}$  в спектрах вугілля Ж, К, ОС після зберігання пов'язане з виникненням аліфатичних та циклічних ефірів [2]. Збільшення інтенсивності піків при  $1090 \text{ см}^{-1}$  для вугілля всіх марок свідчить про виникнення вторинних і третинних спиртів [2].

Таким чином, в процесі тривалого зберігання вугілля відбувається насичення периферійної частини макромолекули вугільної речовини кисеньвміщуючими сполуками, причому, чим вища стадія метаморфізму, тим менше ступінь їх окислення. Це приводить до погіршення технологічних властивостей лежалого вугілля як об'єкту флотації, масляної агломерації та інших фізико-хімічних процесів збагачення. Крім того, збільшується вологоємність вугільної фази.



Рис. 2 – Мікрофотографія оксі-плівок на поверхні вугільних часток ( $\Delta$ -товщина оксі-плівки)

## 2. Оцінка ступеня окисненості вугілля мулонакопичувачів методом фіксації оксі-плівки.

На цьому етапі досліджень нами на мікроскопі НЕОРНОТ-21 у відбитому світлі вивчалися аншлифи донецького вугілля марок Г, Ж, К і ОС, підготовлені за спеціальною методикою [4]. Як показано у [5] завдяки своїм відмінним оптичним властивостям оксі-плівка має специфічне біле свічення (рис. 2) і її товщина  $\Delta$

на вугільних зернах може бути виміряна у мкм.

Встановлено, що кінетика окиснення вугілля описується рівнянням:

$$\Delta = \Delta_{\max} (1 - e^{-k_o \tau_{зб}}) \quad (1)$$

де  $\Delta_{\max}$  - максимальна товщина оксі-плівки в кінці зберігання;  $k_o$  - коефіцієнт швидкості окиснення, який за нашими даними [5] становить для вугілля марки Г - 0,061; Ж - 0,054; К - 0,047; ОС - 0,044;  $\tau_{зб}$  - тривалість зберігання вугілля.

Крім того, враховуючи нерівномірність процесу окиснення вугільної речовини, доцільно ввести поняття середньої поверхневої окисненості  $\Delta_{сер}$ , та об'ємної окисненості  $\Delta_{об}$  які можна визначити за формулами:

$$\Delta_{сер} = \frac{\Delta_{\max} \left[ S_o (1 - e^{-k_o \tau_{зб}}) + \sum_1^n (S_i - S_{i-1}) (1 - e^{-k_o \tau_{зб}(n-i)}) \right]}{S_{заг}} \quad (2)$$

$$\Delta_{об} = \frac{V_{пл}}{V_{вуг}} \quad (3)$$

де  $S_o, S_{заг}, S_i$  - питома поверхня вугілля, відповідно початкова, загальна кінцева і поточна;  $V_{пл}$  - об'єм оксі-плівки;  $V_{вуг}$  - об'єм вугілля;  $n$  - кількість інтервалів часу зберігання вугілля.

Формула (2) враховує початкову окисненість і приріст оксі-плівки на новій вугільній поверхні, яка утворюється під час природного подрібнення вугілля під час його тривалого зберігання.

На рис. 3 та табл. 2 наведені експериментальні показники для  $\Delta, \Delta_{сер}, \Delta_{об}$ , а на рис. 4 розрахункові криві за рівнянням (1).

Таблиця 2 - Зміна товщини оксі-плівки на вугіллі під час його зберігання на повітрі (мкм)

Марка вугілля	Тривалість зберігання, діб					
	0	30	60	90	180	360
Г	0 - 0,2	0,7	1,3	1,5	1,6	1,65
Ж	0 - 0,1	0,68	1,2	1,35	1,5	1,55
К	0 - 0,1	0,65	1,0	1,25	1,4	1,45
ОС	0	0,40	0,7	1,0	1,1	1,3



