

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА ПРОЦЕССА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО УГЛЯ

Гаркушин Ю.К., канд. техн. наук, директор ЦОФ «Чумаковская»

Выдвинута и обоснована энергетическая гипотеза процесса обезвоживания тонкодисперсного угля.

Is put forward and the power hypothesis of process of dehydration of fine coals is proved.

Многообразие механических методов обезвоживания угля и способов их интенсификации, обусловило существование большого количества локальных теоретических разработок, решающих частные задачи. Единого подхода к явлениям обезвоживания до настоящего времени не выработано. Нами предлагается рабочая гипотеза, претендующая на системный подход к теоретическим основам процесса механического обезвоживания зернистого материала. Основопологающим условием механического влагоотделения является преобладание или равенство внешне подводимой к системе «твердое-жидкость» энергии $E_{вн}$ над энергией связи воды с твердой фазой $E_{св}$:

$$E_{вн} > E_{св}. \quad (1)$$

Энергия $E_{вн}$ в разных аппаратах и устройствах создается за счет сил тяжести, центробежных, перепада давления, инерционного воздействия, срезающих усилий воздушного потока и т.п. Математическое выражение для определения $E_{вн}$ в каждом частном случае определяется индивидуально в зависимости от характера процесса, конструктивных особенностей аппаратов и устройств, а также режимных параметров процесса. Причем $E_{вн}$ в данном случае включает только энергию, расходуемую на собственно разделение твердой и жидкой фаз. Энергия $E_{св}$ определяется наличием и характером связи «твердое-жидкость» и равна работе по разделению фаз. Она может быть в общем случае определена по известному уравнению Дюпре - Юнга [1]:

$$E_{св} = W_a = \sigma_{жг}(1 + \cos \theta_{тж}), \quad (2)$$

где W_a - работа обратимого разрыва связи «вода - твердое», отнесенная к единице площади Дж/м²; $\sigma_{жг}$ - поверхностное натяжение на границе «жидкость-газ», Н/м; $\theta_{тж}$ - краевой угол смачивания угля жидкостью.

Как следует из уравнения (2), существуют два пути снижения энергии связи влаги с твердой поверхностью - снижение $\sigma_{жсг}$ и увеличение $\theta_{тжс}$. Соответственно возможны два принципиальных пути физико-химической интенсификации влагоотделения: применение ПАВ вызывающих снижение $\sigma_{жсг}$ и введение гидрофобизирующих добавок, увеличивающих $\theta_{тжс}$.

Таким образом, энергетическая гипотеза обладает универсальностью и может быть развита путем подробного анализа правой и левой части уравнения (1). Особую трудность представляет определение энергии связи «твердое-жидкость» $E_{св}$.

По нашему мнению, наиболее реальный путь определения $E_{св}$ - разработка и анализ изотерм энергии связей в пленочной и пленочно-капиллярной влаге, которые наиболее характерны для тонкодисперсного угля.

Исходя из теории смачивающих пленок Б.В.Дерягина и др. суммарную энергию связей в пленочной влаге можно выразить через расклинивающее давление в тонких пленках и прослойках уравнением [2,3]:

$$E_{св}^{на} = - \int_{\infty}^h \Pi(h) dh, \quad (3)$$

где $\Pi(h)$ - расклинивающее давление; h - толщина пленки жидкости.

Для $\Pi(h)$ в общем случае можно записать [2]:

$$\Pi(h) = \Pi_m(h) + \Pi_e(h) + \Pi_s(h) + \Pi_c(h) + \Pi_a(h) \quad (4)$$

где $\Pi_m(h)$ - молекулярная составляющая, обусловленная силами дисперсного взаимодействия фаз; $\Pi_e(h)$ - ионно-электростатическая составляющая, связанная с перекрытием диффузных ионных слоев ДЭС пленок; $\Pi_s(h)$ - структурная составляющая вызванная перекрытием структурных слоев жидкости; $\Pi_c(h)$ - составляющая обусловленная стерическим взаимодействием адсорбционных слоев ПАВ или полимеров; $\Pi_a(h)$ - адсорбционная составляющая, связанная с перекрытием адсорбционных слоев нейтральных молекул в неионных растворах.

