

## Загальні питання технології збагачення

УДК 622.73

**В.С. БІЛЕЦЬКИЙ**, д-р техн. наук  
(Україна, Донецьк, Донецький технічний університет),

**Л.Ж. ГОРОБЕЦЬ**, д-р техн. наук  
(Україна, Дніпропетровськ, Національний гірничий університет)

### ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ТОНКОДИСПЕРСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

*Постановка проблеми та стан її вивчення.* У останні десятиліття особливу увагу вчених привертає дослідження різних алотропних видозмін вуглецю, зокрема природних: алмазу, графіту, лонсдейліту, фулерену, вуглецевих нанотрубок (у тому числі шунгіту – природного нанотехн-логічного матеріалу) і штучних: карбіну, графену, аморфного вуглецю (кокс, вугілля, технічний вуглець, сажа, активоване вугілля) [1, 2].

Водночас у техніці все більше розповсюдження отримують тонкодисперсні вуглецеві матеріали, зокрема тонкодисперсне вугілля та технічний вуглець, тонкоподрібнений аморфний вуглець, активоване вугілля, дослідженню яких присвячено ряд окремих досліджень, у т.ч. і авторів статті [1-15].

*Мета статті* – аналіз перспектив використання тонкодисперсного вугілля та аморфного вуглецю і ефективних технологій їх одержання.

*Вклад основного матеріалу.* Тонкодисперсні активовані вуглецеві матеріали, – вугілля та подрібнений аморфний вуглець, – мають специфічні властивості, які останнім часом все більше викликають зацікавленість науковців і практиків. Розглянемо ці властивості в плані розвитку їх дослідження і можливого практичного використання.

*1. Специфічні властивості і перспективи використання тонкодисперсного вугілля*

*По-перше*, до таких специфічних властивостей треба зарахувати механохімічну активацію органічної речовини, яка викликає зміну фізико-хімічних властивостей вугілля в процесі тонкого подрібнення [8]. При цьому відбувається зміна ближнього порядку атомів вуглецю в структурі вугілля, збільшення дисперсії віддалей між атомами вуглецю і виникнення деформованих зв'язків. В результаті розриву хімічних зв'язків виникають вільні радикали, порушуються вуглець-вуглецеві та вуглець-кисневі зв'язки, виникають нові атомні утворення, переалкілювання конденсованих ароматичних ядер приводить до утворення легких речовин та розчинних продуктів. Механохімічні перетворення для мало-метаморфізованого вугілля, особливо в присутності каталізатора, мають характер механодеструктивного гідрування, отже слід очікувати підвищення ефективності скраплення вугілля.

Зупинемося на закономірностях і технологіях та режимах тонкого подрібнення більш докладно.

При тонкому подрібненні найбільш ефективним є режим навантаження подрібнюваних частинок з високою частотою  $\dot{N}=1/\tilde{T}$  навантажувальних імпу-

**Збагачення корисних копалин, 2012. – Вип. 49(90)**

## **Загальні питання технології збагачення**

льсів і високою швидкістю  $\dot{\epsilon} = v/d$  динамічної деформації в процесі подрібнення ( $v$  – швидкість удару,  $\tilde{T}$  – період руйнування,  $d$  – розмір частинок). З позицій сучасної теорії диспергування [3, 4], що розвивається, для досягнення високих ефектів в подрібнювальних установках необхідно наближати швидкість навантаження подрібнюваних частинок до швидкості авторезонансу, що реалізує граничну швидкість перебудови кристалічної решітки речовини. Це відповідає умові досягнення максимальної величини коефіцієнта трансформації в акустичну енергію придбаної речовиною енергії, що забезпечує максимальне значення К.К.Д. диспергування  $\eta_d$ .

У зв'язку з цим перевагу слід віддати струменевому способу подрібнення, в механізмі якого період взаємних зіткнень частинок (час накачування енергією) порівняний з часом їх руйнування, а це відповідно до теорії призводить до прискореного розвитку авторезонансного руйнування. В роботі [3] показано, що з тривалістю авторезонансної стадії саморуйнування збільшується ступінь диспергування подрібненого продукту. У струминному способі подрібнення джерелом енергії, що забезпечує процеси у млині (руйнування частинок, їх пневмотранспорт, розділення за крупністю, циркуляцію навантаження), є взаємодіючий з частинками газовий струмінь, що організує їх рух і обумовлює високодинамічний механізм руйнування зі змінами структури (механоактивації) подрібненого порошку [3, 5].

