

УДК 536.3, 519.6

**В.С. БІЛЕЦЬКИЙ**, д-р техн. наук

(Україна, Полтава, Державний ВНЗ "Полтавський національний технічний університет ім. Юрія Кондратюка"),

**Л.Ж. ГОРОБЕЦЬ**, д-р техн. наук

(Україна, Дніпропетровськ, Державний ВНЗ "Національний гірничий університет")

### **СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ МЕХАНОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ У ВУГІЛЬНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ**

*Постановка проблеми і стан її вивчення.* Механічні методи активації поверхні твердих тіл при переробці природної і техногенної сировини добре відомі, вивчаються і успішно застосовуються вже практично понад століття. Від часу свого відкриття і опису у 1885-1887 рр. професором Ризького політехнічного училища Вільгельмом Оствальдом, доробку родоначальників механохімії – американського хіміка Метью Керрі-Лі, англійського фізика Майкла Фарадея, перших робіт у цій царині харківського науковця Флавіана Флавицького на початку ХХ ст. механохімічні реакції – хімічне перетворення речовини, ініційоване або прискорене механічним діянням – знайшло своє застосування для багатьох десятків матеріалів в різних галузях промисловості [1-4].

Рішення проблеми прогнозування і використання ефектів механоактивації вимагає знання особливостей протікання процесів, що відбуваються в навантаженому тілі, а також пошуку критеріїв, які задають перед-руйновану структуру і рівень накопичення пружної енергії до моменту розпаду твердого тіла на фрагменти.

Ефекти зростання хімічної активності речовини під впливом навантаження відображені в роботах Г.Є. Аввакумова, В.В. Болдирєва, П.А.Бутягіна [2, 4]. Теоретичні аспекти подрібнення з позицій фізики поверхневих явищ та фізичної хімії отримали глибокий розвиток у працях Г.С. Ходакова. У фізиці міцності поверхню твердого тіла характеризують як особливий стан речовини, і з цим твердженням узгоджуються уявлення про будову речовини, що розвиваються у сучасної хімії. Згідно основної теорії будови і синтезу речовин методом молекулярного нашарування по розробках Б.В. Алесковського і В.Г. Корсакова набір функціональних груп, що утворюють поверхню, задає хімічну будову, молекулярну масу і енергетичний стан речовини [5, 6].

Оскільки ювенільна (від латинського *juvenilis* – "юний") поверхня подрібненого матеріалу містить активні функціональні групи атомів, прогнозну оцінку потенційної здатності до механоактивації природно проводити за величиною параметра дисперсності, тобто приростом  $\Delta S/V$  питомої поверхні диспергированого продукту. До числа факторів, що визначають параметр дисперсності, слід віднести, з одного боку, природні властивості речовини (теоретична величина  $\gamma$  поверхневої енергії, к.к.д. диспергування  $\eta_d$ ), з іншого боку – щільність енергії  $W_v$ , переданої матеріалу в різних режимах подрібнення [7].

Ефекти механоактивації визначаються енергетичними параметрами щільності енергії  $W_V$  і  $W_{\Delta V}$  стадії диспергування, що завершує процес руйнування і формує тонкодисперсні активовані фрагменти і окремі частинки середовища, яке руйнується. Відмінності цих параметрів полягають у наступному.  $W_V = \sigma_0 \epsilon_0 / 2$  – це енергія, передана тілу в процесі навантаження, яка припадає на одиницю його об'єму, а  $W_{\Delta V} = W_V / \epsilon_D$  – локальна щільність енергії на одиницю об'єму вогнища руйнування ( $\epsilon_D$  – відносна деформація при руйнуванні). Величина  $W_{\Delta V}$  характеризує критичний рівень (енергетичний поріг) акта диспергування, при досягненні якого спрацьовує механізм вивільнення акумульованої енергії [8, 9].

Сьогодні увага дослідників, зокрема, зосереджена на дослідженні явища механохімічної активації вугілля (МхАВ), як зміни його фізико-хімічних властивостей в процесі тонкого подрібнення. Цей напрямок науки про вугілля є величезно актуальним і розвивається з метою раціонального застосування ефектів механохімії у вугільних технологіях [10].

*Мета цієї роботи* – розвиток досліджень у галузі механохімічної активації вугілля, аналіз можливих засобів оцінки і посилення ефектів механоактивації, простеження на прикладах впливу енергетичних режимів подрібнення на ефекти механоактивації і процеси обробки диспергованої речовини вугілля.

Завдання статті:

– експериментальне вивчення характеру механоактиваційних ефектів у вугільній речовині методами ЕПР (електронний парамагнітний резонанс) та рентгеноструктурного аналізу; зокрема, при подрібненні вугільно-реагентних сумішей;

- кількісна оцінка механоактиваційних ефектів у вугільній речовині;
- аналіз можливих засобів механоактивації вугілля.

*Виклад основного матеріалу.* Динамічна перебудова речовини в процесі подрібнення супроводжується утворенням дефектів кристалічної ґратки, електромагнітним і акустичним випромінюванням, емісією електронів, атомів, частинок, що призводить до інтенсифікації незворотних перетворень в матеріалі, таких як пластична деформація, утворення і розвиток дислокацій, тріщин, фазові перетворення і хімічні реакції.

