

В последнем выражении $\Phi(k)$ интегральная функция Лапласа. Данная функция табулирована, ее значения приведены в таблицах справочной литературы.

При условии адекватной формализации процесса обогащения в обогатительном аппарате, развернутой фракционной характеристики угля и потенциальной погрешности участков фракций фракционной характеристики, а также погрешности разделения обогатительного аппарата представляется возможным с достаточной точностью рассчитывать количественные и качественные показатели технологического процесса.

Данная разработка реализована при создании системы управления технологическим процессом с применением отсадки.

© Анисимов В.Н., 2010

*Надійшла до редколегії 23.01.2010 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом*

УДК 541.183:622.33 + 622.693

А.И. ЕГУРНОВ, канд. техн. наук

(Украина, Днепропетровск, ЗАО "АНА-ТЕМС"),

С.Д. БОРУК, канд. хим. наук

(Украина, Черновцы, Черновецкий национальный университет),

А.С. МАКАРОВ, д-р техн. наук

(Украина, Киев, Институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины)

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕСС СТРУКТУРИРОВАНИЯ ВЫСОКОКОНЦЕТРИРОВАННЫХ ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

Высококонтентированные водоугольные суспензии – сложные многокомпонентные системы, содержащие частицы дисперсной фазы разной природы и размера, ионно– и молекулярнорастворимые примеси. Целенаправленное регулирование свойствами таких систем возможно только с учетом влияния на их вязкость, седиментационную устойчивость ряда факторов. По своим характеристикам данные системы могут быть отнесены к грубодисперсным, и вопрос изменения их характеристик можно рассматривать с точки зрения ДЛФО (Дерягина-Ландау-Феервея-Овербека) [1-3]. Такие системы являются термодинамично неустойчивыми, и при благоприятных условиях в них будет проходить образование структуры, элементами которой являются частицы дисперсной фазы или их агрегаты. Этот процесс особенно эффективен в присутствии химических добавок разной природы. Несмотря на длительное и широкое применение химических добавок для изменения свойств суспензий разной природы, вопросы теоретических основ процессов регулирования устойчивостью суспензий в

Загальні питання технології збагачення

літературе недостатньо освіщенні.

Структурирование дисперсной фазы суспензий обусловлено контактным взаимодействием между частицами, интенсивность которого определяется, в первую очередь, физико-химической природой их поверхности. Взаимодействие частиц описывается теорией ДЛФО, которая дает количественную оценку агрегативных процессов в дисперсной фазе, учитывая свойства поверхности частиц и дисперсионной среды. Процессы структурирования полидисперсных суспензиях усложняются гидродинамическими явлениями, возникающими за счет движения частиц, кооперативными эффектами взаимодействия большого числа частиц, высокой концентрацией химических добавок. В таких условиях структурирование может проходить за счет неравновесных факторов, в частности стохастических процессов [4-6].

Поверхностные силы, или силы действующие вблизи поверхности раздела разных фаз (твердое тело – жидкость, жидкость – газ), можно разделить на силы двух родов. Поверхностные силы первого рода это силы (молекулярные и электростатические) обусловлены взаимодействием между молекулами (ионами), находящиеся вблизи поверхности раздела. Они зависят от вида молекул и природы обеих фаз, тепловых флуктуаций и потому, строго говоря, только их среднее значение является функцией расстояния от геометрической поверхности раздела [7].

Молекулярная составляющая определяется Гайтер-Лондонскими силами притяжения за счет адитивности дисперсных взаимодействий, которые действуют между атомами, из которых состоят частицы. Интенсивность взаимодействия определяется не только молекулярным строением взаимодействующих частиц, но и состоянием их поверхности, а также структурой дисперсионной среды.

Электростатическая составляющая расклинивающего давления связана с величиной и знаком заряда поверхности частиц, с наличием в дисперсионной среде электролитов и потенциалопределяющих ПАВ, полиэлектролитов.

