

**В.П. ФРАНЧУК**, докт. техн. наук; **Е.Ю. СВЕТКИНА**, канд. хим. наук;  
**А.В. АНЦИФЕРОВ**, канд. техн. наук,  
Национальный горный университет, Днепропетровск;  
**А.И. ЕГУРНОВ**, канд. техн. наук, ЗАО «АНА-ТЕМС», Днепропетровск

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ КАРТИНА ПОДГОТОВКИ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ПРИ ВИБРОУДАРНОЙ ОБРАБОТКЕ МАТЕРИАЛА**

Пропонується спосіб поліпшення властивостей водовугільного палива шляхом його активації віброударним вантаженням у вертикальному вібраційному млині. Унаслідок такого характеру дії на оброблюваний матеріал, здійснюється не тільки поверхнева, але й глибинна активація твердого, а також активація рідкої фази палива. Наводяться дані експериментальних досліджень і їх аналіз.

The method of improvement of properties of watercoal fuel is offered by his activating a vibroshock loading in a vertical oscillation mill. Because of such character of affecting the processed material, not only superficial but also deep activating is carried out hard, and also activating of liquid phase of fuel. Cited data and their analysis experimental researches.

В связи с неутешительными прогнозами относительно запасов жидкого топлива на доступных человечеству глубинах земной коры все более остро стоит вопрос поиска альтернативного топлива. Поднимается вопрос использования биотоплива, но оно истощает плодородные земли, так необходимые для обеспечения продуктами питания человечества. В то же время запасы угля, которые оцениваются при современном потреблении на 400 – 500 лет, могут стать источником энергообеспечения, в том числе и жидким топливом.

При получении водоугольных суспензий (ВУС) в качестве дисперсионной среды используется вода. В упрощенном варианте процесс получения водоугольного топлива состоит из этапов тонкого измельчения угля и смешения его с водой либо мокрый помол суспензии в барабанных мельницах. На определенном этапе добавляют вещества, препятствующие расслоению суспензии и осаждению твердых частиц в процессе транспортирования и хранения на месте потребления. Такой способ приготовления ВУС не всегда приводит к получению качественной горючей смеси. В этом плане перспективным является совершенствование методов подготовки водоугольного топлива и повышение его качества за счет придания ему ряда положительных

свойств. Рассмотрение одного из таких методов и оценка перспектив его применения есть цель данной работы.

Исследования показывают, что характеристики водоугольного топлива могут быть значительно улучшены, если перед сжиганием провести его активацию виброударной обработкой [1]. Для этого можно использовать вертикальную вибрационную мельницу, реализующую данный вид нагружения материала в помольной камере [2].

Вертикальная вибрационная мельница (рисунок) представляет собой два цилиндрических многокамерных помольных блока 1 и 2, установленных вертикально на раме 3 с помощью упругих амортизаторов 4 и связанные между собой жестким двухвальным эксцентриковым вибровозбудителем 5. Вращение каждого вала осуществляется от двух электродвигателей 6 через лепестковые муфты 7. Рама 3 опирается на основание через виброизоляторы 8.