Механохімічна активація вугілля (МхАВ) викликає зміну ближнього порядку атомів вуглецю в структурі вугілля, збільшення дисперсії віддалей між атомами вуглецю і виникнення деформованих зв'язків. Як результат розриву хімічних зв'язків виникають вільні радикали. Порушуються вуглець-вуглецеві та вуглець-кисневі зв'язки, виникають нові атомні утворення. Протікає переалкілювання конденсованих ароматичних ядер і утворення летких речовин та розчинних продуктів. МхАВ в присутності каталізатора змінює напрямок механохімічних перетворень для бурого вугілля в бік механодеструктивного гідрування. МхАВ в середовищі розчинника – донора водню, активізує його донорську здатність. Присутність каталізатора при цьому прискорює механоак-

## **Підготовчі процеси збагачення**

тивізаційний процес передачі водню від розчинника до вугілля. Зі свіжоутвореної поверхні вугілля відбувається емісія високоенергетичних електронів, що може бути однією з причин газового розряду та ін. фізичних явищ. При МхАВ спостерігається інтенсивна аморфізація вугілля. Відбувається зміна молекулярно-масового розподілу фракцій в бік збільшення низькомолекулярних. Підвищується розчинність вугілля в органічних та неорганічних розчинниках (як наслідок зменшення молекулярних мас органічної речовини вугілля і появи нових функційних груп). Збільшується вихід гумінових кислот з бурого вугілля. Підвищується вихід розчинних продуктів при диспергуванні вугілля в середовищі розчинника [11-18].

*1. Дослідження методом ЕПР характеру механоактивізаційних ефектів у вугільній речовині при подрібненні вугільно-реагентних сумішей.*

Дослідження проводилося в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії НАНУ. Вихідне вугілля – марки "Д" Новомосковського родовища, Західний Донбас. Реагент – мазут М 100. Встановлено, що при підготовці компонентів до масляної агломерації, а саме: при подрібненні омазученої вугільної маси до крупності 100-0 мкм – спостерігається зменшення концентрації парамагнітних центрів (ПМЦ) на 40%. Суттєві зміни спостерігаються в ЕПР-спектрі агломерату "вугілля Д – мазут М100" (рис. 1).

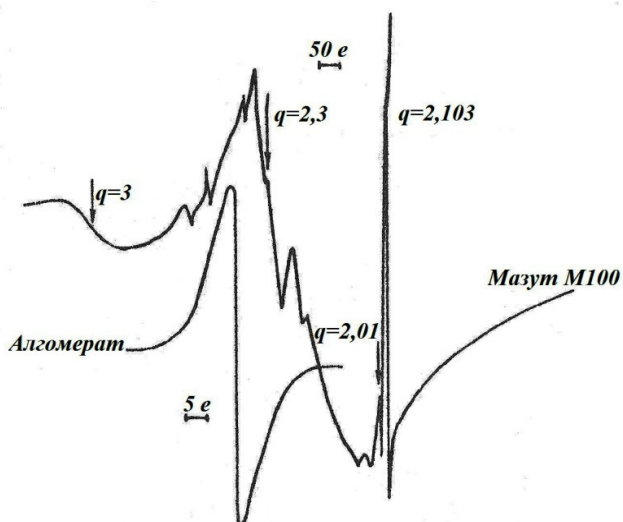


Рис. 1. ЕПР-спектри мазуту та вуглемасляного агломерату, одержаного на основі подрібненого до 0-100 мкм (зовнішня питома поверхня 3200 см<sup>2</sup>/г) вугілля марки "Д" Новомосковського родовища, Західний Донбас

Якщо ЕПР-спектр вихідного мазуту багатий рядом характеристичних ліній, то на спектрі вуглемазутного агломерату ( $Q_m=30$  мас.%) вони відсутні. Аналіз літературних даних дозволив віднести характеристичні піки ЕПР-спектру мазуту таким чином: 1-й сигнал з g-фактором рівним 2,0031 та  $\Delta H=4,6e$

до систем з  $\pi$ -полісполученням [19]. 2-й сигнал с  $g \approx 4$ ,  $\Delta H \approx 320e$  – до залізозміщаючих парамагнітних структур, тоді як 3-й сигнал з  $g \approx 2,017$  та  $\Delta H \approx 12e$  згідно [20] можна пов'язати з радикалами типу R-O-O або R-S-S. Концентрація ПМЦ в агломератах знижується по відношенню до вугілля в 70-90 разів – з  $8,9 \cdot 10^{17}$  спін/г до  $(0,14-0,48) \cdot 10^{17}$  спін/г. Все це, очевидно, свідчить про активну взаємодію вугілля і мазуту в зоні свіжоутвореної вугільної поверхні, яка приводить до компенсації хімічно активних вільних радикалів [21].

2. Рентгеноструктурний аналіз характеру механоактивізаційних ефектів у вугільній речовині при подрібненні вугільно-реагентних сумішей. Зміни в структурній організації органічних інгредієнт вугільно-масляних агрегатів виявлені В. Білецьким та Т. Шендрик за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Дослідження виконано на дифрактометрі ДРОН-УМ-1. Агрегатоутворюючі компоненти:

1 – вугілля марки "Д" Новомосковського родовища Західного Донбасу ( $W^a=21,4\%$ ;  $A^d_6=9,9\%$ ;  $C^{daf}=72,8\%$ ;  $H^{daf}=5,0$ ;  $V^{daf}=42,8$ , із вмістом  $Na_2O$  в золі 11,6%);

2 – зв'язуючи – мазут М100,  $Q_m=29$  мас. %.