Поверхностные силы второго рода проявляются, когда прослойки жидкой или газообразной фазы становятся достаточно тонкими, то есть когда происходит перекрытие областей, в которых действуют силы первого рода. Поверхностные силы второго рода могут приводить как к отталкиванию частиц, так и к притяжению между поверхностями. Эти силы, отнесенные к единице площади, и были названы расклинивающим давлением. В общем случае для прослоек дисперсионной среды расклинивающее давление Π равняется разнице между давлением P , с которым прослойка действует на ограничивающие ее поверхности раздела и давлением P_0 той фазы, частью которой является эта прослойка, или фазы, с которой она находится в полном термодинамическом равновесии:

$$\Pi = P - P_0$$

При этом каждая из трех величин может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Если прослойка разделяет две одинаковых частицы с

незаряженными поверхностями, то расклинивающее давление, за счет сил молекулярного притягивания отрицательное. Значение расклинивающего давления зависит от толщины прослойки, температуры. Так как расклинивающее давление возникает в результате перекрытия полей поверхностных сил первого рода, то в зависимости от природы этих полей следует рассматривать разные составляющие расклинивающего давления, в первую очередь, молекулярную и электростатическую. При перекрытии диффузных слоев возникает адсорбционная составляющая расклинивающего давления, а при перекрытии (или взаимной деформации) адсорбционных слоев ПАВ и полимеров – стерическая составляющая. При перекрытии предельных слоев жидкой фазы с особенной структурой, которая отличается от структуры жидкости в объеме, проявляется структурная составляющая расклинивающего давления [8, 9].

Структурная составляющая особенно проявляется в лиофильных системах, для которых характерно сильное взаимодействие частиц с дисперсионной средой, в которой они находятся. Это приводит к изменению структуры слоев дисперсионной среды, которые прилегают к поверхности частиц. Перекрытие структурно измененных предельных слоев при сближении частиц приводит к структурному отталкиванию.

Электростатические силы создают позитивное расклинивающее давление, которое препятствует агрегации частиц. Молекулярные силы создают негативное расклинивающее давление, которое способствует объединению частиц в агрегаты. В общем случае энергия взаимодействия двух частиц одинакового радиуса a , находящихся на расстоянии между их центрами R рассчитывается по формуле:

$$E_m = -A/6 * [2a^2/(R^2 - 4a^2) + 2a^2/R^2 + \ln((R^2 - 4a^2)/R^2)],$$

где A – константа Гамакера [10].

В данном приближении молекулярное притягивание определяется свойствами поверхностных слоев частиц, и внутренняя структура твердого тела не учитывается. То есть в расчет принимаются поверхностные силы первого и второго рода.

Как видно из формулы, молекулярная составляющая расклинивающего давления значительно зависит от размеров частиц, их взаимного расположения в системе. В полидисперсных системах, при достижении наиболее плотной упаковки интенсивность взаимодействия частиц будет возрастать. Это было подтверждено при получении высококонцентрированных водоугольных суспензий. Было установлено, что оптимальными физико-химическими параметрами (высокая седиментационная устойчивость, низкая вязкость) обладают системы, характеризующиеся бимодальным распределением частиц по размерам, причем размеры мелкой фракции должны находиться в пределах 20-40 мкм, крупной фракции 150-200 мкм. За счет достижения более плотной упаковки и применения разработанных химических добавок такие системы приобретают высокую седиментационную устойчивость и характеризуются незначи-

Загальні питання технології збагачення

тельной вязкостью [11-14]. При разрушении структуры под действием внешних сил происходит ее быстрое восстановление за счет высокой интенсивности межчастичного взаимодействия в таких системах.

Получение бимодального распределения частиц по размерам является сложной задачей. Существующие технологии получения высококонцентрированных суспензий предусматривают проведение в мельнице мокрого помола угля. При этом вода, которая смачивает твердые частички, мешает образованию плотно спрессованных агрегатов, улучшает степень перемешивания частичек во время измельчения и, попадая в микроскопические поры твердого материала, может оказывать диспергирующее действие, тем самым, повышая скорость измельчения. Мокрый помол угля не только менее энергоемкий, но и более безопасен и прост с аппаратурной точки зрения. Процесс проходит с большей удельной производительностью, меньше снашиваются мелющие тела, упрощается введение химических добавок, которые, проникая в трещины твердых частиц интенсифицируют помол процесс получения водоугольной суспензии. При мокром измельчении значительно сокращается загрязнение окружающей среды, уменьшается вероятность самовозгорания.

