

Ю.К. Гаркушин, канд. техн. наук, **В.С. Білецький**, д-р. техн. наук,
П.В. Сергєєв, канд. техн. наук, **Т.Г. Шендрік**, д-р. хім. наук

ДЕРИВАТОГРАФІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗНЕВОДНЕННЯ ВУГІЛЛЯ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН-ІНТЕНСИФІКАТОРІВ

Виконано дериватографічні дослідження терморозкладу зволоженого і повітряно-сухого вугілля у присутності поверхнево-активних речовин (ПАР). Виявлено вплив ПАР на структуру “товстих” та β-плівок води на вугільній поверхні і розглянуто механізм цього впливу.

Ключові слова: вугілля, вологовидалення, дериватографія, плівкова волога.

Выполнены дериватографические исследования терморазложения влажного и воздушно-сухого угля в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Установлено влияние ПАВ на структуру “толстых” и β-пленок воды на угольной поверхности и рассмотрен механизм этого влияния.

Ключевые слова: уголь, влагоудаление, дериватография, пленочная влага.

Інтенсифікація зневоднення дрібнодисперсного вугілля поверхнево-активними речовинами (ПАР) пройшла широку апробацію як в лабораторних умовах, так і на збагачувальних фабриках. При цьому досліджено ряд різноманітних за своєю природою ПАР (нейоногенних та йоногенних), кам'яне вугілля та антрацити практично всіх стадій катагенезу [1-4].

Разом з тим треба констатувати, що переважна більшість досліджень має виключно емпіричний характер і не пояснює механізм інтенсифікації вологовидалення за допомогою ПАР. В наших дослідженнях зроблена спроба теоретичної інтерпретації дії ПАР при зневодненні вугілля [5]. Зокрема, одержані ізотерми сумарної енергії зв'язку в тонких водних плівках на вугільній поверхні і виконаний аналіз впливу природи ПАР на енергію зв'язку. Зроблені теоретичні припущення, що у випадку адсорбції ПАР на границі “тверде-рідина” аніоноактивні ПАР знижують сумарну енергію зв'язку для вугілля середньої та високої стадій вуглефікації, а катіоноактивні – для вугілля низької стадії вуглефікації. Такий механізм адсорбції, очевидно, призводить до відштовхування двох поверхонь, а саме границі “тверде-вода” та “вода-газ”, що суттєво зменшує сумарну енергію зв'язку у водній плівці. Виходячи з цих уявлень, у випадку адсорбції ПАР на границі “тверде-рідина” ефект дії на сумарну енергію зв'язку протилежний випадку адсорбції ПАР на границі “рідина-газ”.

На цьому етапі досліджень ставиться мета експериментально підтвердити теоретично опрацьований механізм дії ПАР при зневодненні вугілля.

Для цього нами використано метод дериватографії. Методика досліджень опрацьована нами і викладена в роботі [6].

Досліджувалися аналітичні проби свіжоподрібненого вугілля марки “Ж” шахти “Самсонівська-Західна №1” зольністю 10,8 %. Досліди дублювалися для визначення збіжності результатів. Для зволоження використувалася вода з рН = 7. Проби, які досліджувалися, мали співвідношення Т:Р = 1:1.

В якості реагентів прийняті йоногенні та нейоногенні ПАР: аніоноактивні – лігносульфонат (побічний продукт переробки деревини в целюлозу), винна кислота; катіоноактивні – діетиламін та амоній сірчаноокислий, нейоногенні - технічний продукт ДБ (моно- та диалкілфенілові ефіри поліетиленгліколю $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_m\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, $m = 6-7$).

На рис.1 наведені фрагменти оригінальних дериватограм вихідного вугілля та вугілля обробленого водними розчинами реагентів з розрахунку 100 г/т вугілля, що згідно [3], відповідає раціональним витратам ПАР при інтенсифікації зневоднення дрібнодисперсного вугілля.

На рис.2 подані ендотермічні піки вологовидалення, приведені до базисної лінії.