Розділення піків на дифрактограмах проведено по принципу Ердміна-Полока [22], а інтерпретація згідно [23] (рис. 2., табл. 2.).

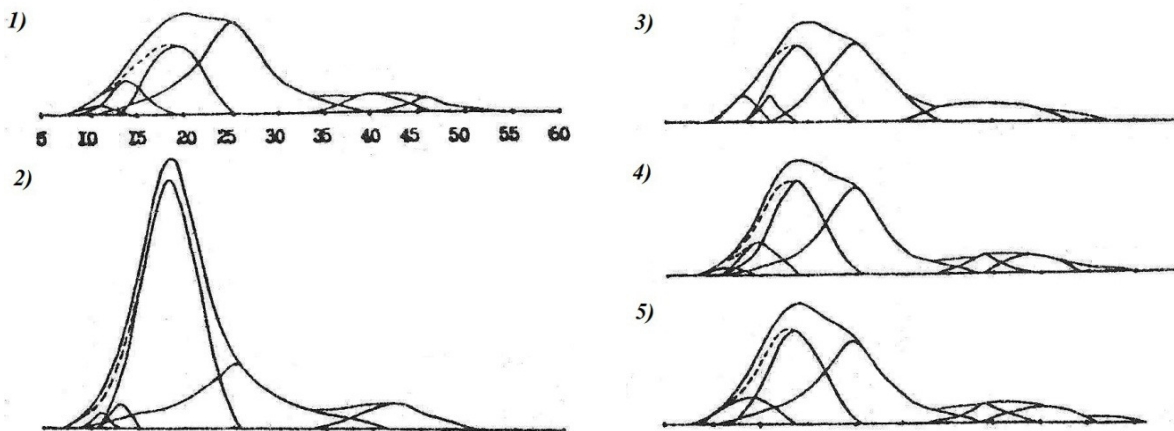


Рис. 2. Дифрактограми рентгеноструктурного аналізу:

1 – вихідне вугілля 0-100 мкм (зовнішня питома поверхня  $3200 \text{ см}^2/\text{г}$

марки "Д" Новомосковського родовища; 2 – мазут М100;

3 – подрібнена вугільно-мазутна суміш (мазуту 5 мас% від сухої маси вугілля);

4 і 5 – вугільно-мазутний агломерат (гранулят) зі вмістом мазуту відповідно 23 і 29 мас. %

Як видно з рис. 2, основний максимум дифракції рентгенівських променів для вихідного вугілля, мазуту, їх суміші та агрегатів складається з двох піків: – максимум 002 (кут дифракції  $20-25^\circ$ ), обумовлений відбиттям від графіто-

## Підготовчі процеси збагачення

подібних сіток ароматичного характеру складених пачками в декілька шарів; – максимум (або  $\gamma$ -смуга)  $2\theta$  18-20°, обумовлена відбиттям від неароматичних структур (по [23] полінафтоєвих, тобто насичених поліциклічних).

Для виявлення змін у надмолекулярній структурі фаз при подрібненні вугільно-мазутної суміші порівнювалися експериментальні та розрахункові (за правилом суперпозиції) рентгеноструктурні характеристики. При цьому до уваги бралися тільки зміни більші 5% (точність методу [23]). Встановлено, що *невеликі структурні перебудови розпочинаються вже при добавці 5% мазуту* в подрібнюване вугілля. Зокрема, зменшуються відстані  $d_\gamma$  між аліфатичними фрагментами молекулярної структури, суттєво зменшується розмір вуглецевої сітки  $L_a$ , падає ступінь упорядкованості вуглецевих сіток  $h/l$ , зменшується частка ароматичних ( $S_{002}$ ) структур. Крім того, перебудовується аліфатична компонента, про що свідчить її перерозподіл по  $\gamma$ -складових. У вугільно-мазутному агломераті слід особливо підкреслити зменшення на 35% ступеня впорядкованості вуглецевих сіток  $h/l$  та зменшення на 20% частки ароматичних структур. Ці деструктивні зміни у вугільній речовині, імовірно, можуть полегшити процеси піролізу та скраплення вугілля.

Таблиця 1

Рентгеноструктурні характеристики  
вугільно-мазляних гранул та їх компонент

Досліджуваний об'єкт	$d_{002}$	$d_\gamma$	$d_\beta$	$d_\alpha$	$S_{002}$	$S_\gamma$	$S_\beta$	$S_\alpha$
					Відн.од.×10			
Вихідне вугілля	0,356	0,467	0,632	0,803	5,9	3,0	1,0	0,2
Мазут М100	0,356	0,487	0,684	0,803	2,8	6,8	0,2	0,1
Суміш вугілля +5мас.% мазуту	0,356	0,467	0,553	0,680	5,0	3,8	0,5	0,7
Суміш за розрахунком	0,356	0,468	0,635	0,803	5,75	3,19	0,96	0,2
Гранулят	0,356	0,467	0,632	–	5,0	4,0	1,0	–
Гранулят за розрахунком	0,356	0,473	0,648	–	5,97	4,14	0,76	–

