

Анализируя данные, видим, что конечная влажность осадка пропорциональна содержанию тонких частиц. В то же время количество подвижной влаги должно быть обратно пропорционально их содержанию. Это обусловлено тем, что наличие частиц размером менее 50 мкм значительно увеличивает удельную поверхность осадка, а количество адсорбционной и неподвижной капиллярной влаги в первом приближении пропорционально величине этой поверхности. Небольшое отклонение от общей закономерности в случае неподвижной влаги для осадков без тонких частиц и с их содержанием 15% может быть объяснено погрешностью измерений. Экспоненциальный коэффициент, обуславливающий скорость обезвоживания, в целом нелинейно уменьшается с увеличением содержания илстых частиц. Так, при содержании илов 0 и 15% значение этого коэффициента практически постоянно, однако с повышением содержания илов на 15% он уменьшается почти в два раза, а в дальнейшем – более чем на порядок. Чем больше значение этого коэффициента, тем выше скорость обезвоживания, а, следовательно, и производительность фильтра, меньше затраты энергии.

Таким образом, для обеспечения эффективной работы фильтровального оборудования на шламовых продуктах, образованных из углей Западного Донбасса, необходимо удаление илов крупностью менее 50 мкм, причем их содержание не должно превышать 20%.

УДК 622.73

П.И. Пилов, Л.Ж. Горобец, Е.В. Салова, Ю.С. Пеня

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА НАГРУЖЕНИЯ НА МЕХАНОАКТИВАЦИЮ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО УГЛЯ

Согласно новым представлениям о разрушении механоактивация – одна из форм автовозбуждения активности вещества на стадии спонтанного разрушения (авторезонанса) нагруженного твердого тела [1, 2]. Установлено, что динамическая перестройка вещества в процессе измельчения сопровождается генерацией дефектов кристаллической решетки, электромагнитным и акустическим излучением, эмиссией электронов, атомов, частиц, что приводит к интенсификации необратимых превращений в измельчаемом материале, таких как пластическая деформация, образование и развитие трещин, фазовые превращения и химические реакции.

Эффекты механоактивации определяются энергетическими параметрами W_V и $W_{\Delta V}$ стадии диспергирования, завершающей процесс разрушения и формирующей тонкодисперсные активированные фрагменты и отдельности разрушаемой среды. Параметр $W_V = \sigma_0 \varepsilon_0 / 2$ – это энергия, придаваемая телу в процессе нагружения и приходящаяся на единицу его объема, а $W_{\Delta V} = W_V / \varepsilon_d$ – локальная плотность энергии на единицу объема очага разрушения, характеризующая энергетический порог акта диспергирования, при достижении которого срабатывает механизм высвобождения аккумулированной энергии.

Ювенильная поверхность диспергированного вещества содержит активные функциональные группы атомов. В этой связи прогнозная оценка степени механоактивации материала при измельчении проводится по величине параметра дисперсности – приросту удельной поверхности диспергированного продукта $\Delta S/V$. Установлено [3], что параметр $\Delta S/V$ зависит от энергетических свойств материала, проявляющихся в значениях

поверхностной энергии γ , коэффициента полезного действия диспергирования η_d и локальной плотности энергии $W_{\Delta V}$ на стадии диспергирования:

$\Delta S/V \approx (W_{\Delta V} \varepsilon_d \eta_d) / \gamma$ (ε_d – относительная деформация на стадии диспергирования). Из этого следует, что природные энергетические свойства измельчаемого материала ($\gamma, \eta, W_{\Delta V}$) накладывают ограничения на предельно возможную степень диспергирования и механоактивации.

Информацию об энергетических параметрах разрушения, измельчения и механоактивации несет запредельная стадия деформирования и разрушения, анализ которой возможен с использованием полных диаграмм $\sigma - \varepsilon$ нагружения модельных образцов трехосным неравнокомпонентным сжатием. Пример диаграммы деформирования угля показан на рис. 1.