Прокоментуємо одержані результати. Приведені піки вологовидалення на всіх дериватограмах мають велику інтенсивність і несиметричний характер в області високих температур (рис.1).

Розкладання їх на гаусовські складові дає дві характерні зони. В першій розташований основний інтенсивний симетричний пік з екстремумом при 95-100 °С, який, очевидно, відповідає видаленню гравітаційної та капілярної вологи. В другій зоні, що локалізується в області більш високих температур, маємо одну або сімейство гаусових кривих. Причому, для аніоноактивних і нейоногенних реагентів характерний, як правило, один гаусовський пік малої інтенсивності при 140-170 °С. У випадку катіоноактивних ПАР маємо подвійний характер кривих: для сірчаноокислого амонію – сімейство гаусовських кривих при 130, 160, 180 і т.д. °С з відносно невеликою інтенсивністю. Вихідне вугілля, не оброблене розчином ПАР, характеризується, як і піки вологовидалення в присутності реагентів, великою інтенсивністю та несиметричним характером. Причому, праве крило піку (в області більш високих температур) має порівняно значну несиметричність та інтенсивність гаусовських піків.

Все це свідчить, на нашу думку, про різну структуру вологи на вугільній поверхні без і в присутності різних ПАР.

При дії на вугільній поверхні розчину аніоноактивних ПАР маємо найменш структуровану плівкову вологу, про що свідчить наявність малоінтенсивного, але важко видаляемого шару плівкової вологи (рис. 2, піки 2 і 3).

Ці результати добре кореспондуються з раніше одержаними нами теоретичними викладками щодо механізму дії йоногенних ПАР на плівкову вологу на вугільній поверхні.

Оскільки аніоноактивні ПАР в цьому випадку знижують структурованість водної плівки на вугіллі, то згідно наших припущень має місце концентрація йонів ПАР на границі “вода-газ”. Оскільки, згідно [7]