Продовження табл. 1

Досліджуваний об'єкт	$d_{10}$		$L_a$		$L_c$		$h/l$		$\bar{n}$
	$Al$	$ar$	$al$	$ar$	002	$\gamma$	002	$\gamma$	
Вихідне вугілля	0,225	0,197	4,01	2,79	1,0	1,19	1,23	1,06	3,9
Мазут М100	0,215	–	2,072	–	0,93	1,15	0,77	3,79	3,6
Суміш вугілля +5мас.% мазуту	0,231	–	1,296	–	0,969	1,26	1,04	1,25	3,7
Суміш за розрахунком	0,225	–	3,913	–	0,997	1,19	1,21	1,20	3,8
Гранулят	0,231	0,201	3,59	2,20	0,97	1,15	1,05	1,40	3,7
Гранулят за розрахунком	0,222	–	3,43	–	0,98	1,18	1,09	1,90	3,8

Отже, проведені дослідження методом рентгеноструктурного аналізу дозволили вперше виявити в процесі подрібнення вугільно-мазутної суміші зміни в надмолекулярній структурі вугілля. Виявлений ефект потребує подальшого глибокого дослідження для вугілля різних стадій метаморфізму, реагентів різної природи при варіюванні режимних параметрів процесів механоактивації.

### *3. Кількісна оцінка механоактиваційних ефектів у вугільній речовині.*

Дослідження показали, що тонкодисперсні частинки, утворені руйнуванням природних середовищ в подрібнювальних апаратах, характеризуються збільшенням адсорбційного потенціалу в порівнянні з вихідним матеріалом аналогічної крупності [5]. Вільна енергія адсорбції за інших рівних умов (близьких факторах фізичної та хімічної природи) залежить від режиму навантаження, що змінює ювенільну поверхню, кількість функціональних груп, надмолекулярну структуру, хімічний склад, теплоту змочування і розчинення речовини (за певних умов може відбуватися "подрібнювальне вивітрювання" – звітрювання низькомолекулярних складових макромолекули вугілля у атмосферу, що, очевидно, впливає як на хімічний так і елементний склад органічної вугільної речовини, а також на теплотворну здатність продуктів помелу).

У цьому зв'язку зміну адсорбційних властивостей диспергованих порошків пропонується використовувати для оцінки та зіставлення їх активності.

Для оцінки змін енергетичного стану поверхні подрібнених частинок по адсорбційній активності була застосована потенціометрична методика, розроблена І.М. Юр'ївською на кафедрі хімії твердих речовин Технологічного інституту (м.Санкт-Петербург) [6]. Методика полягає у вимірюванні потенціалу редокс-системи феро-фері ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) у присутності наважки (близько 15 мг) дисперсного матеріалу (менше 100 мкм). Тривалість вимірювання (порядку 6-15 хв) – до встановлення рівноваги між концентрацією заліза в розчині і на поверхні диспергової речовини. Величина умовного адсорбційного потенціалу для прийнятої фізико-хімічної системи характеризує величину вільної енергії, запасеної поверхнею часток при обробці і руйнуванні (стисненням, ударом, тертям, вибухом). Для кожного енергетичного режиму обробки існує гранична величина енергії, якій відповідає максимальна зміна потенціалу  $\Delta\phi$  (а в ряді випадків і водневого показника  $\Delta pH$ ) окисно-відновної системи феро-фері в процесі адсорбції йонів Fe на поверхні тонкодисперсних частинок. Початкове значення потенціалу, з якого починається дослідження, становить близько 500 мВ. У процесі адсорбції йонів тривалентного заліза на поверхні диспергової речовини відбувається падіння потенціалу суспензії. Рівноважним значенням потенціалу вважають величину, при якій зміна потенціалу за 3 хвилини не перевищить 1 мВ. Одночасно проводиться реєстрація параметра  $pH$  (початкове значення – 2,6...2,7), так як для деяких речовин величина  $pH$  може слугувати також характеристикою механоактивації. На рис. 3 показано зміну  $\Delta\phi$  адсорбційного потенціалу подрібненого вугілля в залежності від розміру фракції  $d$  і середньої щільності енергії  $W_0$  при руйнуванні зразків вугілля об'ємним стисненням.

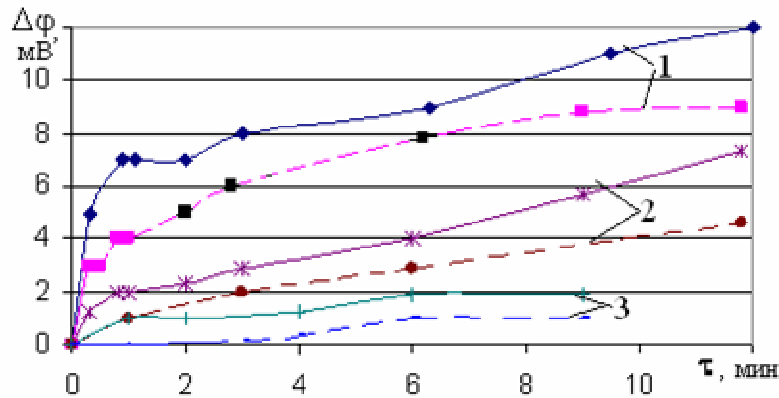


Рис. 3. Кінетика механоактиваційного параметра  $\Delta\varphi$  для подрібненого вугілля в залежності від крупності фракції  $d$ , середньої  $W_o$  або локальної  $W_{\Delta V}$  щільності енергії при руйнуванні:  
крупність фракції  $d$  (мкм): 1 – 40; 2 – 40-100; 3 – 100-200;  
суцільна лінія (дослід № 1)  $W_o = 0,6 \text{ МДж/м}^3$ ;  $W_{\Delta V} = 25 \text{ МДж/м}^3$ ;  
пунктирна лінія (дослід № 2)  $W_o = 0,34 \text{ МДж/м}^3$ ;  $W_{\Delta V} = 13 \text{ МДж/м}^3$