При тонкому подрібненні пропорційно збільшенню зовнішньої питомої поверхні порошоків зростає кількість активних функціональних груп речовини, що надає йому нові технологічні властивості, зокрема, підвищену фізико-хімічну активність. Ефекти утворення нової поверхні і механоактивації тонкодисперсного продукту залежать від локальної густини енергії  $W_{\Delta V}$  в зонах диспергування згідно співвідношенню, що включає коефіцієнт корисної дії диспергування  $\eta_d$ , відносну деформацію  $\epsilon_d$  на стадії диспергування і теоретичну поверхневу енергію  $\gamma$  подрібнюваного матеріалу:  $\Delta S/V \approx (W_{\Delta V} \epsilon_d \eta_d) / \gamma$  [3].

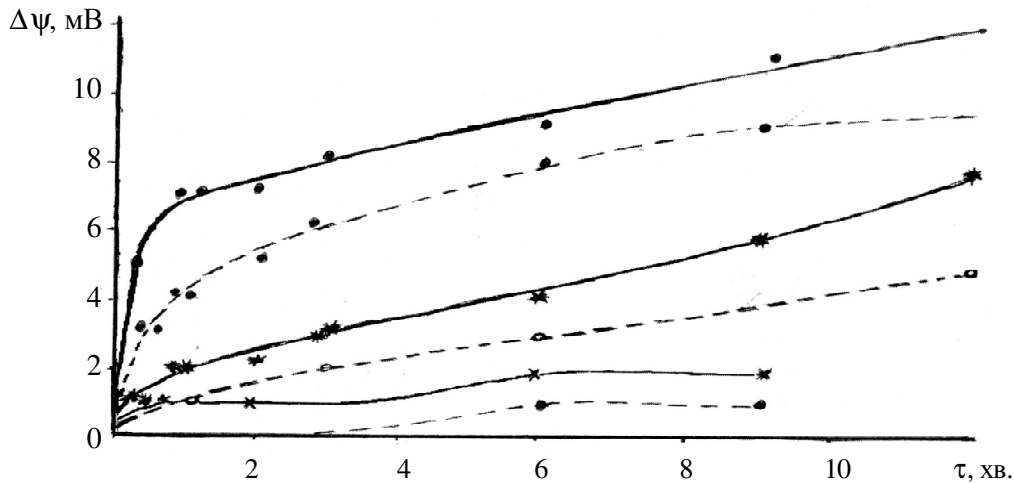
Стадію диспергування, що завершує процес руйнування навантаженого твердого тіла з формуванням тонкодисперсних активованих частинок, характеризують енергетичні параметри густини енергії  $W_V$  і  $W_{\Delta V}$ . Зокрема, параметр  $W_V = \sigma_o \epsilon_o / 2$  – це енергія, придана тілу в процесі навантаження, яка припадає на одиницю його об'єму, а  $W_{\Delta V} = W_V / \epsilon_d$  – локальна густина енергії на одиницю об'єму центру (вогнища) руйнування. Остання характеризує енергетичний поріг акту саморуйнування-диспергування, при досягненні якого спрацьовує механізм вивільнення акумульованої енергії.

Інформацію про названі енергетичні властивості ( $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $W_{\Delta V}$ ) матеріалу, що визначають ефекти механоактивації, можна отримати експериментально шляхом дослідження поза межної стадії деформування і руйнування з використанням діаграм  $\sigma - \epsilon$  навантаження модельних зразків триосьовим нерівнокомпонентним стиском [3]. Встановлено, що при більш високій густині отриманої зразком енергії до моменту руйнування спостерігається тенденція прояви механоактиваційних властивостей тонких (не більше 200 мкм) частинок вугілля. Для

## Загальні питання технології збагачення

оцінки адсорбційної активності подрібнених частинок використовують величину умовного адсорбційного потенціалу  $\Delta\varphi$  дисперсної речовини для заданої фізико-хімічної системи [3, 6]. Параметр  $\Delta\varphi$  характеризує величину вільної енергії, запасеної твердим тілом при його навантаженні.