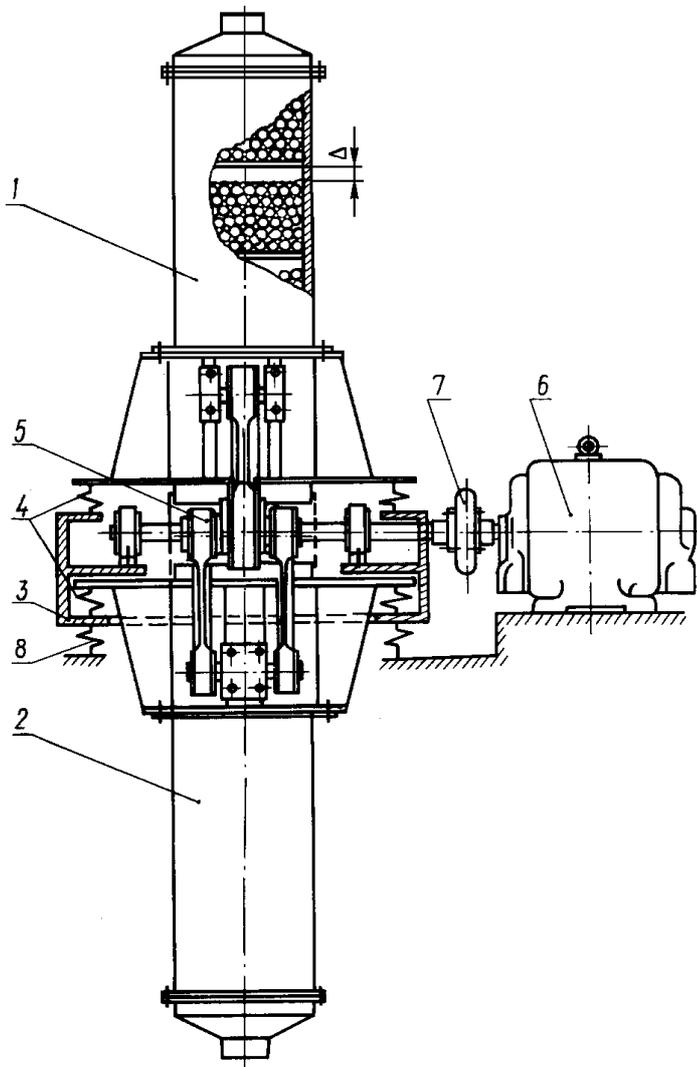


Рисунок – Вертикальная вибрационная мельница непрерывного действия

Такая конструктивная схема обеспечивает противофазное движение помольных камер, что приводит к их динамической уравновешенности и уменьшает нагрузку на фундамент.

Помольные камеры состоят из ряда секций, разделенных перфорированными перегородками и заполненных мелющими телами до уровня, определяемого зазором  $\Delta$  между верхним слоем шаров и перегородкой в статическом положении. При определенном согласовании величины  $\Delta$  с амплитудой и частотой колебаний камеры реализуется виброударный режим работы [3, 4].

В промышленных условиях такую мельницу непрерывного действия целесообразно устанавливать непосредственно пе-

ред устройством, подающим суспензию в форсунку. Загрузка исходного материала осуществляется в верхней части мельницы. По мере перемещения сквозь слои мелющих тел, материал подвергается высокочастотному ударному нагружению и температурному воздействию в локальной зоне деформирования. Вследствие такого характера воздействия на обрабатываемый материал, осуществляется не только поверхностная, но и глубинная активация твердого, а также активация жидкой фазы топлива.

В результате происходит образование структурных дефектов, которые оказываются центрами локализации для свободного электрона или свободной дырки решетки. Захват свободного носителя заряда таким центром локализации приводит к изменению характера связи между адсорбированной частицей и решеткой адсорбента. В связи с этим при виброударном нагружении возникает особая форма хемосорбции. Эта форма, при которой свободный носитель заряда кристаллической решетки локализован у адсорбированной частицы и, благодаря этому, участвует в поддержании связи этой частицы с решеткой, получила название «прочной». При этом возможно одновременное существование как «прочной» акцепторной, так и «прочной» донорной форм.

При «прочной» хемосорбции электроны молекул жидкой фазы могут вступать во взаимодействие с электронами атомов твердого тела. В результате молекулы кислорода закрепляются на углеродной поверхности и образуются адсорбционный слой. В данном случае действуют химические силы, но это не значит, что уже образовалось обычное химическое соединение: для его образования требуется разрушить связи между атомами адсорбента.

Этому способствует и "температурный эффект", который возникает при виброударном взаимодействии мелющих тел между собой и с обрабатываемым материалом. Как показывают исследования [5], в зоне контакта мелющих тел развивается температура 600 – 800 °С, которая действует наносекунды, не влияет на общий температурный баланс системы, но приводит к физическим и химическим превращениям материала в объеме зоны деформирования. Это способствует образованию промежуточных углерод-кислородных соединений, связанных с процессом химической адсорбции. Такое поведение можно объяснить «мозаичным» характером активированной поверхности угля после виброударного воздействия. Этот «мозаичный» характер заключается в том, что на активированной поверхности чередуются гидрофильные и гидрофобные углеводородные фрагменты.

Интересен тот факт, что неорганические примеси углей (золы) также

подвергаются активации с изменением физико-химических свойств, что приводит к каталитическому эффекту, как для процесса образования структурированных дисперсий, так и процесса горения жидкого топлива. Анализ экспериментальных данных адсорбции некоторых неорганических электролитов (в частности сульфата алюминия, концентрация которого равна 1,0 %) от времени виброударного нагружения показывает, что происходит изменение в его адсорбционной способности.

Образование «активного» кислорода на угольной поверхности в виде карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп приводит к увеличению отрицательного заряда на активированном материале. В связи с этим происходит усиление электростатического взаимодействия между катионом алюминия и «активным» кислородом угольной поверхности, и как результат возрастание адсорбции. Адсорбция сульфата алюминия на активированной поверхности угля приводит к снижению электростатического потенциала. В зависимости от времени виброударного нагружения происходит уменьшение величины  $\xi$ -потенциала активированных углей и снижение отрицательного заряда угольной поверхности (табл. 1).