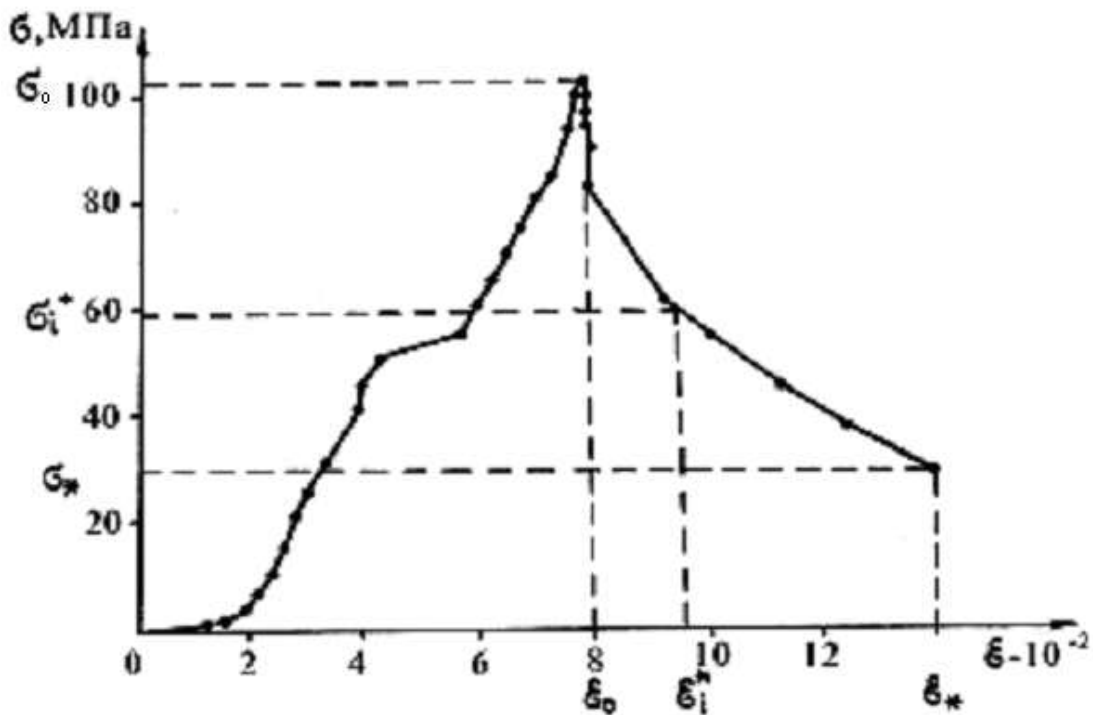


Рис. 1. Диаграмма деформирования угля в режиме трехосного неравнокомпонентного сжатия

Наиболее важными характеристиками диаграммы являются предел прочности σ_0 , остаточная прочность σ^* , деформации ε_0 и ε^* , отвечающие переходу к разупрочнению и остаточной прочности. Из графиков виден стадийный характер деформирования: первый участок имеет малую протяженность и зависит от степени дефектности материала, второй – характеризует упругое деформирование, третий – неупругое деформирование, четвертый – запредельную стадию, которая начинается с релаксации напряжений после достижения максимальной прочности (σ_0). За зоной релаксации напряжений (вертикальный участок графика) наблюдается область интенсивного разрушения ($\sigma_0 - \sigma_i^*$) – стадия быстрой разгрузки напряжений (с максимальным модулем спада графика), сопровождающаяся увеличением деформации, разрыхлением структуры, образованием тонкодисперсных частиц.

