

АНАЛІЗ ЗМІНИ ХАРАКТЕРИСТИК ВУГІЛЬНОЇ ПОВЕРХНІ ПІД ДІЄЮ ЗОВНІШНІХ ВПЛИВІВ

*О.А.Круть, к.т.н., НВО "Хаймек",
В.С.Білецький, д.т.н., П.В.Сергеев, к.т.н.
Донецький національний технічний університет*

Проведено комплексне дослідження впливу факторів тривалого зберігання енергетичного вугілля у мулонакопичувачах а також дальнього гідравлічного транспортування на його поверхневі фізико-хімічні характеристики. Сформульовано рекомендації щодо використання лежалого вугілля для приготування водо вугільного палива і його гідротранспорту.

Фізико-хімічні характеристики вугільної поверхні відіграють вирішальну роль у ряді технологічних процесів збагачення вугілля (флотація, селективна флокуляція, масляна агрегація), його зневоднення, гідравлічного транспортування, знепилення, приготування на основі вугілля висококонцентрованого водовугільного палива (ВВП) тощо. Відомі дослідження і аналіз поверхневих характеристик вугілля, зокрема шламів, призначеного для збагачення, і в умовах магістрального гідравлічного транспорту [1-7].

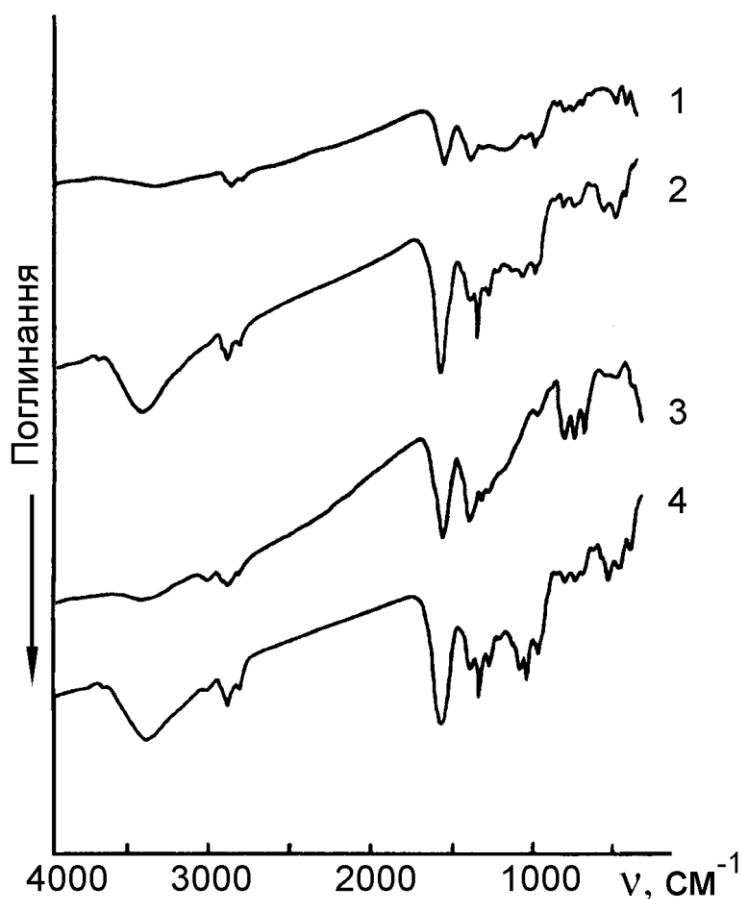


Рис.1 – ІЧ-спектри зразків вихідного вугілля:
1,3 – вугілля відповідно марок Г і ПС до зберігання;
2,4 – вугілля тих же марок після зберігання.

Мета цієї роботи – простежити за допомогою спеціальних методів молекулярної спектроскопії, мікроскопії та електрокінетики еволюцію поверхневих властивостей енергетичного вугілля, призначеного для приготування водовугільного палива. Поверхневі характеристики

вугілля вирішальним чином впливають на технологічні характеристики ВВП, зокрема реологічні та стійкість водовугільної суспензії [8-10].

З різних видів молекулярної спектроскопії для вивчення поверхневих властивостей вугілля найбільш часто сьогодні використовується ІЧ-спектроскопія, як універсальний метод, що дозволяє ідентифікувати ряд важливих функціональних груп та структурних фрагментів у невеликих кількостях досліджуваної речовини [11].

Нами методами ІЧ-спектроскопії та спеціальними мікроскопічними дослідженнями вивчена еволюція поверхневих характеристик і властивостей енергетичного вугілля Донецького басейну марок Г та ПС під час зберігання на повітрі протягом двох років (умови: 18-25°C, відносна вологість повітря 40-80%).