Видно, що механо-активаційні властивості зруйнованого продукту більш сильно виражені у тонкодисперсних фракцій (-40 мкм):  $\Delta\varphi = 10-13 \text{ мВ}$  у порівнянні з більш крупними частинками:  $\Delta\varphi = 1-4 \text{ мВ}$  і  $\Delta\varphi = 2-8 \text{ мВ}$  для матеріалу крупністю відповідно 200 і 100 мкм. Дослідження показали, що зміна адсорбційного потенціалу тонкодисперсного порошку  $\Delta\varphi$  є надійним механоактиваційним параметром для оцінки реакційної здатності подрібнених матеріалів з розмірами частинок 200 мкм.

У згоді з сучасними фізичними уявленнями про кінетику руйнування ефекти диспергування (утворення тонких фрагментів і окремостей) супроводжують заключну стадію процесу руйнування. Стадія диспергування розвивається за механізмом авторезонансу, коли формування розривів суцільності і окремостей відбувається за рахунок роботи дисипативних сил (без підведення енергії ззовні). У динамічному процесі подрібненні твердих тіл, коли енергія навантаженої системи змінюється стрибками, авторезонансне руйнування розвивається особливо інтенсивно, оскільки час накачування енергії ( $\tilde{t}$ ) стає співвимірним з часом руйнування ( $\tau$ ). У результаті динамічної перебудови і розпушення структури матеріалу на стадії диспергування виникають зміни енергетичного стану речовини і, як наслідок, реакційної здатності тонкодисперсних фракцій (менше 100 мкм), які прийнято називати ефектами механоактивації. Таким чином, у формуванні активованих частинок вирішальна роль належить автозбудженням активності речовини на стадії спонтанного руйнування (авторезонансу) навантаженого твердого тіла. З цього випливає, що механоактивація диспергованих продуктів твердих матеріалів є однією з форм автозбудження активності речовини в умовах, що сильно відрізняються від рівноваги [7].

Інформацію про енергетичні параметри руйнування, подрібнення і механо-

активації несе позамежна стадія деформування і руйнування, аналіз якої можливий з використанням повних діаграм  $\sigma - \varepsilon$  навантаження модельних зразків тривісним нерівно-компонентним стисненням. Приклад діаграми деформування вугілля показаний на рис. 4.

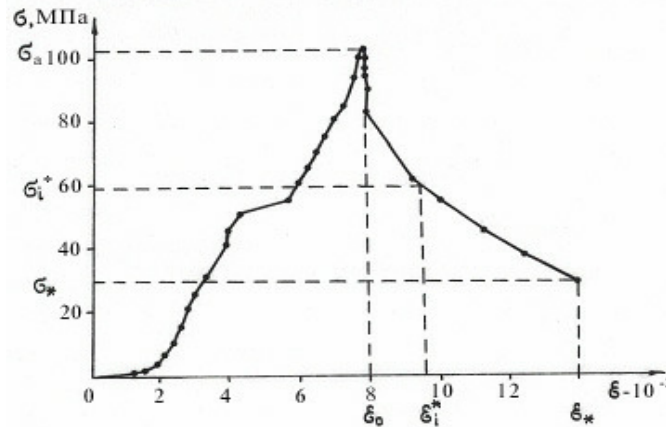


Рис. 4. Діаграма деформування вугілля в режимі тривісного нерівно-компонентного стиснення

Найбільш важливими характеристиками діаграми є межа міцності  $\sigma_0$ , залишкова міцність  $\sigma^*$ , деформації  $\varepsilon_0$  та  $\varepsilon^*$ , що відповідають переходу до знеміцнення і залишкової міцності. З графіків видно стадіальний характер деформування: перша ділянка має малу протяжність і залежить від ступеня дефектності матеріалу, друга – характеризує пружне деформування, третя – непружне деформування, четверта – позамежну стадію, яка починається з релаксації напруг після досягнення максимальної міцності ( $\sigma_0$ ).

За зоною релаксації напружень (вертикальна ділянка графіка) спостерігається область інтенсивного руйнування ( $\sigma_0 - \sigma_i^*$ ) – стадія швидкого розвантаження напружень (з максимальним модулем спаду графіка), що супроводжується збільшенням деформації, розпушенням структури, утворенням тонкодисперсних активованих частинок.

Показники подрібнення вугілля при руйнуванні модельних зразків (об'єм зразків –  $175 \text{ см}^3$ ) різними видами стиснення (одновісне і тривісне) при різному рівні концентрації напружень показані в таблиці 2.