На основе полной диаграммы деформирования может быть рассчитан общий удельный расход энергии на процесс измельчения, если полезную работу диспергирования $W_i V_i$ объединить с дополнительными затратами энергии, включающими компоненту действия упругих напряжений $W_0 V_0$ и работу пластического деформирования $W_{nl} V_{nl}$:

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

где V_o, V_i, V_{nl} – объемы зон действия соответственно упругих, разрушающих (диспергирующих) и перемещающих (сдвиговых) напряжений; $V_o = \varepsilon_o V$; $V_{nl} = \varepsilon_{nl} V$; $V_i = \varepsilon_i V$; $\sigma_{nl}, \varepsilon_{nl}$ – изменение напряжений и деформаций на стадии пластической разгрузки; $\sigma_{nl} = \sigma_i^* - \sigma^*$; $\varepsilon_{nl} = \varepsilon^* - \varepsilon_i^*$; $W_{nl} = \sigma_{nl} \varepsilon_{nl} / 2$; $W_o = \sigma_o \varepsilon_o / 2$; $W_i = \sigma_i \varepsilon_i / 2$ ($\varepsilon_i \approx \varepsilon_D$).

Для технологии измельчения концентрация напряжений в измельчаемом материале – положительный фактор, обуславливающим уменьшение в 1,5...4 раза удельных энергозатрат (с увеличением K от 2 до 5). В режимах с повышенной концентрацией напряжений возрастает средняя плотность W_o энергии, накопленной образцом, растет деформация ε_D диспергирования и образованная поверхность $\Delta S/V$, уменьшается, как правило, удельный расход энергии Γ на процесс измельчения.

Показатели измельчения угля при разрушении модельных образцов различными видами сжатия (одноосное и трехосное) при различном уровне концентрации напряжений изображены в таблице. Объем разрушаемых образцов составлял 175 см³.

Таблица

№	Нагружение	σ_o , МПа	ε_o , %	W_o , МДж/м ³	$W_{\Delta V}$, МДж/м ³	β (%) фракции (мкм) менее		$\Delta S/V$, м ² /м ³	Γ , Дж/м ²
						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

Примечание: ООС – одноосное сжатие; ТНС – трехосное неравнокомпонентное сжатие; K – коэффициент концентрации напряжений.

Из таблицы видно, что для измельчения угля энергетически более выгоден режим неравнокомпонентного объемного нагружения. Показано [1, 4], что в режимах трехосного сжатия по сравнению с одноосным можно увеличить в 2...3 раза содержание в измельченном продукте тонких фракций (–100 и –500 мкм) и величину новой активированной поверхности $\Delta S/V$.

Минеральное сырье, обработанное в измельчительных аппаратах, и тонкодисперсные частицы, образованные разрушением природных сред, характеризуются увеличением адсорбционного потенциала по сравнению с исходным материалом аналогичной крупности. Изменение адсорбционных свойств диспергированных порошков может служить параметром для сопоставления их активности, поскольку свободная энергия адсорбции при прочих равных условиях (близких факторах физической и химической природы) зависит от режима нагружения, изменяющего ювенильную поверхность, количество функциональных групп, надмолекулярной структуры, химического состава, теплоты смачивания и растворения вещества.

Энергетическое состояние поверхности измельченных частиц оценивают величиной адсорбционной активности частиц с применением потенцио-метрической методики, разработанной в Технологическом институте (г. Санкт-Петербург) [6, 7]. Методика заключается в измерении потенциала редокс-системы ферро-ферри (Fe^{3+}/Fe^{2+}) в присутствии навески дисперсного материала до установления равновесия между концентрацией железа в растворе и на поверхности диспергированного вещества (рис. 2). Величина условного

адсорбции-онного потенциала тонкодисперсного порошка в условиях некоторой физико-химической системы характеризует величину свободной энергии, запасенной твердым телом при его обработке и разрушении (сжатием, ударом, трением, взрывом и др.). Для конкретного энергетического режима обработки существует предельная величина запасенной телом энергии, которой соответствует максимальное изменение потенциала $\Delta\varphi$ (а в ряде случаев и водородного показателя ΔpH) окислительно-восстановительной системы ферро-ферри в процессе адсорбции ионов Fe на поверхности тонкодисперсного материала (менее 100 мкм).