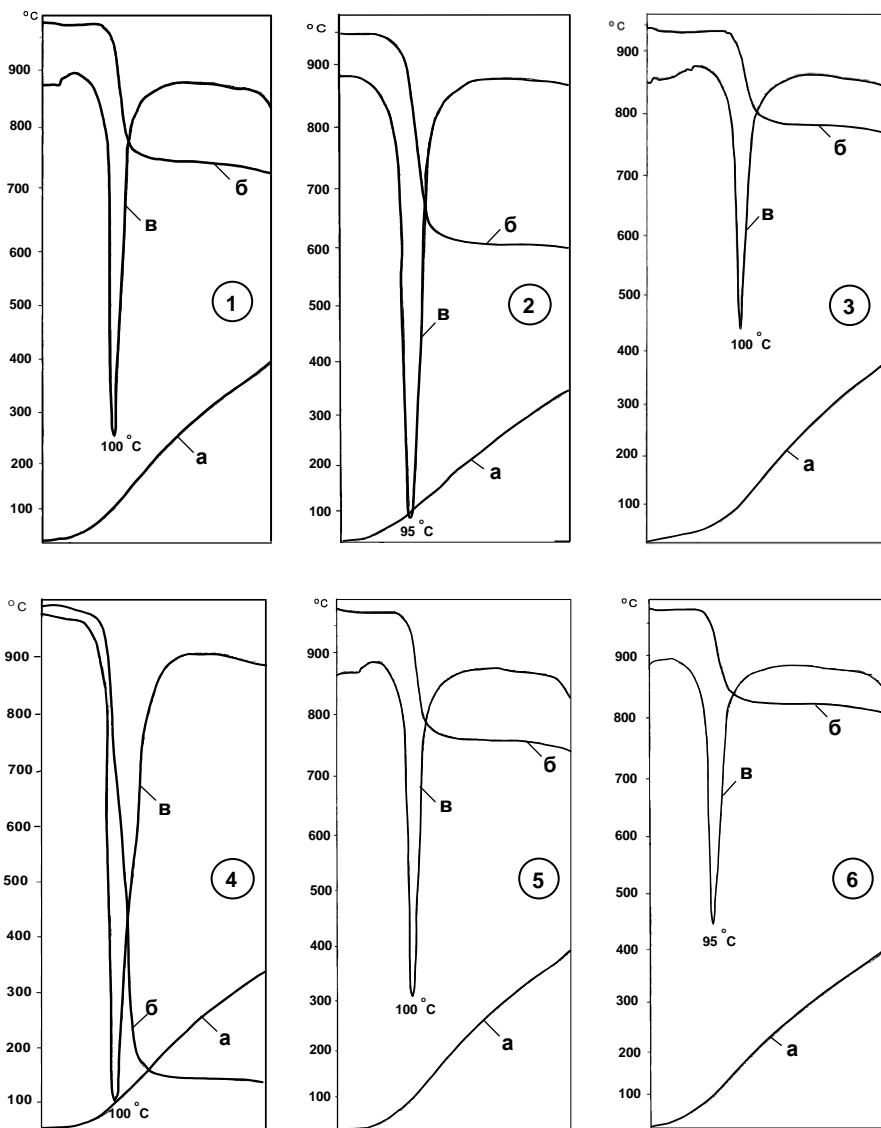


Рис.1 Фрагменти оригінальних дериватограм вугілля в області вологовидалення:

1-вихідне вугілля; 2-6 – вугілля, оброблене розчинами відповідно 2- лігносульфонату, 3 - винної кислоти, 4 - амонію сірчаноокислого, 5 - диетиламіну, 6 - ДБ.

а – каліброчна температурна крива; б – термогравіметрична (ТГ) крива; в – диференційно-термогравіметрична (ДТГ) крива.