На основі повної діаграми деформування може бути розрахована загальна питома витрата енергії на процес подрібнення, якщо корисну роботу диспергування  $W_i V_i$  об'єднати з додатковими витратами енергії, що включають компоненту дії пружних напружень  $W_o V_o$  і роботу пластичного деформування  $W_{nl} V_{nl}$ :

$$\Gamma = \frac{W_o V_o + W_i V_i + W_{nl} V_{nl}}{\Delta S} = \frac{W_o \varepsilon_o + W_i \varepsilon_i + W_{nl} \varepsilon_{nl}}{\Delta S / V}, \quad (1)$$



## Підготовчі процеси збагачення

де  $V_o, V_i, V_{nl}$  – об'єми зон дії відповідно пружних, руйнуючих (диспергуючих) і зсувних напружень;  $V_o = \varepsilon_o V, V_{nl} = \varepsilon_{nl} V, V_i = \varepsilon_i V$ ;  $\sigma_{nl}, \varepsilon_{nl}$  – зміна напружень і деформацій на стадії пластичного розвантаження;  $\sigma_{nl} = \sigma_i^* - \sigma^*$ ;  $\varepsilon_{nl} = \varepsilon^* - \varepsilon_i^*$ ,  $W_{nl} = \sigma_{nl} \varepsilon_{nl} / 2$ ;  $W_o = \sigma_o \varepsilon_o / 2$ ;  $W_i = \sigma_i \varepsilon_i / 2$  ( $\varepsilon_i \approx \varepsilon_d$ ).

Таблиця 2

Показники подрібнення вугілля при руйнуванні одноосовим і об'ємним стисненням

№	Навантаження	$\sigma_o$ , МПа	$\varepsilon_o$ , %	$W_o$ , МДж/м <sup>3</sup>	$W_{\Delta V}$ , МДж/м <sup>3</sup>	$\beta$ (%)		$\Delta S/V$ , м <sup>2</sup> /м <sup>3</sup>	$\Gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>
						фракції (мкм)			
						менше 200	500		
1	ООС	11	3,6	0,2	–	2,7	5,5	1970	102,0
2	ТНС, $K = 2$	50	2,4	0,6	25,0	0,9	1,7	342	137,0
3	ТНС, $K = 2$	40	1,7	0,34	13,0	1,9	2,3	427	39,5
4	ТНС, $K = 5$	104	7,7	4,0	210,0	8,2	10,2	7690	45,0
5	ТНС, $K = 5$	63	3,4	1,1	46,5	4,8	11,3	955	90,0

Примітка: ООС – одновісний стиск;

ТОС – тривісний нерівнокомпонентний стиск;

$K$  – коефіцієнт концентрації напружень.

З таблиці 2 видно, що для розвитку ефектів механоактивації і зниження енергоємності подрібнення концентрація напружень в подрібнюваному матеріалі є позитивним чинником, що обумовлює зменшення в 1,5-4 рази питомих енерговитрат (зі збільшенням  $K$  від 2 до 5). У режимах з підвищеною концентрацією напружень зростає середня щільність  $W_o$  енергії, накопиченої зразком, зростає деформація  $\varepsilon_d$  диспергування і утворена поверхня  $\Delta S/V$ , і в результаті зменшується питома витрата енергії  $\Gamma$  на процес подрібнення. Дослідження показало, що енергетично більш вигідний для подрібнення вугілля режим нерівнокомпонентного об'ємного навантаження. Встановлено [4], що в режимах тривісного стиску в порівнянні з одноосовим можна збільшити в 2...3 рази вміст у подрібненому продукті тонких і дрібних фракцій (-100 і -500 мкм), а також величину нової активованої поверхні  $\Delta S/V$ .

Аналіз кінетики механоактиваційного параметра  $\Delta\phi$  для подрібненого вугілля (рис. 3) і експериментальних даних таблиці 2 дозволив виявити тенденцію посилення механоактивації тонких частинок вугілля при більш високій щільності отриманої зразком енергії до моменту руйнування. Наприклад, для фракції вугілля менше 40 мкм спостерігається збільшення  $\Delta\phi$  на 0,3 мВ в результаті приросту  $W_o$  на 0,3 МДж/м<sup>3</sup>.

#### 4. Аналіз можливих засобів механоактивації вугілля.

Управління ефектами механоактивації можливе шляхом зміни таких режимних параметрів подрібнення, як швидкість динамічної деформації  $\dot{\varepsilon}$ , тривалість накачування тіла енергією  $T$  і локальна щільність енергії  $W_{\Delta V}$ , що досягається в умовах подрібнення. Встановлено вплив способу (інтенсивності) на-

вантаження при подрібненні на фізико-хімічні властивості диспергированного матеріалу: форму і ступінь дефектності частинок, відмінності в енергетичному стані поверхні і реакційної здатності [7].

Дослідження показали, що в подрібнювальних пристроях планетарного типу (відцентровий і диференціальний планетарні млини), обробка частинок здійснюється поєднанням ударів високої енергії з стиранням, що призводить до значних структурних змін в диспергуємих речовинах. Відомо, що при вилученні гумінових кислот з твердих горючих копалин важливо забезпечити повноту їх виділення з вугілля. Завдання обробки вугільно-лужних суспензій реалізується застосуванням диспергаторів різних варіантів (вібраційних і планетарних млинів, роторно-пульсаційного апарата, дезінтегратора-активатора). Збільшення розчинності гумінових кислот при тонкому подрібненні вугілля пояснюють зміною пористої структури вугілля, його механодеструкцією, підтвердженою спектрами ЕПР.