Недостатком одностадийных мокрых помолов для получения высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВВУС) являются трудности, связанные с достижением бимодального характера распределения частичек твердой фазы по размерами, которое обеспечивает высокую седиментационную устойчивость полученных систем. Данная проблема усложняется при получении ВВУС из малозольного и обогащенного угля, для которых достичь оптимального гранулометрического состава при проведении помола по одностадийной схеме практически невозможно. Поэтому при получении ВВУС широкое применение получили двухстадийные помолы. Данная схема предусматривает получение на первой стадии водоугольной суспензии невысокой концентрации (до 40 %) с размерами частиц 20-40 мкм в стержневой или шаровой мельнице, на второй – получение ВВУС нужной концентрации с содержанием частиц большего размера (до 200 мкм). Несмотря на дополнительные энергозатраты и усложнение оборудования, двухстадийный помол имеет ряд преимуществ, поскольку дает возможность путем введения компонентов химических добавок на разных стадиях повышать эффективность действия реагентов на водоугольные системы, обеспечивая тем самым получение суспензий с заданными параметрами. Кроме того двухстадийная схема помола позволяет получать ВВУС нужного гранулометрического состава в случае использования малозольного и обогащенного угля, а также угольной породы с неглинистой минеральной составляющей [12-14].

Электростатическая составляющая расклинивающего давления связана с величиной и знаком заряда поверхности частиц, с наличием в дисперсионной среде электролитов и потенциалопределяющих ПАВ, полиэлектролитов. Вместе с тем, в грубодисперсных системах влияние значения заряда частиц дисперсной фазы на физико-химические характеристики дисперсных систем не является определяющим фактором. Заряда поверхности частиц в таких системах в

Загальні питання технології збагачення

первую очередь, влияет на силу адсорбционных контактов функциональных групп молекул пластификаторов. Установлено, что эффективные пластификаторы (такие как натриевая соль лигносульфоната (ЛСТNa)) приводят к возрастанию заряда частиц как угольной, так и минеральной (глинистой) составляющей (таблица). Заряд частиц возрастает почти в 1,5 раза, но седиментационная устойчивость полученных систем возрастает значительно меньше расчетного (с 8 до 11 суток).

Зависимость электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы водогольной суспензии от концентрации пластификатора ЛСТNa

Концентрация пластификатора, кг/м ³	Электрокинетический потенциал частиц глинистой составляющей, мВ	Электрокинетический потенциал частиц угольной составляющей, мВ
0,02	- 32	- 44
0,04	- 34	- 45
0,06	- 37	- 47
0,08	- 39	- 49
0,10	- 42	- 52
0,12	- 44	- 54
0,14	- 46	- 56
0,16	- 47	- 57
0,18	- 48	- 58

Известно, что седиментационная устойчивость суспензий изменяется симбатно с изменением вязкости при введении в систему химических добавок. Для суспензии стабилизация и снижение вязкости являются взаимно связанными параметрами, предопределенными действием добавок на интенсивность межчастичного взаимодействия.

При введении в дисперсную систему ПАВ на поверхности частиц образуется адсорбционная микрофаза, что уменьшает вклад электростатического фактора, который стабилизирует частицы. В общем случае ПАВ влияет на прочность контакта по трем механизмам [15]:

- уменьшение прочности связей за счет формирования адсорбционно-сольватного слоя;
- укрепление контакта за счет изменения природы контакта и толщины двойного электрического слоя ионов;
- образование адсорбционной микроскопической фазы ПАВ.

Было показано, что с ростом концентрации раствора ПАВ его влияние на взаимодействие частиц может изменяться. Мицеллообразующие ПАВ изменяют прочность контактов в мицелярных растворах. Установлены три типа концентрационной зависимости прочности контакта:

- уменьшение прочности с последующей стабилизацией эффекта действия ПАВ с увеличением его концентрации;
- резко выраженный максимум;
- слабо выраженный минимум.

Такие закономерности свидетельствуют о том, что на поверхности частиц

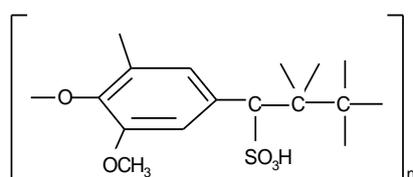
Загальні питання технології збагачення

формируются адсорбционные слои, свойства которых определяются межмолекулярными взаимодействиями в приповерхностной области.