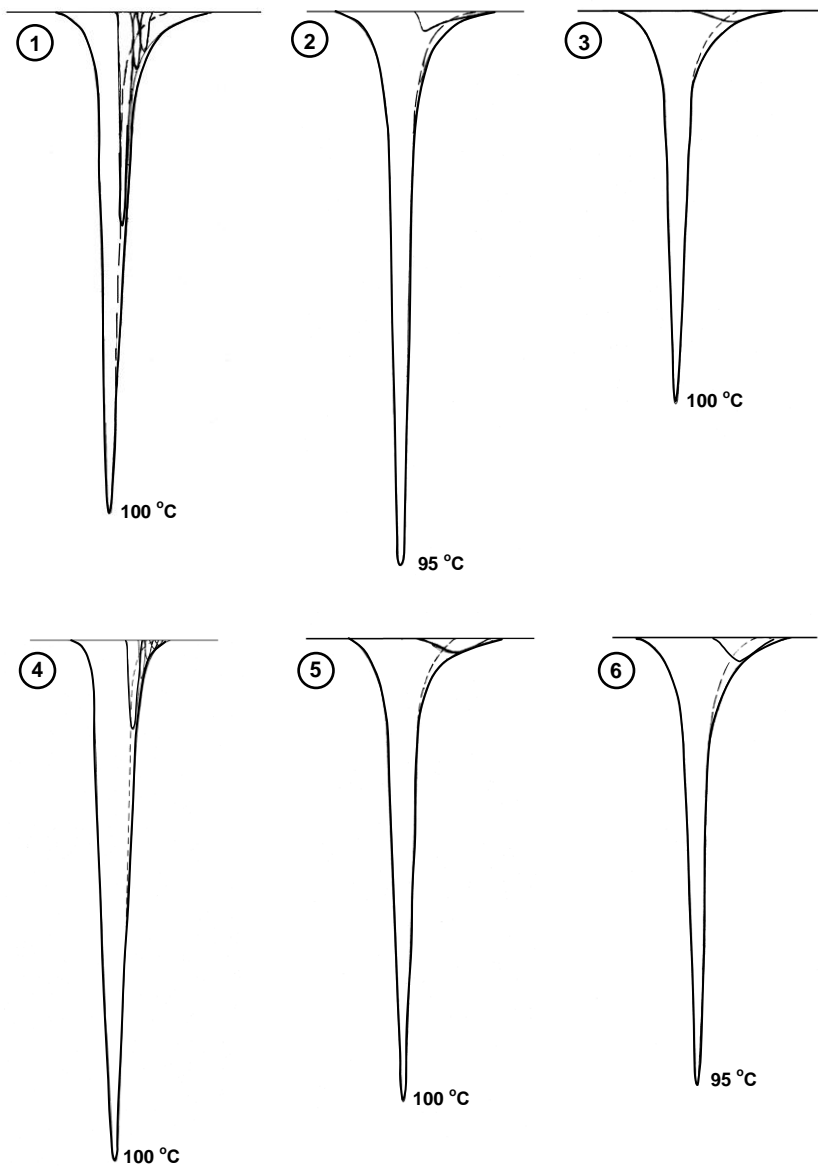


Рис.2 Ендотермічні піки вологовидалення, приведені до базової лінії:
 1-вихідне вугілля; 2-6 – вугілля, оброблене розчинами відповідно 2- лігносульфонату,
 3 - винної кислоти, 4 - амонію сірчанокислого, 5 - диетиламіну, 6 - ДБ.

поверхня вугілля середньої стадії метаморфізму у воді має переважно негативний заряд, то у водних плівках утворюються дві заряджені негативно поверхні – “тверде-вода” та “вода-газ”, які взаємно відштовхуються. Це призводить до зниження сумарної енергії зв'язку у плівковій волозі і, як наслідок, до зменшення структурованості водних плівок.

При дії катіонактивних ПАР маємо неоднозначну картину. У випадку сірчаноокислого амонію (рис.2, пік 4) у порівнянні з вихідним вугіллям (рис.2, пік 1) спостерігається деяке зменшення інтенсивності гаусівських піків в правому крилі (тонкі плівки) при тому ж характері цих кривих. Оскільки сірчаноокислий амоній не має розгалуженого гідрофобізуючого радикалу, його дія подібна дії електроліту, який частково знижує негативний заряд вугільної поверхні за рахунок концентрації на ній катіонів NH_4^+ . Це призводить до деякого зменшення структурованості водної плівки, що ми і спостерігаємо.

У випадку диетиламіну (рис.2, пік 5) у порівнянні з вихідним вугіллям спостерігається значне зменшення структурованості водної плівки, що виявляється єдиним гаусівським піком в області високих температур. Очевидно тут має місце закріплення більш розгалуженого гідрофобізуючого катіону $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$ на негативній вугільній поверхні. Цей катіон, напевно, значно інтенсивніше “розпушує” β -шар та “товсту плівку” води на вугільній поверхні, що, в результаті, суттєво зменшує їх структурованість та товщину.

Нейоногенний ПАР – технічний продукт ДБ зменшує структурованість водної плівки за рахунок “розпушення” великими макромолекулами її зовнішніх шарів.

Залишається відкритим питання глибини впливу ПАР у водній плівці на вугільній поверхні, тобто на яку глибину проникають молекули та (або) йони ПАР у водну плівку.

Для вирішення цього питання нами одержані дериватограми вихідного, але повітряно-сухого вугілля ($W^a \cong 1,2\%$). При такій вологості на поверхні вугілля мають місце лише найтонші і найбільш структуровані α -плівки води [8].

Як і слід було очікувати, піки вологовидалення повітряно-сухого вугілля (рис.3) мають порівняно невелику інтенсивність, “м'які” фронти ДТГ та максимальну інтенсивність вологовидалення при 165-180 °С. Це пояснюється відповідно малою кількістю вологи у тонких α -плівках, її міцним зв'язком з поверхнею та відносною складністю видалення вологи. Несиметричність в лівій частині піків пояснюється ефектом вологовидалення залишкової вологи – “товсті” плівки, капілярна та ін. волога.