Запишем выражения для составляющих $\Pi(h)$ [1]:

$$\Pi_m(h) = - \frac{A_0}{6\pi h^3} = -K_m \cdot \frac{1}{h^3}, \quad (5)$$

где A_0 - константа Гамакера.

Для $P_e(h)$ в случае больших потенциалов поверхностей ($\Psi_0 > 100$ мВ) можно записать [1]:

$$P_e(h) = 64 \cdot c_0 RT \cdot e^{-\chi h} = K_{e1} \cdot e^{-\chi h}, \quad (6)$$

где c_0 – концентрация противоионов ДЭС; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; χ – обратный дебаевский радиус, $\chi = 1/\lambda$, где λ – протяженность диффузного слоя ДЭС.

В случае малых потенциалов поверхностей имеем:

$$P_e(h) = 2\varepsilon_a \chi^2 \varphi_\delta^2 \cdot e^{-\chi h} = K_{e2} \cdot e^{-\chi h}, \quad (7)$$

где ε_a – абсолютная диэлектрическая проницаемость воды; φ_δ – потенциал диффузной части ДЭС.

Энергия ионно-электростатической составляющей берется со знаком «+» в случае разного знака заряда поверхности твердой подложки и поверхности «пленка-газ», и со знаком «-» - в случае одноименного заряда. Это поясняется тем, что притяжение между подложкой и поверхностью «пленка-газ» увеличивает E_{cv}^{nl} и, наоборот, их отталкивание уменьшает эту энергию.

По данным [2] составляющая $P_s(h)$ равна:

$$P_s(h) = -K_s \cdot \exp(-h/l_s), \quad (8)$$

где K_{sv} – константа, зависящая от степени упорядоченности молекул воды в слое; l_s – корреляционная длина.

Согласно [2] для P_c можно использовать уравнение:

$$P_c(h) = -K_c \cdot \exp(-h/l_c) \quad (9)$$

Что касается $P_a(h)$, то в реальных водо-угольных системах ею можно пренебречь в связи с преимущественно ионным характером как самой воды, так и применяемых ПАВ.

Подставляя в уравнение (3) выражения (5), (6), (8) и (9) для случая поверхностей с большим потенциалом имеем:

$$E_{cv}^{nl} = -K_m \int_{\infty}^{h_0} \frac{1}{h^3} \cdot dh + K_{e1} \int_{\infty}^{h_0} e^{-\chi h} \cdot dh - K_s \int_{\infty}^{h_0} e^{(-h/l_s)} \cdot dh - K_c \int_{\infty}^{h_0} e^{(-h/l_c)} \cdot dh \quad (10)$$

где h_0 – толщина водной пленки в равновесном состоянии.

Для случая поверхностей с малым потенциалом получим выражение:

$$E_{св}^{nl} = -K_m \int_{\infty}^{h_0} \frac{1}{h^3} \cdot dh + K_{e2} \int_{\infty}^{h_0} e^{-\chi h} \cdot dh - \\ - K_s \int_{\infty}^{h_0} e^{(-h/l_s)} \cdot dh - K_c \int_{\infty}^{h_0} e^{(-h/l_c)} \cdot dh \quad (11)$$

После интегрирования выражений (10) и (11) имеем:

$$E_{св}^{nl} = K_m \cdot \frac{1}{2h_0^2} \pm K_{e1} \cdot \frac{e^{-\chi h}}{\chi} + K_s l_s e^{-h_0/l_s} \pm K_c l_c e^{-h_0/l_c} \quad (12)$$

$$E_{св}^{nl} = K_m \cdot \frac{1}{2h_0^2} \pm K_{e2} \cdot \frac{e^{-\chi h_0}}{\chi} + K_s l_s e^{-h_0/l_s} \pm K_c l_c e^{-h_0/l_c} \quad (13)$$

Уравнения (12) и (13) являются математическим описанием (моделью) изотерм энергии связи «подложка - тонкая пленка». Они могут быть использованы для определения $E_{св}$ пленочной воды на угольных зернах.