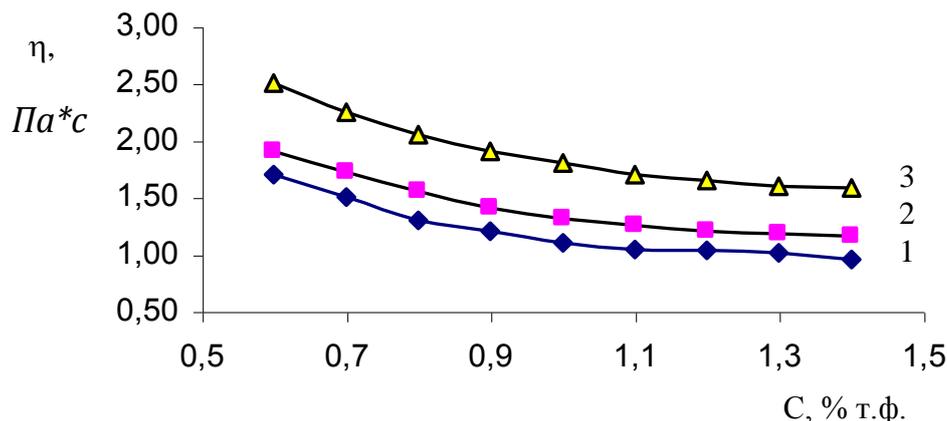
Неионные ПАВ имеют способность сдвигать плоскость скольжения границы раздела фаз в объем раствора, что сопровождается снижением электрокинетического потенциала. ПАВ регулирует стойкость суспензий за счет изменения физико-химического состояния поверхности частиц. Интенсивность межчастичных взаимодействий, приводящая к агрегации частиц, увеличивается в растворах ионных ПАВ. В растворах ионных ПАВ, в которых знаки зарядов активных групп и частиц дисперсной фазы одинаковы, происходит снижение прочности контактов при низких концентрациях, и увеличение с ростом концентрации ПАВ. Аналогичные закономерности распространяются также на прочность (предельное напряжение сдвига) коагуляционных структур.

В дисперсных системах содержащих частицы с высоким зарядом поверхности прочность контактов в зависимости от состава полярной группы изменяется в 8-9 раз. Максимальное действие ПАВ как стабилизатора (деагрегация частиц) для дисперсных минералов с отрицательным зарядом частиц растет в ряду катионактивные < неионные < анионактивные, а для частиц с позитивным зарядом ряд изменяется, и наибольшее снижение прочности контакта проходит в растворах катионактивных ПАВ. Это еще одно доказательство ведущей роли зарядов в действии ПАВ в таких дисперсиях.

С учетом заряда частиц дисперсной фазы водоугольных суспензий как стабилизаторы наиболее рационально применять анионные ПАВ. Проведенные исследования позволили рекомендовать для практического применения лигносульфонат натрия (ЛСТNa) – соль лигносульфоновой кислоты совместно с щелочью.



Для определения оптимальной концентрации добавки проводили серии экспериментов по влиянию содержания добавки на свойства суспензий. Были выбраны суспензии с концентрацией дисперсной фазы 61, 63 и 65 % (мас). Как видно из данных (рисунок) при увеличении концентрации добавки до 1,0-1,1 % от массы твердой фазы наблюдается устойчивое снижение вязкости дисперсных систем. Системы с меньшей концентрацией добавки характеризуются повышенной вязкостью при увеличении внешнего воздействия. Данный эффект не наблюдается при достижении концентрации пластификатора 1 %. Дальнейшее увеличение концентрации лигносульфонатов не дает ощутимых позитивных результатов.



Залежність в'язкості водоугольних суспензій від концентрації ЛСТНа для:

- 1 – концентрація дисперсної фази 61%;
- 2 – концентрація дисперсної фази 63%;
- 3 – концентрація дисперсної фази 65%

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что ПАВ влияют на интенсивность межчастичного взаимодействия за счет изменения физико-химических свойств поверхности частиц, нейтрализации электрического заряда, а также изменения гидродинамических свойств частиц.

Таким образом, применение теории ДЛФО позволяет определить наиболее рациональные пути регулирования сврйствами высококонцентрированных водоугольных систем. Так, установлено, что основными факторами, определяющими физико-химические свойства таких систем является гранулометрический состав, а так же природа и концентрация пластификатора.