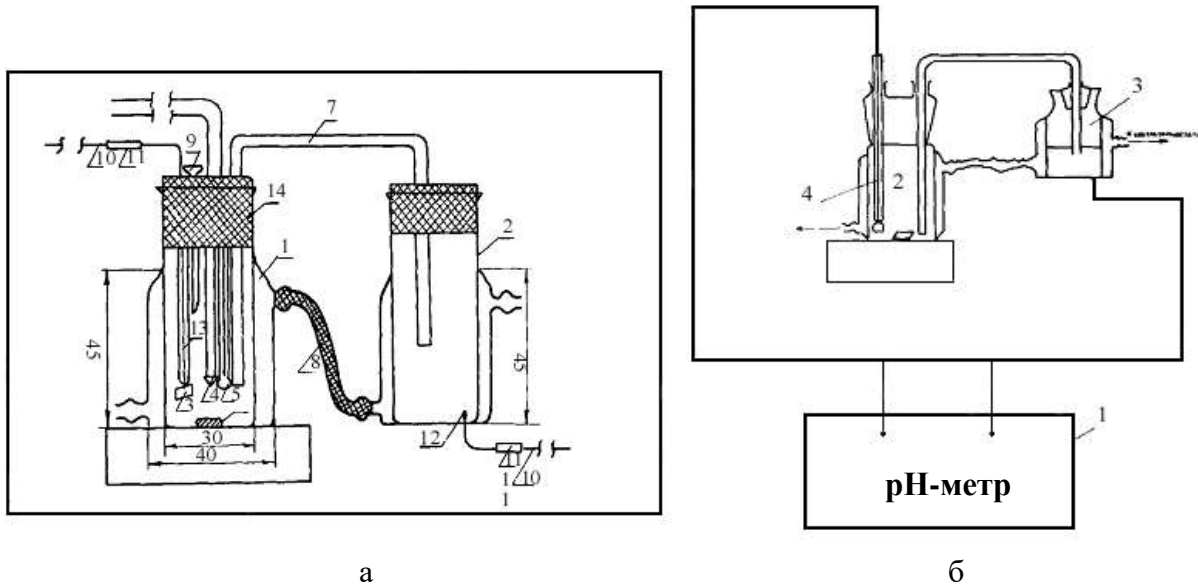


Рис. 2. Потенциометрический метод оценки реакционной способности диспергированных продуктов:

а – ячейка для измерения потенциала: 1 – сосуд с двойными стенками; 2–5 – электроды: 2 – каломельный; 3 – платиновый; 4 – хлорсеребряный; 5 – стеклянный; 6 – мешалка; 7 – электролитический ключ; 8 – резиновый шланг; 9 – воронка; 10 – изолированная медная проволока; 11 – штепсельный разъем;

б – схема потенциометрических измерений: 1 – рН-метр; 2 – электрохимическая ячейка; 3 – каломельный электрод; 4 – платиновый электрод

Начальное значение потенциала, с которого начинается исследование, должно составлять 500...530 мВ. Равновесным значением потенциала считают величину, при которой изменение потенциала за 3 мин. не превысит 1 мВ. Длительность измерения составила 6...12 мин. Масса исследуемой пробы – 15 мг. В процессе адсорбции ионов трехвалентного железа на поверхности тонкодисперсного материала происходит падение потенциала суспензии. Одновременно проводится регистрация параметра рН (начальное значение – 2,6...2,7), так как для некоторых пород величина рН может служить также характеристикой механоактивации.

На рис. 3 – изменение адсорбционного потенциала измельченного угля при нагружении объемным сжатием в зависимости от размера фракции d и средней плотности энергии W_0 при разрушении.