На прикладі бурого вугілля Олександрійського родовища вивчено вплив способу диспергування на вихід гумінових кислот в процесі лужного гідролізу [24]. Дослідженнями, проведеними в Інституті фізико-органічної хімії і вуглехімії АН України (м.Донецьк), показано, що при ударно-стираному впливі на проби вугілля в умовах лужного гідролізу завдяки деструкції і окисненню частка залишкового вугілля переходить в гумати.

Це призводить до збільшення виходу гумінових кислот на 10-17%. У процесі обробки подрібненням має місце саморозігрів проб до 52-96 °С. Як показали дослідження, вирішальним чинником у процесі подрібнення бурого вугілля є режим навантаження. Дослідження не показали прямо пропорційної залежності між виходом гумінових кислот і питомою поверхнею подрібненого вугілля. Вважаємо, що доцільним варіантом механізму обробки вугілля для отримання гуматів є поєднання високоенергетичного ударного і стираного навантаження, при якому до 90% сухої беззольної маси олександрійського бурого вугілля переводиться в гумінові кислоти.

Результати проведеного аналізу дозволяють рекомендувати застосування високоенергетичного режиму обробки вугілля в процесі подрібнення (ударами і динамічним стиранням) з щільністю енергії при руйнуванні – середньою  $W_o = 0,6-4$  МДж/м<sup>3</sup> і локальною  $W_{\Delta V} = 20-200$  МДж/м<sup>3</sup>. При такій щільності енергії можлива значна зміна фізико-хімічних властивостей тонких і дрібних фракцій (менше 40, 100 і 200 мкм), що дозволить реалізувати підвищення ефективності їх технологічного переділу (зокрема, брикетування, лужний гідроліз). Практична реалізація обробки вугілля в рекомендованих режимах можлива в газострумних подрібнювальних установках продуктивністю до 2 т/год.

### *Висновки*

Виконані дослідження механохімічної активації вугілля, аналіз можливих засобів оцінки і посилення ефектів механоактивації, простежено на прикладах впливу енергетичних режимів подрібнення на ефекти механоактивації і проце-

## **Підготовчі процеси збагачення**

си обробки диспергованої речовини вугілля. Зокрема:

1. Методом ЕПР підтверджено утворення на поверхні свіжоподрібненого вугілля активних парамагнітних центрів. Виявлено також активну взаємодію вугілля і аполярного реагента (мазуту) в зоні свіжоутвореної вугільної поверхні, яка приводить до компенсації хімічно активних вільних радикалів.

2. Дослідження методом рентгеноструктурного аналізу дозволили вперше виявити в процесі подрібнення вугільно-мазутної суміші зміни в надмолекулярній структурі вугілля.

3. Дослідження показали, що зміна адсорбційного потенціалу тонкодисперсного порошку  $\Delta\varphi$  є надійним механо-активаційним параметром для оцінки реакційної здатності подрібнених матеріалів з розмірами частинок 0-200 мкм. Механо-активаційні властивості зруйнованого продукту більш сильно виражені у тонкодисперсних фракціях (-40 мкм):  $\Delta\varphi = 10-13$  мВ у порівнянні з більш крупними частинками:  $\Delta\varphi = 1-4$  мВ і  $\Delta\varphi = 2-8$  мВ для матеріалу крупністю відповідно 200 і 100 мкм.

4. Результати проведеного аналізу дозволяють рекомендувати застосування високоенергетичного режиму обробки вугілля в процесі подрібнення (ударами і динамічним стиранням) з щільністю енергії при руйнуванні – середньою  $W_o = 0,6-4$  МДж/м<sup>3</sup> і локальною  $W_{\Delta V} = 20-200$  МДж/м<sup>3</sup>. Практична реалізація обробки вугілля в рекомендованих режимах можлива в газоструминних подрібнювальних установках, які забезпечують таку щільність енергії в робочій зоні руйнування матеріалу.

5. Специфічні зміни фізико-хімічних властивостей вугілля в процесі тонкого подрібнення можуть бути використані для:

1) збільшення реакційної здатності вугілля в процесах його збагачення (флотация, масляна агрегація тощо);

2) підвищення ефективності піролізу та скраплення вугілля;

3) інтенсифікації технології одержання гумінових препаратів – стимуляторів росту рослин;

4) удосконалення технології одержання бітумів з вугілля;

5) інтенсифікації процесів брикетування вугілля зі зв'язуючими і покращання якості брикетів;

6) термоокиснювального процесу одержання водню при відновленні оксидно-металічних контактів на основі оксидів заліза диспергованим вугіллям;

7) приготування висококонцентрованих паливних мазуто- і водовугільних суспензій;

8) одержання адсорбентів на основі вугільної речовини.

### *Перспективи подальших досліджень.*

Тема механоактивації у вугільних технологіях має широкий спектр перспективних досліджень, як теоретичного, так і прикладного плану. Зокрема, цікавим є аспект "подрібнювального вивітрювання", припущення про можливість якого за певної щільності енергії при руйнуванні висловили автори статті (ця

тема також раніше обговорювалася в ІФОВ НАН України д.т.н. В.С.Білецьким та д.х.н. В.І.Рибаченко). Крім того, цікавою є тема співвіднесення щільності енергії при руйнуванні і міцності хімічних та *H*-зв'язків, тобто енергії, необхідної для виникнення активних парамагнітних центрів різних типів у вугіллі різних стадій вуглефікації. В цьому контексті слід також простежити частки довго- і короткоживучих парамагнітних центрів.