Для ІЧ-спектроскопії застосовувався спектрограф SPECORD, діапазон хвильових чисел 4000 - 400 cm^{-1} . вивчалася вугілля Донецького басейну безпосередньо з пласта і після двох років його зберігання на повітрі. Обраний в досліді термін зберігання вугілля дав можливість прослідкувати тенденції змін специфічних поверхневих властивостей вугільної речовини і дозволив прогнозувати деструктивні перетворення в мулонакопичувачах і шламовідстійниках вуглефабрик. Характеристики вихідного вугілля подані в таблиці 1.

Аналіз одержаних спектрограм (рис. 1) показує, що характеристичні області та піки поглинання для вугілля до і після його зберігання суттєво різняться.

Таблиця 1 – Характеристики досліджуваного вугілля

| Марка вугілля | Технічний аналіз | | | | | Елементний аналіз | | |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------|-----|-----|
| | W ^a , % | A ^d , % | S ^d , % | V ^{daf} , % | Q _s ^{daf} , % | C | H | N |
| Г | 3,0 | 6,0 | 2,3 | 35,8 | 35354 | 82,0 | 5,2 | 1,5 |
| ПС | 3,0 | 6,8 | 3,1 | 18,5 | 35993 | 88,1 | 4,9 | 1,5 |

Так, в спектрограмах вугілля марки Г з'являється слабкий пік поглинання при 3695 cm^{-1} , який пов'язують з валентними коливаннями ОН-груп [12]. На спектрограмах вугілля обох марок, - як мало- так і сильнометаморфізованого, - після дворічного зберігання з'являються піки поглинання сильної та середньої інтенсивності при 3450 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням груп ОН зв'язаних міжмолекулярним водневим зв'язком [12, 13]. Поява в структурі вугільної поверхні зв'язаних ОН-груп свідчить про виникнення гідроксилвмісних сполук. Для вугілля молодого вугілля марки Г в області 1620 - 1610 cm^{-1} , ідентифікованої валентними коливаннями С=О ...Н-О - або ароматичними С=С в присутності карбонільної групи, спостерігається посилення піків поглинання. Це вказує на утворення нових кисеньвмісних сполук на вугільній поверхні. Про це ж свідчить характерне для двох марок вугілля збільшення піків поглинання при 1380 cm^{-1} , зв'язане, імовірно, з валентними коливаннями С-О в фенолах. Для молодого вугілля марки Г в області 1100 cm^{-1} відмічається посилення піку поглинання, що, на нашу думку, може бути пов'язано зі збільшенням доли феноксиструктур [12]. Посилення інтенсивності поглинання і поява піків при 1140 cm^{-1} в спектрах вугілля ПС після зберігання імовірно пов'язане з виникненням аліфатичних та циклічних ефірів [12]. Посилення інтенсивності піків при 1090 cm^{-1} для вугілля обох марок за даними [12] свідчить про виникнення вторинних і третинних спиртів.

Отже, в процесі тривалого зберігання вугілля відбувається насичення периферійної частини макромолекули вугільної речовини кисеньвмісними сполуками. При цьому, чим вища стадія вуглефікації, тим менше ступінь окиснення органічної вугільної речовини. Це однозначно приводить до гідрофілізації вугільної поверхні і повинно благотворно вплинути на процес приготування ВВВС, так як сприяє утворенню стійких гідратних плівок на вугільній поверхні.

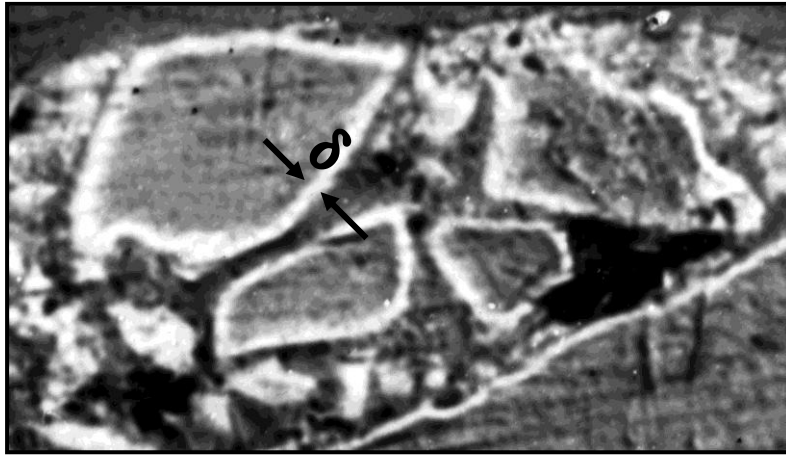


Рис.2 Окси-плівки на поверхні вугілля марки Г, яке зберігалось на повітрі 1 рік.