Из графиков рис. 3 видно, что механоактивационные свойства разрушенного продукта более сильно выражены у тонкодисперсных фракций (–40 мкм): $\Delta\varphi = 10\text{--}13$ мВ по сравнению с крупными частицами: $\Delta\varphi = 1\text{--}4$ мВ и $\Delta\varphi = 2\text{--}8$ мВ размерами соответственно до 200 и 100 мкм. Как следует из исследований, изменение адсорбционного потенциала суспензии

тонкодисперсного порошка $\Delta\varphi$ является надежным механоактивационным параметром для оценки реакционной способности измельченных материалов с размерами частиц не крупнее 200 мкм.

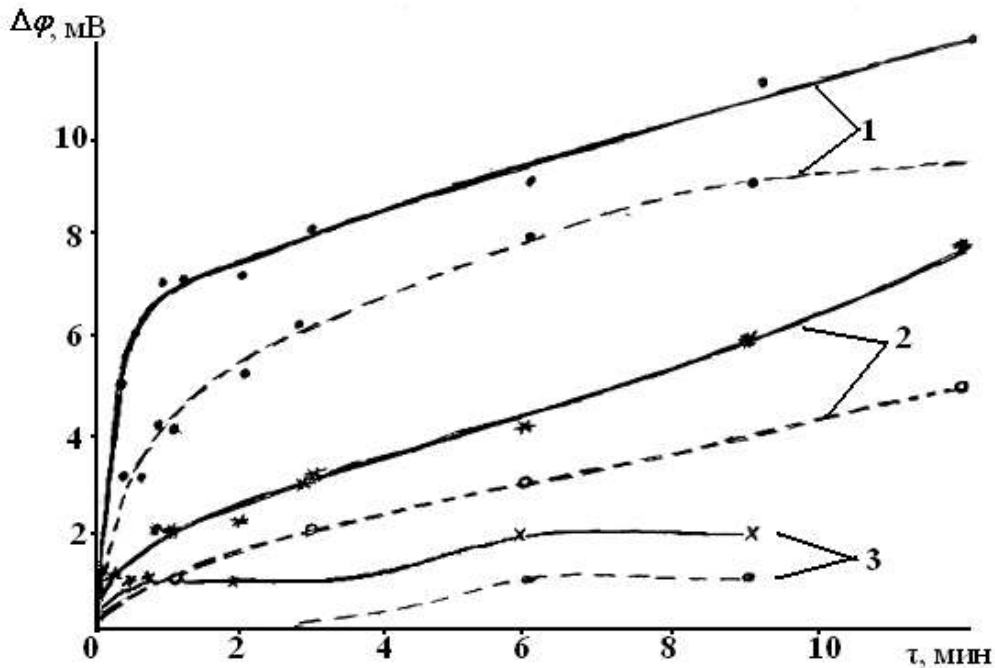


Рис. 3. Кинетика механоактивационного параметра $\Delta\varphi$ для измельченного угля в зависимости от размера фракции d , средней W_o или локальной $W_{\Delta V}$ плотности энергии при разрушении: размер фракции d (мкм): – 1– 40, 2 – 40–100, 3 – 100–200; сплошная линия – $W_o = 0,6 \text{ МДж/м}^3$; $W_{\Delta V} = 25 \text{ МДж/м}^3$; (опыт № 2); пунктирная – $W_o = 0,34 \text{ МДж/м}^3$; $W_{\Delta V} = 13 \text{ МДж/м}^3$; (опыт № 3)

Установлена тенденция усиления механоактивационных свойств тонких частиц угля при более высокой плотности, полученной образцом энергии к моменту разрушения. Например, для фракции угля менее 40 мкм наблюдается увеличение $\Delta\varphi$ на 0,3 мВ в результате прироста W_o на 0,3 МДж/м³.