Энергию связей в пленочно-капиллярной влаге можно определить из следующего выражения:

$$E_{св}^{nl-\kappa} = E_{св}^{nl} + E_{кв} + E_{\sigma} + E_{пз}, \quad (14)$$

где $E_{кв}$ – энергия капиллярного вакуума; E_{σ} – поверхностная энергия на границе “жидкость – газ”; $E_{пз}$ – энергия связей в промежуточной зоне.

Согласно уравнения Фрумкина – Дерягина [2] баланс энергий связей в пленочно-капиллярной влаге имеет следующий вид:

$$\sigma_{жг} \cdot \cos \Theta_0 = \sigma_{жг} + P_0 \cdot h_0 + \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh, \quad (15)$$

где: Θ_0 – равновесный краевой угол на границе “тонкая пленка – мениск”; P_0 – капиллярное давление (вакуум); $\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение на границе “жидкость – газ”.

Сопоставляя уравнения (14) и (15) можно записать:

$$E_{св}^{nl-\kappa} = \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh + P_0 \cdot h_0 + \sigma_{жг} + \sigma_{жг} \cdot \cos \Theta_0 \quad (16)$$

Проведем преобразования уравнения (16) учитывая, что $P_0 = 2\sigma_{жг}/R_0$, где R_0 – радиус капилляра [4]:

$$E_{св}^{nl-\kappa} = \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh + \frac{2\sigma_{жг} \cdot h_0}{R_0} + \sigma_{жг} (1 + \cos \Theta_0) \quad (17)$$

Последнее слагаемое этого выражения является исходя из известного уравнения Дюпре – Юнга энергией адгезии капиллярной влаги к пленочной, $E_{ад}^{пл-к}$:

$$E_{ад}^{пл-к} = \sigma_{жсг} (1 + \cos \Theta_0)$$

Уравнение (17) по существу является математическим описанием (моделью) изотерм удельной энергии связей в пленочно-капиллярной влаге на угольной поверхности. Однако, в связи с тем, что составляющие уравнения (17) действуют на различных площадях в расчетах целесообразно использовать уравнение не удельной, а суммарной энергии связей, которое имеет вид:

$$E_{сум}^{пл-к} = \sum_{i=1}^N E_i^{пл-к} \cdot S_i = S_{пл} \cdot \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh + S_{кв} \cdot \left(\frac{2 \cdot \sigma_{жсг} \cdot h_0}{R_0} \right) + S_{кв} \cdot \sigma_{жсг} \cdot (1 + \cos \Theta_0) \quad (18)$$

где $S_{пл} = S_{угля}$ - суммарная поверхность пленочной влаги в обезвоживаемом материале; $S_{кв}$ - суммарная поверхность контакта капиллярной влаги и пленочной.

После преобразований для $E_{сум}^{пл-к}$ имеем:

$$E_{сум}^{пл-к} = S_{пл} \cdot \int_{h_0}^{\infty} \Pi(h) dh + \frac{4 \cdot V_{кв} \cdot \sigma_{жсг} \cdot h_0}{\pi \cdot R_0^2} + \frac{2 \cdot V_{кв}}{\pi \cdot R_0} \cdot \sigma_{жсг} \cdot (1 + \cos \Theta_0) \quad (19)$$

Полученные уравнения для изотерм удельной энергии связей в пленочной и пленочно-капиллярной влаге на угле - соответственно уравнения (12), (13) и (19) - носят общий характер и могут быть использованы для оценки энергии связи «твердое-жидкость» $E_{св}$ в уравнении (1). При определении $E_{вн}$ известными методами это позволяет использовать энергетический подход для решения задачи интенсификации обезвоживания тонкодисперсных углей.

Список источников

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). Москва: Химия, - 1982. - 400 с.
2. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчеренко Ф.Д. Вода в дисперсных системах. - Москва: Химия, 1989. - 288 с.
3. Духин С.С., Рулев Н.Н., Димитров Д.С. Коагуляция и динамика тонких пленок. - К.: Наукова думка, 1986. - 226 с.
4. Бейлин М.И. Теоретические основы процессов обезвоживания углей. - М.: Недра. - 1969. - 240 с.