Ефект окиснення вугілля під час тривалого зберігання у мулонакопичувачах підтверджується і роботами В.М.Саміліна [14], який розробив і застосував метод фіксації поверхневої окси-плівки.

Нами у відбитому світлі вивчалися аншліфи донецького вугілля вказаних марок (табл. 1) на мікроскопі НЕОРНОТ-21. В.М.Саміліним раніше показано [14], що завдяки своїм відмінним оптичним властивостям окси-плівка має специфічне біле свідчення і її товщина Δ на вугільних зернах, виміряна у мкм, визначає ступінь окиснення вугільної поверхні.

За В.М.Саміліним кінетика окиснення вугілля описується рівнянням:

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

де Δ_{\max} - максимальна товщина окси-плівки в кінці зберігання; k_o - коефіцієнт швидкості окиснення, який за нашими даними [14] становить для вугілля марки Г - 0,061; ПС - 0,044; $\tau_{зб}$ - тривалість зберігання вугілля.

Нами вивчено близько 50 аншліфів зразків вугілля з мулонакопичувачів різних вуглезнавачувальних фабрик Донбасу, а також зразки вугілля, прийнятого для дослідження (табл. 1). У табл. 2 наведені експериментальні показники для досліджуваного вугілля марок Г та ПС, а на фото рис. 2 показані експериментально зафіксовані окси-плівки на вугільній поверхні.

Таблиця 2 - Зміна товщини окси-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 | 0,6-0,8 | 1,1-1,3 | 1,4-1,6 | 1,6-1,7 | 1,7-1,75 |
| ПС | 0 | 0,40 | 0,75 | 1,1 | 1,2 | 1,4 |

Аналіз одержаних даних показує їх близькість до отриманих раніше для близького за якістю донецького вугілля тих же марок [15]. У обох серіях досліджень (виконаній у цій роботі і попередній) чітко простежується збільшення товщин окси-плівки на вугільній поверхні при збільшенні тривалості зберігання вугілля. При цьому товщина і характер (монотонність) окси-плівок для зразків вугілля з мулонакопичувачів суттєво залежить від умов їх зберігання. А саме - у зразках взятих з обводнених частин мулонакопичувачів окси-плівки тонші (менша

ступінь окиснення) і несучільні. У той же час окси-плівки на вугіллі з практично осушених ділянок муленакопичувачів мають стійкий характер і товщина їх практично завжди більше, ніж у випадку обводнених ділянок. Це свідчить про різний характер окисних процесів, які протікають на поверхні вугілля під час їх тривалого зберігання в умовах промислових сховищ.

Для вугілля різних стадій вуглефікації після 60 діб зберігання на повітрі товщина окси-плівок стабілізується на рівні 1,3-1,7 мкм.

Таким чином, дані ІЧ-спектроскопії та мікроскопічного аналізу окси-плівок на вугільній поверхні вугілля, яке тривало зберігається в умовах доступу до його поверхні кисню атмосфери показує, що на поверхні протікають процеси окиснення, інтенсивність яких знижується в обводнених зонах муленакопичувачів. У периферійних ланцюгах вугільної макромолекули з'являються нові кисень-вмісні групи, які збільшують гідروفільність вугілля. Дані мікроскопічного аналізу і та ІЧ-спектроскопії добре узгоджуються між собою, а також з раніше одержаними даними.

Важливим для технології одержання і використання водовугільного палива є також вивчення еволюції характеристик вугільної поверхні в умовах дальнього гідравлічного транспорту. У циклі попередніх робіт, виконаних у Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії НАН України, Донецькому національному технічному університеті та Донецькому комплексному відділі інституту ВНИИПИГидротрубопровод (нині НВО "Хаймек") нами простежені зміни поверхневих характеристик коксівного і енергетичного вугілля в умовах далекого (сотні, тисячі кілометрів) гідравлічного транспортування, які підсумовані, зокрема в [16].