Однако этот результат не следует считать закономерностью, так как в процессе измельчения с высокой локальной плотностью энергии при разрушении и последующей релаксацией напряжений вещество измельчаемого материала может испытывать твердофазные реакции и фазовые переходы различного рода (плавление, испарение, сублимация), что непредсказуемо может изменить энергетическое состояние и реакционную способность поверхности диспергированного продукта. Например, оплавление частиц с поверхности за счет повышенного энерговыделения при саморазрушении – диспергирования может уменьшить их дефектность и, как следствие, уменьшить величину свободной (избыточной) энергии вещества на поверхности.

Экспериментально установлено, что для оценки степени механохимической активации измельченного цирконового концентрата приемлемы следующие физические и физико-химические параметры: условный адсорбционный потенциал, степень выщелачивания, степень аморфизации, дисперсность, соотношение характерных размеров и коэффициент формы частиц. Эти параметры коррелируют с интенсивностью измельчения для конкретного способа измельчения. На примере кварцевого песка [1, 6] выявлена дисперсность измельченных порошков, соответствующая неизменяющемуся (предельному) уровню характеристик их механоактивации. Определены условия измельчения, при которых достигается значительное изменение технологических свойств ряда сырьевых материалов: технический глинозем, шамот, цемент, шлак, гипс [7–9]. Например, высокую активность

цемента и гипса обеспечивает помол в струйной мельнице. Для изделий, изготовленных на основе тонкодисперсных порошков струйного помола цемента и гипса, наблюдается повышение прочности на 40% по сравнению с вариантом измельчения в барабанной мельнице. Аналогичное повышение прочностных свойств на 33% установлено для обожженных огнеупорных изделий, полученных с добавкой 30...45% тонкой фракции менее 40 мкм струйного помола глинозема или шамота [9]. Преобладающий размер частиц глинозема 2...5 мкм, шамота – 5...10 мкм. Улучшение свойств огнеупорных изделий, их наиболее интенсивное спекание после струйного измельчения объясняют высокой динамичностью нагружения измельчаемых частиц при их высокоскоростных соударениях (скорости порядка сотен метров в секунду).

Вклад механоактивации пропорционален отношению W_v / γ энергетических параметров: критической плотности энергии при разрушении W_v к удельной поверхностной энергии γ измельчаемого материала. Управление эффектами диспергирования и механоактивации возможно путем изменения таких режимных параметров измельчения, как скорость динамической деформации $\dot{\epsilon}$, длительность накачки тела энергией T и локальная плотность энергии $W_{\Delta v}$, достигаемая в условиях измельчения. Установлено влияние способа (интенсивности) нагружения при измельчении на физико-химические свойства диспергированного материала: форму и степень дефектности частиц, различия в энергетическом состоянии поверхности и реакционной способности [5].

Эффекты диспергирования и механоактивации усиливаются в режимах жесткого импульсного нагружения с высокой скоростью динамической деформации ($\cong 10^5 \dots 10^6 \text{ c}^{-1}$) и высокой частотой воздействия, приближающейся к собственной частоте автоколебательного резонанса разрушаемого тела. Экспериментально установлена возможность достижения высоких механоактивационных свойств диспергированных продуктов (циркон, кварцевый песок, железная руда, никелевый концентрат) в импульсном режиме нагружения с высокой скоростью и частотой соударений частиц в процессе измельчения.

Исследования свидетельствуют о том, что в измельчительных устройствах планетарного типа (центробежная и дифференциальная планетарные мельницы), обеспечивающих сочетание ударов высокой энергии с истиранием, достигаются также значительные структурные изменения в диспергируемых веществах. Известно, что при извлечении гуминовых кислот из твердых горючих ископаемых важно обеспечить полноту их выделения из угля. Эта задача решается применением диспергаторов различных вариантов (вибрационной и планетарной мельниц, роторно-пульсационного аппарата, дезинтегратора-активатора и др.) для обработки углещелочных суспензий. Увеличение растворимости гуминовых кислот при тонком измельчении угля объясняют изменением пористой структуры угля, его механодеструкцией, подтвержденной спектрами ЭПР.