Таблица 1

Значения электростатического потенциала  $\Delta\xi_{\max}$  от времени виброударного воздействия

Время нагружения, мин	0	10	20	30	40	50	60
$\Delta\xi_{\max}$ , мВ	-32,40	-20,10	-11,20	-5,09	0	2,45	6,35

Таким образом, результаты экспериментальных данных показывают, что виброударное нагружение приводит к сжатию двойного электрического слоя, т.е. переходом катионов из диффузионного слоя в адсорбционный слой.

Вода является основой ВУС, поэтому важно выяснить влияние виброударного нагружения на особенности связи воды с поверхностью твердой фазы – углем. Одним из основных факторов стабилизации дисперсных систем является образование на поверхности частиц двойного электрического слоя. Регулирование электрокинетическим потенциалом частиц дисперсной фазы за счет различных режимов виброударного нагружения при подготовке угля и в процессе приготовления ВУС позволяет повысить устойчивость и улучшить реологические характеристики конечного продукта. Эффективность виброударного воздействия на свойства поверхности твердой фазы ВУС определяется характеристиками угля (зольность, состав минеральной

части, степень окисления поверхности, стадия метаморфизма) и условиями получения системы (температура, состав воды и др.) [6 – 9].

Было исследовано влияние различных режимов виброударного нагружения на электрокинетический потенциал поверхности частиц твердой фазы ВУС и показана взаимосвязь электрокинетических параметров поверхности с реологическими характеристиками и седиментационной устойчивостью системы. Объектом исследования был выбран уголь марки «Г» со следующими характеристиками: влажность 7 %, зольность 10,4 %, элементный состав (масс. %)  $C - 68,6$ ;  $H - 4,9$ ;  $N - 1,5$ ;  $S - 0,25$ ;  $O - 14$ . Также изучали влияние режимов измельчения на электроповерхностные свойства аргиллита, которым представлена минеральная составляющая угля.

При виброударном нагружении электрокинетический потенциал дисперсии определяли по методике, предложенной в [10]. Наблюдение проводили за частицами и микроагрегатами, имеющими приблизительно сферическую форму и размеры порядка 2 – 5 мкм. Так как в полученных данных наблюдался разброс в скорости движения различных частиц, то каждое значение определялось как среднее из 30 измерений.

Введение экспериментальных образцов, активированных методом виброударного нагружения, в ВУС приводит к изменению поверхностного заряда частиц дисперсной фазы как за счет активации, так и за счет агрегации или повышенной адсорбционной способности активированных частиц. В таких случаях разделение различных вкладов  $\xi$ -потенциала необходимо проводить исходя из гранулометрического состава и потенциометрических характеристик исследуемых суспензий (табл. 2). Анализ данных показывает, что виброударное воздействие используемых режимов измельчения на уголь и аргиллит различно. Электрокинетический потенциал аргиллита увеличивается с изменением режимов измельчения. Это обусловлено спецификой диспергирования аргиллита при различных режимах виброударного нагружения.

Из табл. 2 также видно, что величина электрокинетического потенциала при измельчении аргиллита изменяется практически одинаково при различных режимах нагружения, однако, при увеличении пути измельчения ( $L = 2$  м – общая высота помольной камеры при измельчении на проход)  $\xi$ -потенциал значительно возрастает, что при увеличении времени измельчения (периодический режим) не наблюдается. Это обусловлено образованием координационно положительного кремния при непрерывном режиме, молекулы которого легче проникают в межчастичное пространство агрегатов аргиллита и созда-

ют расклинивающее давление, приводящее к росту удельной поверхности дисперсной фазы. Таким образом, процесс измельчения – это сложный физико-химический процесс увеличения потенциальной энергии вещества и повышения его химической активности. Уменьшение удельной поверхностной энергии минерала тем больше, чем больше сила поверхностного натяжения.

Таблица 2

Влияние виброударного воздействия на уголь и аргиллит

Режим измельчения	Массовая концентрация твердого в ВУС, %	Технологический зазор $\Delta$ , м	Скорость соударения $V_{\text{сoud}}$ , м/с	Скорость прироста $\Delta S/t$ , $\text{м}^2/(\text{г}\cdot\text{с})$	Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$ , Н/м	Структурная вязкость, Па·с	Динамическое напряжение сдвига, Па
Сухое	53	0,025	0,812	$3,5 \cdot 10^{-2}$	249,3	2,71	9
Мокрое	53	0,010	0,555	$2,8 \cdot 10^{-2}$	189,8	2,62	9
Мокрое	55	0,015	0,654	$3,1 \cdot 10^{-2}$	126,7	2,40	11
Мокрое	60	0,020	0,738	$5,2 \cdot 10^{-2}$	80,4	2,13	15
Мокрое	61	0,025	0,812	$8,9 \cdot 10^{-2}$	72,9	1,92	18
Мокрое	60	0,030	0,879	$8,7 \cdot 10^{-2}$	76,9	2,05	15

Корреляцию режимов измельчения с коэффициентом поверхностного натяжения проводили при изготовлении ВУС мокрым способом.