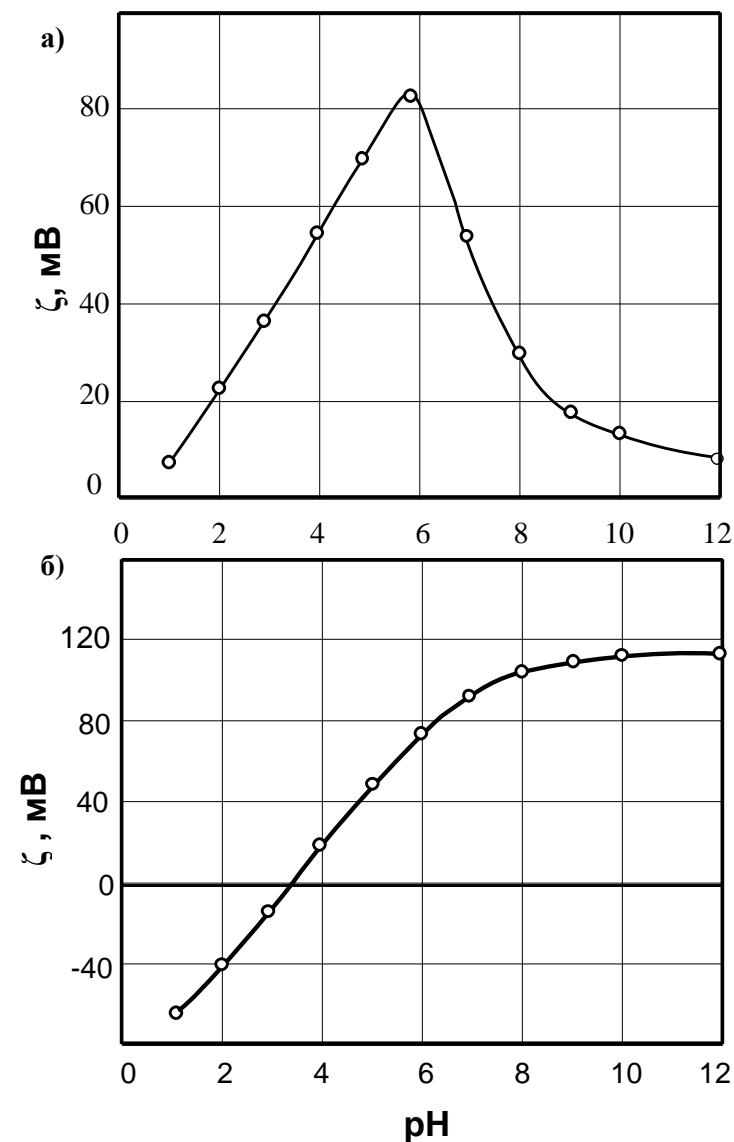


Рис.3 Залежності ζ - рН для вугілля марки Г :
 а – вихідне вугілля;
 б – після гідравлічного транспортування на відстань 500 км.

На основі цих робіт зроблено висновок, що в трубопроводі, а також на проміжних станціях магістрального трубопровода відбувається механохімічна деструкція вугільних частинок з розривом хімічних зв'язків і утворенням нових поверхонь розділу вугілля - вода [16]. При цьому найбільш вірогідний розрив в бічних ланцюгах макромолекул вугільної речовини з утворенням вільних радикалів з підвищеною реакційною здатністю, в тому числі води. Крім того, в умовах тривалого контакту з водою, очевидно, відбувається гідролітична деструкція вугілля. Спостерігаються явища переходу у водну фазу гумінових кислот. Електролітична дисоціація поверхневих функціональних груп, екстрагування, вибірка і обмінна адсорбції істотно впливають на поверхневі властивості вугілля. Механохімічна та гідролітична деструкція поверхні органічної вугільної речовини

обумовлюють йонообмінні реакції на межі "вугілля - вода", що приводить, ймовірно, до зростання електричного і дзета-потенціалу поверхні вугільних частинок. Це, в свою чергу, посилює взаємодію поверхні з водою, і в кінцевому результаті виражається в потовщенні і зміцненні гідратної плівки на вугільній поверхні. Такі основні уявлення про процеси міжфазних взаємодій, що відбуваються при далекому магістральному гідротранспорті вугілля.

Для їх підтвердження на донецькому вугіллі нами проведено вивчення еволюції електрокінетичних властивостей поверхні вугілля до і після його гідротранспорту. Об'єктом досліджень прийняте донецьке вугілля марки Г зольністю 9,5 %, крупністю 3-0 мм. Дзета-потенціал вугілля визначався методом електроосмосу при різних значеннях рН гідросуміші.