На примере бурого угля Александрийского месторождения изучено влияние способа диспергирования на выход гуминовых кислот в процессе щелочного гидролиза [10]. Исследованиями, проведенными в Институте физико-органической химии и углехимии АН Украины (г. Донецк), подтверждено, что при ударно-истирающем воздействии на пробы угля в условиях щелочного гидролиза благодаря деструкции и окислению часть остаточного угля переходит в гуматы.

Указанное выше приводит к увеличению выхода гуминовых кислот на 10...17%. В процессе обработки измельчением отмечен саморазогрев проб до 52–96 °С. По результатам исследований решающий фактор в процессе измельчения бурого угля – режим нагружения. При этом, однако, не обнаружено прямой зависимости между выходом гуминовых кислот и удельной поверхностью измельченного угля. Обоснован оптимальный вариант подготовки угля для получения гуматов – сочетание высокоэнергетического ударного и истирающего нагружений, при котором до 90% сухой беззольной массы Александрийского бурого угля переводится в гуминовые кислоты [10].

Проведенный анализ и экспериментальные исследования позволяют считать целесообразным применение высокоэнергетического нагружения при измельчении (ударное воздействие и динамическое истирание) с плотностью энергии при разрушении – средней 0,6...4 МДж/м³ и локальной 20...200 МДж/м³. Такие воздействия дают возможность изменить физико-химические и, как следствие, механоактивационные свойства тонких и мелких фракций углей (менее 40, 100 и 200 мкм), что может повысить эффективность их технологического передела (брикетирование, щелочной гидролиз). Практическая реализация обработки угля в рекомендуемых режимах возможна в струйных, планетарных мельницах и дезинтеграторах-активаторах.

Список литературы

1. Горобец Л.Ж. Развитие научных основ измельчения твердых полезных ископаемых: Автореф. дисс. д-ра техн. наук: НГУ: Днепропетровск, 2004. – 35 с.
2. Горобец Л.Ж. Новые представления о природе и механизме процесса измельчения // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2003. – Вип. 18(59). – С. 51–55.
3. Горобец Л.Ж., Пилов П.И. Механизм и физические закономерности тонкого измельчения // Тонкоизмельченные и ультрадисперсные материалы в промышленности (производство и применение): Материалы I междунар. науч.-практ. конф. – Санкт-Петербург: ИВА, 2003. – С. 3–7.
4. Горобец Л.Ж. Изучение фундаментальных закономерностей энергетики измельчения // Збагачення корисних копалин. – 1998. – Вип. 2. – С. 36–43.
5. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1979. – 253 с.
6. Исследование реакционной способности механически активированного кварцевого песка / И.М. Юрьевская, В.Г. Корсаков, Т.Л. Вдовина // Журн. прикл. химии. – 1986. – № 1. – С. 187–190.
7. Производство тонкодисперсных материалов в установках струйного измельчения / П.И. Пилов, Л.Ж. Горобец, И.В. Верхоробина, В.Е. Бредихин, С.Н. Гришаков // Тонкоизмельченные и ультрадисперсные материалы в промышленности (производство и применение): Материалы I междунар. научн.-практ. конф. – Санкт-Петербург: "ИВА", 2003. – С. 18–22.
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: Наук. думка, 1983. – С. 6–7.
9. Исследование энергетических характеристик поверхности природных дисперсных материалов потенциометрическим методом / Горобец Л.Ж., Юрьевская И.М., Корсаков В.Г. и др. // Материалы VIII Всесоюз. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. – Ташкент, 1983. – С. 44–45.
10. Интенсификация процесса извлечения гуминовых кислот из бурого угля при диспергировании / Л.В. Гирина, И.Н. Думбай, Л.Ж. Горобец и др. // Химия твердого топлива. – 1985. – № 6. – С. 59–65.