Из табл. 2 видно, что чем меньше  $\sigma$ , тем выше скорость прироста удельной поверхности и динамическое напряжение сдвига. В отличие от аргиллита,  $\xi$ -потенциал частиц угля в непрерывном и периодическом режимах измельчения падает, причем действие непрерывного виброударного режима проявляется сильнее. Это обусловлено тем, что при виброударной активации происходит смещение плоскости скольжения вглубь раствора. Также происходит снижение степени диссоциации кислых групп поверхности частиц угля.

Итак, при виброударном нагружении происходит стабилизация водоугольных суспензий со специфической адсорбцией, связанной с изменением функциональных групп в активируемом образце, а также с наличием двойных электрических слоев у поверхности частиц.

Водоугольные суспензии обладают рядом преимуществ: они не подвержены процессам окисления при хранении, хорошо перекачиваются по трубам, распыляются через форсунки, горят ровным и стабильным пламенем. Низкая пожаро- и взрывоопасность. Но они обладают и рядом серьезных не-

достатков: плохая морозоустойчивость, снижение удельной теплоты сгорания и высокая температура горения в центре факела. Виброударная активация угля за счет изменения структуры и механизма горения приводит к понижению температуры замерзания при неизменной температуре горения в центре факела, а также к увеличению удельной теплоты сгорания (табл. 3) [11].

Таблица 3

Влияние виброударной активации на свойства ВУС

Время виброударной активации, мин	0	10	20	40	60
Температура замерзания ВУС, °С	-8,5	-10,9	-16,5	-20,0	-21,9
Температура горения в центре факела, °С	1250	1260	1250	1265	1255
Удельная теплота сгорания, МДж/кг	16,72	20,1	23,7	26,3	29,1

**Выводы.** Активация водоугольных суспензий способом виброударного нагружения является перспективным и эффективным методом. Его преимущества: чистота процесса, увеличение скорости образования коагуляционных центров, низкие энергозатраты благодаря действию эффекта гидравлического расклинивания, однородность при вибросмешении, снижение температуры воспламенения и повышение теплотворной способности водоугольного топлива.

**Список литературы:** 1. *Анциферов А.В.* Влияние виброударной активации на селективную флокуляцию углей / *А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук* // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2005. – Вип. 22(63). – С. 75 – 81. 2. *Франчук В.П.* Конструкция и динамический расчет вибрационных мельниц / *В.П. Франчук* // Техника и технология обогащения руд. – М: Недра, 1995. – С. 143 – 160. 3. *Анциферов А.В.* Симметричная двухмассная модель помольной камеры МВВ / *Анциферов А.В.* // Вибрации в технике и технологиях. – 1998. – № 4 (8). – С. 55 – 57. 4. *Анциферов А.В.* Экспериментальное исследование поведения многомассной системы внутри камеры с вертикальным направлением вибрации / *А.В. Анциферов* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2006. – № 30. – С. 42 – 49. 5. *Франчук В.П.* Определение температуры в зоне нагружения при виброударном измельчении: Материалы конференции. [Теория и практика процессов измельчения и разделения]. – Ч.1. – ОГМА, Одесса, 1995. – С. 15 – 23. 6. *Урьев Н.Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы / *Н.Б. Урьев.* – М.: Химия, 1980. – 360 с. 7. *Урьев Н.Б.* Закономерности структурообразования высококонцентрированных водоугольных суспензий / *Н.Б. Урьев* // Исследование гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте. – М.: ВНИИПИ гидротрубопровод. – 1985. – С. 8 – 27. 8. *Баран А.А.* Полимерсодержащие дисперсные системы / *А.А. Баран.* – К.: Наукова думка, 1986. – 204 с. 9. *Аринов Э.А.* Управление структурообразованием минеральных дисперсий с применением водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ / *Э.А. Аринов, Ф.Л. Глеккель, С.С. Хамраев* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, № 2. – С. 75 – 81. 10. *Акимова Н.А.* Установка для определения электрофоретической подвижности взвесей / *Н.А. Акимова, Р.А. Карвацкая, В.И. Рябошапка* // Коллоидный журнал. – 1973. – Т. 25, № 6. – С. 1139 – 1140. 11. *Борзов А.И.* К технологии приготовления ВТУС из бородинского термоугля / *А.И. Борзов, С.П. Детков, Н.В. Гончаров* // Уголь. – 2004. – № 2. – С. 56 – 59.