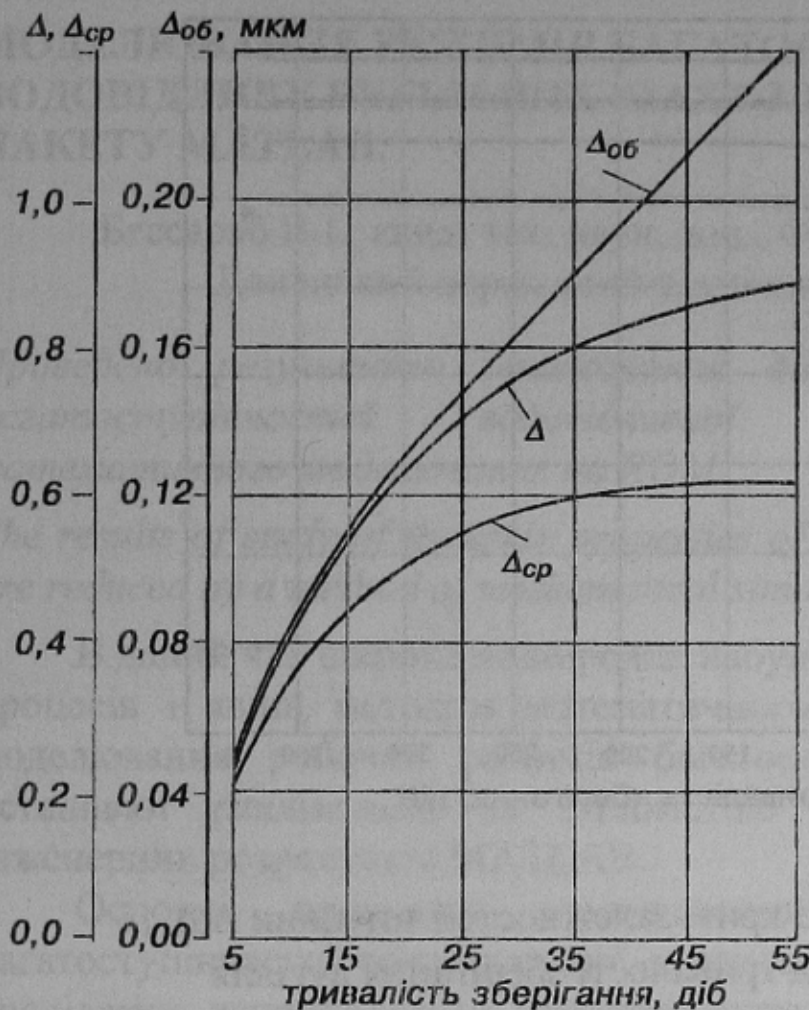


Рис. 3 – Експериментальні залежності товщини оксі-плівок  $\Delta, \Delta_{ср}$  і  $\Delta_{об}$  на вугільній поверхні від тривалості зберігання

Як видно з порівняльного аналізу кривих залежності товщини оксі-плівок від тривалості зберігання, в межах 0-60 дів їх характер адекватний. Після 60 дів товщина оксі-плівок для вугілля всіх стадій метаморфізму стабілізується на рівні 1,30-1,65 мкм.

Таким чином, виконаний комплексний аналіз лежалого вугілля показує суттєві зміни його поверхневих характеристик, що пов'язано, в основному з процесами окиснення вугілля. Зокрема, в периферійних ланцюгах вугільної макромолекули з'являються нові кисеньвмісні групи, які збільшують гідрофільність вугілля, погіршують його флотаційну здатність.

Виявлене методами мікроскопічного аналізу збільшення товщини оксі-плівки на поверхні вугілля хорошо корелює з даними ІЧ-спектроскопії. Комплексний аналіз одержаних результатів підвищує їх достовірність.

Одержана нами інформація про величину та характер окисненості, нові сполуки, які виникають на вугільній поверхні під час його довготривалого зберігання, важлива для вибору методів

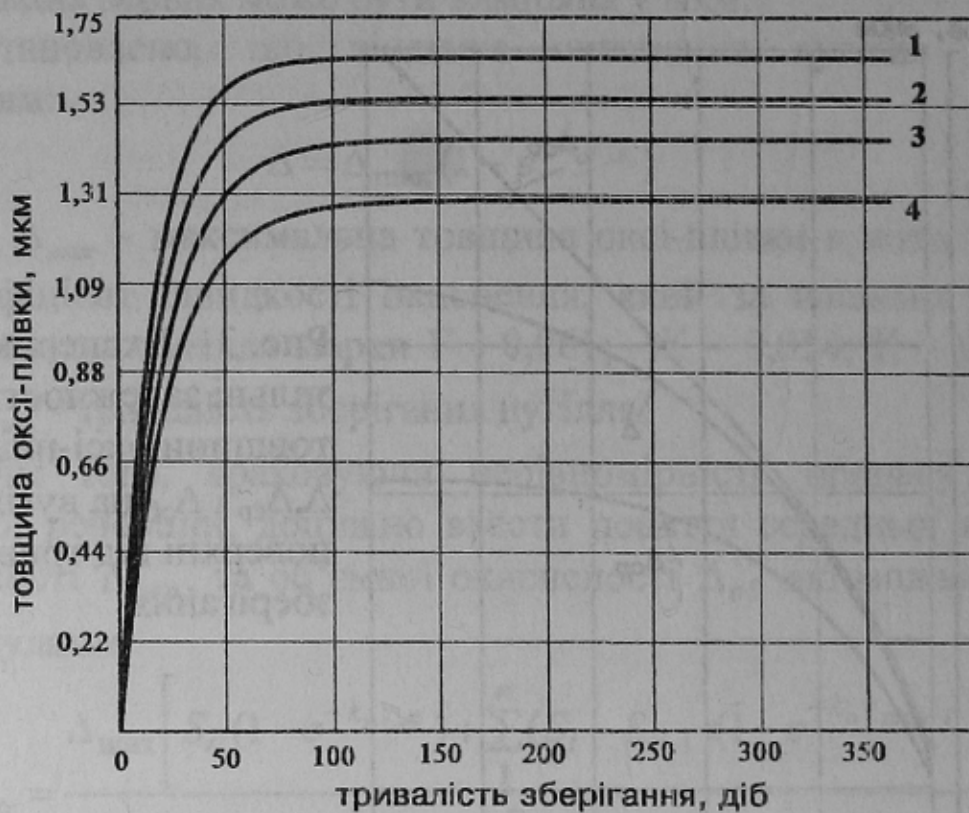


Рис.4 – Регресійні криві залежностей товщини  $\Delta$ ,  $\Delta_{\text{ср}}$  і  $\Delta_{\text{об}}$  оксидних плівок від тривалості зберігання вугілля різних марок:

1- марка Г ; 2- марка Ж; 3 - марка К; 4 – марка ОС.

перезбагачення шламів мулонакопичувачів та відстійників, а також раціонального підбору реагентів, які використовуються при переробці лежалого вугільної сировини.

#### Список джерел.

1. Білецький В.С., Сергеев П.В., Папушин Ю.Л. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля. – Донецьк: Грань, - 1996. – 264 с.
2. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. - Москва: МГУ, 1968. - 293 с.
3. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. - Москва: Недра, 1972. - 320с.
4. Елишевич А.Т., Белецкий В.С., Кузнецова И.П. Методика препарирования углемасляного гранулята для микроскопических исследований его структуры// Заводская лаборатория.- 1984. - № 2. С. 59-60.
5. Самылин В.Н. Исследование изменения технологических свойств угля при его хранении. Автореф. диссерт. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. - Донецк, 1970. - 18 с.