Характер одержаної нами залежності ζ - рН для вугілля після гідротранспортування (рис.3 б) суттєво відрізняється від кривої ζ - рН для вихідного вугілля (до гідротранспорту), рис.3 а. Контакт вугілля з водою в процесі гідротранспортування веде, з одного боку, до зміни характеру залежності ζ - рН, а, з іншого, - до істотного зростання абсолютних значень ζ - потенціалу майже у всьому діапазоні значень рН гідросуміші (рис. 3 б). Зростання ζ - потенціалу вугільних частинок після тривалого контакту з водою, очевидно, пов'язане з інтенсивним характером процесів окиснення, деструкції поверхні, виявлених зокрема ІЧ-спектроскопією та мікроскопічним аналізом.

Висновки

1. Як показують дані досліджень за допомогою ІЧ-спектроскопії та мікроскопії, еволюція поверхневих характеристик вугілля при його тривалому зберіганні, зокрема в умовах мулонакопичувачів (шламовідстійників) характеризується зміною гідрофобно-гідрофільного балансу в бік гідрофілізації органічної поверхні, що уможлиблює його подальше використання в якості сировини при приготуванні висококонцентрованого водо-вугільного палива.

2. Тривалий контакт вугілля з водою в умовах дальнього гідравлічного транспортування викликає значне зростання ζ - потенціалу, і, як наслідок, веде до збільшення ступеня гідратації вугільної поверхні. Це може вплинути на стан водовугільного палива (ВВП) у трубопроводі. Тому у практичній площині технологічно більш прийнятним варіантом є виготовлення і використання ВВП на одному підприємстві з униканням дальнього транспортування чи тривалого зберігання ВВП.

Список літератури

1. Изменение поверхностных свойств угля в процессе длительного пребывания в условиях, имитирующих гидротранспорт / А.Т.Елишевич, В.И.Рыбаченко, В.С.Белецкий, Н.Г.Корженевская, Л.В.Лукияненко, К.Ю.Чотий // Химия твердого топлива. - 1984. - № 1, С. 58-62.
2. Влияние давления на технологические свойства углей при дальнем магистральном гидротранспорте / А.Т.Елишевич, В.С.Белецкий, В.И.Рыбаченко, И.Л.Бербенец, Г.Н.Летяк, С.Л.Хилько // Химия твердого топлива. - 1998. - № 3. С.130-133.
3. Изменение поверхностных свойств коксующегося угля в процессе дальнего гидротранспорта методом ИК-спектроскопии / А.Т.Елишевич, В.С.Белецкий, В.И.Рыбаченко, Н.П.Гончар // Химия твердого топлива. - 1989. - № 2. С. 52-54.
4. Білецький В.С., Самилін В.М., Сергєєв П.В. Аналіз зміни характеристик вугільних шламів в умовах тривалого зберігання// Наукові праці Донецького державного технічного університету. – Вип. 27. – Донецьк: ДонДТУ, 2001. С. 23- 28.
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.

6. Принципы подбора и модификации связующих для процессов масляной агломерации угля / П.В.Сергеев, В.С.Белецкий, А.Т. Елишевич // Химия твердого топлива. - 1993, № 4. - С. 26-29.
7. Fine coal processing / Mishra Surendra K., Klimpel Richard R. – Park Ridge, N.J.: Noyes Publ., 1989 – 450 p.
8. Круть О.А., Білецький В.С., Сергеев П.В. Аналіз енергетичного стану твердої фази водовугільної суспензії з позицій теорії ДЛФО // Збагачення корисних копалин. - № 24 (65). – 2006. С. 14-19.
9. Круть О.А. Водовугільне паливо. – К.: Наукова думка, 2002. – 172 с.
10. Урьев Н.Б. Закономерности структурообразования высококонцентрированных водугольных суспензий // Исследование гидромеханики водугольных суспензий в трубопроводном транспорте: Сб. науч. тр. НПО «Гидротрубопровод». – М., 1985. – С. 8-9.
11. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. – К.: Наукова думка. – 1988. – 192 с.
12. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. - Москва: МГУ, 1968. - 293 с.
13. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. - Москва: Недра, 1972. - 320 с.
14. Самылин В.Н. Исследование изменения технологических свойств угля при его хранении. Автореф. диссерт. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. - Донецк, 1970. - 18 с.
15. Білецький В.С., Самилін В.М., Сергеев П.В. Аналіз зміни характеристик вугільних шлаків в умовах тривалого зберігання// Наукові праці Донецького державного технічного університету. – Вип. 27. – Донецьк: ДонДТУ, 2001. С. 23- 28.
16. Исследование изменений электрокинетических свойств окисленного угля в процессе его гидротранспорта / В.С.Белецкий, М.К.Борейко, П.В.Сергеев // Химия твердого топлива. - 1992, № 4. - С. 108 -111.