Порівняльний аналіз одержаних піків вологовидалення показує відсутність суттєвого впливу ПАР на їх характер. Це свідчить про те, що молекули (йони) ПАР суттєво не порушують структури α -плівок. Тобто вони не спроможні дієво впливати на енергію зв'язку цих плівок з вугільною поверхнею.

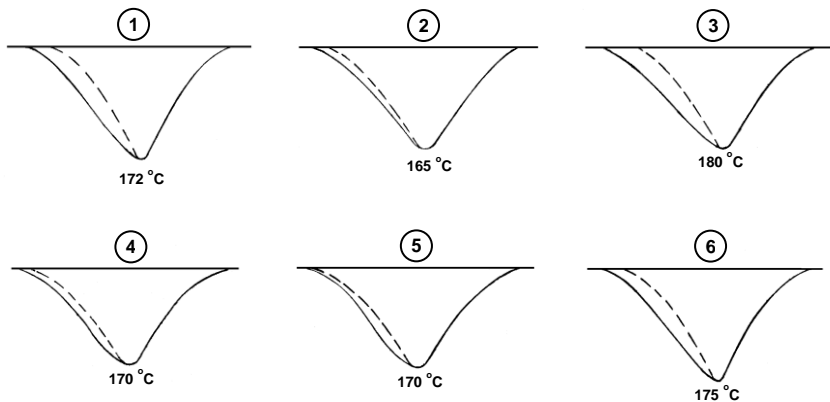


Рис.3 Ендотермічні піки вологовидалення повітряно-сухого вугілля:
 1-вихідне вугілля; 2-6 – вугілля, оброблене розчинами відповідно 2- лігносульфату,
 3 - винної кислоти, 4 - амонію сірчаноокислого, 5 - диетиламіну, 6 - ДБ.

Висновки

1. Дериватографічним методом виявлено вплив ПАР на структуру водних плівок на вугільній поверхні.
2. Одержані експериментальні дані підтверджують наші теоретичні припущення щодо механізму дії ПАР на зволене вугілля в частині зміни енергії зв'язку у водній плівці при концентрації йоногенних ПАР на поверхнях розділу “повітря-газ” та “тверде-вода” і нейоногенних ПАР в об'ємі водної плівки.
3. Дія ПАР у водній плівці розповсюджується тільки в області “товстих” та β -плівок і суттєво не заторкує α -плівки.

Список літератури

1. Бейлин М.И. Теоретические основы процессов обезвоживания углей.-М.: Недра, 1969.-240 с.
2. Доллина Л.Ф. Интенсификация технологических процессов углеобогащения с применением поверхностно-активных веществ // Черметинформация, - вып. 2, сер.10. - 1977.
3. Каминский В.С., Барбин М.Б., Доллина Л.Ф. Интенсификация процессов обезвоживания. - М.: Недра, 1982.- 224 с.
4. Бочков Ю.Н., Зарубин Л.С. Оценка эффективности механических способов обезвоживания угольной мелочи//Теория и практика угольной мелочи. Москва: Наука, 1966. – С. 5-20.

5. **Гаркушин Ю.К., Сергеев П.В., Белецкий В.С.** Проблема интенсивного механического обезвоживания тонкодисперсных углей // Збагачення корисних копалин. – вип. 8(49), - 2000. – С. 111- 119.
6. **Гаркушин Ю.К., Шендрик Т.Г., Білецький В.С., Сергеев П.В.** Застосування дериватографії для оцінки структури води на вугільній поверхні // Збагачення корисних копалин. – вип. (), - 2003. – С. .
7. **Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е.** Надмолекулярная организация угля. – К.: Наукова думка, - 1988. – 192 с.
8. **Дерягин Б.В., Овчаренко Ф.Д., Чураев Н.В.** Вода в дисперсных системах. – Москва: Химия, 1989. – 286 с.

Надійшла до редколегії xx.xx.xx