Серед прикладних тем слід у подальшому зосередитися на вивченні впливу механоактивації вугілля на ряд технологічних процесів, зазначених у п. 6 висновків.

### **Список літератури**

1. Wilhelm Ostwald *Mechanochemie ist die Lehre von den Beziehungen der mechanischen Energieformen zur chemischen Energie*. 1919.
2. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1979. – 253 с.
3. Аввакумов, Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья // Рос. акад. наук, Сибирское отд-ние, Ин-т хим. тв. тела и механохимии. – Новосибирск: Академическое изд-во "Гео", 2009. – 155 с.
4. Сімахіна, Г.О. Теоретичні та практичні аспекти механохімії і механоактивування в процесах подрібнення // Наукові праці НУХТ. – 2011. – № 38. – С. 16-21.
5. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твёрдых веществ // Успехи химии: журнал. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203-216.
6. Модифікування поверхні оксиду молібдену  $\text{MoO}_3$  шляхом його механохімічної обробки / Н.С. Литвин, С.В. Халамейда, В.О. Зажигалов // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 50-56.
7. Юрьевская И.М., Корсаков В.Г., Вдовина Т.Л. Исследование реакционной способности механически активированного кварцевого песка // Журн. прикл. химии. – 1986. – №1. – С. 187-190.
8. Влияние механической активации дисперсных материалов на их поверхностные и технологические свойства / Л.Ж. Горобец, И.М. Юрьевская, В.Г. Корсаков и др. // В кн.: Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов. – Киев: Наукова думка, 1983. – С. 6-7.
9. Горобец Л.Ж. Развитие научных основ измельчения твердых полезных ископаемых: Автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. – Днепр-ск: НГУ, 2004. – 35 с.
10. Горобец Л.Ж. Новые представления о природе и механизме процесса измельчения // Обогащение полезных ископаемых: Науч.-техн. сб. – 2003. – Вып. 18(59). – С. 51-55.
11. Горобец Л.Ж. Изучение фундаментальных закономерностей энергетике измельчения // Збагачення корисих копалин: Наук.-техн. зб. – 1998. – № 2. – С. 36-43.
12. Білецький В.С. Українські вугільні технології для ХХІ сторіччя // Донбас 2020: наука і техніка – виробництву : Матеріали наук.-практ. конф., Донецьк, 5-6 лют. 2002 р. – Донецьк, 2002. – С. 118-123.
13. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: 1993. – 176 с.
14. Welham, N.J., Berbennib, V., P.G. Chapman, P.G. Increased chemisorption onto activated carbon after ball-milling // Carbon. – 2002. – №40. – P. 2307-2315.
15. Welham N.J., Chapman P.G. Mechanical activation of coal // Fuel Processing Technology – 2000. – № 68. – P. 75-82.
16. Разработка технологии использования механоактивированных углей микропомола для розжига и подсветки угольных котлов действующих ТЭС / А.П. Бурдуков, В.И. Попов, **Збагачення корисних копалин, 2015. – Вип. 61(102)**

## **Підготовчі процеси збагачення**

---

Г.В.Чернова и др. // ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА – 2013. – № 12. – С. 40-46.

17. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства углей. – К.: Наукова думка, 1988. – 191 с.

18. Мала гірнича енциклопедія. т. II. / За редакцією В.С. Білецького. – Донецьк: Донбас, 2007. – 652 с./ Механохімічна активація. Механохімічна активація вугілля. Механохімія. С. 105-106.

19. Молчанов В.И. Активация минералов при измельчении. – М.: Недра, 1988. – 205 с.

20. Глембоцкий, В.А. Основы физико-химии флотационных процессов: 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1980. – 471 с.

21. Берлин И.К. Химия высокоэнергетических систем. М.: Химия. – 1972. – 272 с.

22. Бутузова Л.Ф., Саранчук В.И. Роль воды в процессе термохимической деструкции углей // Геотехнологические проблемы топливно-энергетических ресурсов Украины. – К.: Наукова думка, 1985. – С. 108-113.

23. Білецький В.С., Сергеев П.В., Папушин Ю.Л. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля. – Донецьк: Грань, 1996. – 264 с.

24. Камьянов В.Ф., Бодрая Н.В., Сивирин П.Т. Рентгенодифракционный анализ смолисто-асфальтовых компонентов нефти // Нефтехимия. – 1989. – Т. 29, № 1. – С. 3-13.

25. Королев Ю.М. Рентгенографическое исследование гумусового органического вещества // Химия твердого топлива. – 1989. – № 6. – С. 11-19

26. Интенсификация процесса извлечения гуминовых кислот из бурого угля при диспергировании / Гирина Л.В., Думбай И.Н., Горобец Л.Ж. и др. // Химия твердого топлива. – 1985. – № 6. – С. 59-65.

© Білецький В.С., Горобець Л.Ж., 2015

*Надійшла до редколегії 12.07.2016 р.*

*Рекомендовано до публікації д.т.н. І.К. Младецьким*