Список литературы

1. **Дерягин Б.В., Чураев Н.К.** Поверхностные силы и их роль в дисперсных системах // ЖВХО им. Д.И.Менделеева. – 1989. – Т.34. – №2. – С.151-158.
2. **Еременко Б.В., Малышева М.Л., Баран А.А.** Устойчивость суспензий карбида кремния в водных растворах полиоксиэтилена // Коллоид.журн. – 1988. – Т.50. – №3. – С.449-459.
3. **Рабинович Я.И.** Влияние структурных сил на безбарьерную коагуляцию сильно гидрофобных дисперсных частиц // Коллоид. журн. – 1990. – Т.52. – №6. – С.1114-1121.
4. **Назаров В.В., Дау Шэн Юань, Фролов Ю.Г.** Влияние электролитов на устойчивость гидрозоля диоксида циркония, стабилизированных азотной кислотой // Коллоид. журн. – 1992. – Т.54. – №3. – С.119-122.
5. **Рабинович Я.И.** Безбарьерная коагуляция лиофобных дисперсных систем при умеренно больших расстояниях между частицами // Коллоид. журн. – 1982. – Т.44. – №5. – С.981-985.
6. **Еременко Б.В.** и др. Агрегативная устойчивость водных дисперсий оксида иттрия // Коллоид.журн. – 2000. – Т.62. – №1. – С.58-64.
7. **Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.** Поверхностные силы. – М.: Наука, 1986. – 240 с.
8. **Зоннтаг Х., Гетце Т., Рабинович Я.И.** Прямые измерения сил стерического

Загальні питання технології збагачення

отталкивания адсорбционных слоев высокомолекулярных веществ // Коллоид. журн. – 1987. – Т.49. – №2. – С.249–252.

9. **Запольский А.К., Баран А.А.** Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.

10. **Зоннтаг Г., Штрэнге К.** Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. – Л.: Химия, 1973. – 152 с.

11. **Урьев Н.Б.** Высококонцентрированные дисперсные системы. – М: Химия, 1980 – 360 с.

12. **Урьев Н.Б.** Закономерности структурообразования высококонцентрированных водоугольных суспензий // В сб. Исследование гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте – М.: ВНИИПИ гидротрубопровод – 1985. – С.8-27.

13. **Макаров А.С., Олофінський Е.П., Дегтяренко Т.Д.** Физико-химические основы получения высококонцентрированных водовугільных суспензий // Вестник АН УССР – 1989. – №2. – С.65-75.

14. **Гамера А.В., Воронова Э.М., Макаров А.С.** Влияние содержания угля и гидроксида натрия на седиментационную устойчивость водоугольных суспензий // Химия твердого топлива. – 1990. – №2. – С.111-113.

15. **Дегтяренко Т.Д., Завгородний В.А., Макаров А.С., Борук С.Д.** Адсорбция лигносульфонатов на поверхности частиц твердой фазы высококонцентрированных водоугольных суспензий // Химия твердого топлива. – 1990. – №1. – С.92-97.

© Егурнов А.И., Борук С.Д., Макаров А.С., 2010

Надійшла до редколегії 03.02.2010 р.

Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом

УДК 662.66

Ю.Н. ФИЛИППЕНКО, Е.В. РУДАВИНА,

П.Т. СКЛЯР, канд. техн. наук

(Украина, Луганск, ГП "Укрнииуглеобогащение"),

Н.В. ЧЕРНЯВСКИЙ, канд. техн. наук

(Украина, Киев, Институт угольных энерготехнологий (ИУЭ) НАН Украины)

ВКЛАД МИНЕРАЛЬНОЙ МАССЫ В НАБЛЮДАЕМЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ВЫХОДА ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА УГЛЯ

Основными технологическими и качественными показателями энергетических углей являются общая влага, выход летучих веществ, зольность, содержание общей серы и теплота сгорания. Эти показатели определяют по аналитическим пробам и пересчитывают на различные состояния топлива по ГОСТ 27313-95. Для целей классификации выход летучих веществ и теплоту сгорания определяют по обогащенным пробам с зольностью менее 10%. Пересчет на зольность 20...30%, характерную для поставок углей на ТЭС, приводит к заметным расхождениям расчетных значений выхода летучих и теплоты сгорания по сравнению с результатами их лабораторного определения при факти-