На рисунку показана зміна в часі механоактиваційного параметра  $\Delta\varphi$  подрібненого вугілля для різних умов: крупність фракції  $d$  (40, 40-100, 100-200 мкм), середній  $W_o$  (0,6-0,34 МДж/м<sup>3</sup>) або локальний  $W_{\Delta V}$  (25-13 МДж/м<sup>3</sup>) густині енергії при руйнуванні (подрібненні).



Кінетика механоактиваційного параметра  $\Delta\varphi$  для подрібнення вугілля при навантаженні одновісним стиском:  
крупність фракції  $d$  (мкм): 1 – 40, 2 – 40-100, 3 – 100-200;  
суцільна лінія –  $W_o = 0,6$  МДж/м<sup>3</sup>;  $W_{\Delta V} = 25$  МДж/м<sup>3</sup>;  
пунктирна –  $W_o = 0,34$  МДж/м<sup>3</sup>;  $W_{\Delta V} = 13$  МДж/м<sup>3</sup>

З графіків видно, що механоактиваційні властивості подрібненого продукту більш сильно виражені у найбільш тонких фракцій (менше 40 мкм):  $\Delta\varphi = 10-13$  мВ в порівнянні з крупними частинками:  $\Delta\varphi = 1-4$  мВ і  $\Delta\varphi = 2-8$  мВ з розмірами відповідно до 200 і 100 мкм. При цьому для фракції вугілля менше 40 мкм у випадку збільшення  $W_o$  на 0,3 МДж/м<sup>3</sup>  $\Delta\varphi$  зростає на 0,3 мВ.

В роботі [7] вивчено вплив способу подрібнення вугілля бурого вугілля Олександрійського родовища у високоенергонапружених апаратах (струменевий, планетарний млини, дезінтегратор-активатор) на його технологічні властивості, зокрема на вихід гумінових кислот в процесі лужного гідролізу. За рахунок подрібнення ударно-стираючими імпульсами навантаження і механоактивації речовини відзначається явище механодеструкції вугілля і перехід тонкодисперсних фракцій вугілля в гумати з виходом гумінових кислот 10-17%. Однак, пряма залежність між виходом гумінових кислот і питомою поверхнею подрібненого вугілля не підтвердилася.

Наведемо ще декілька прикладів. Нашими дослідженнями [9] показано, що тонке подрібнення бурого і газового вугілля 0-3 мм у вібраційному і струминному млині приводить до змін його функціонально-групового складу, а саме до

**Збагачення корисних копалин, 2012. – Вип. 49(90)**

## **Загальні питання технології збагачення**

зменшенням вмісту карбоксильних, карбонільних та аліфатичних груп. Ці зміни, в свою чергу, впливають на процес піролізу вугілля, що проявляється в кількісному виході і якісному складі продуктів. При цьому ступінь подрібнення бурого і газового вугілля із застосуванням струминного млина значно більша ступені подрібнення на вібраційному подрібнювачі. Після подрібнення у вібраційному подрібнювачі основна маса вугілля представлена класом крупності - 0,063 (69,52%) для бурого і 0,045-0,125 (74,29%) для газового вугілля. Після подрібнення у струминному млині основна маса вугілля представлена класом крупності -0,045 (97,02%) для бурого і -0,125 (95,66%) для газового вугілля. Для класу крупності -0,045 мм вихід вугілля, подрібненого у струминному млині, перевищує у 2,5 рази аналогічний вихід вугілля, подрібненого у вібраційному подрібнювачі. Суттєве збільшення параметра дисперсності бурого вугілля у струминному млині відповідно позначається на виході летких і рідких продуктів піролізу.

*По-друге*, суттєве підвищення реакційної здатності поверхні вугілля при його тонкому подрібненні, позитивно впливає на підвищення міцності адгезійного контакту з реагентами у процесах флотації, масляної агрегації, брикетування тощо. Тобто міцність закріплення реагенту на вугільній поверхні за рахунок її механохімічної активації зростає, що позитивно впливає на результат технологічного процесу збагачення і грудкування [10].

*По-третє*, тонке подрібнення радикально збільшує зовнішню питому поверхню вугільного порошку, що у свою чергу спричиняє збільшення частки структурованого реагента-зв'язуючого в тонких плівках реагенту на поверхні субстрату (вугілля, вуглецевого матеріалу). Як результат – збільшується міцність когезійних (аутогезійних) зв'язків омаслених зерен при масляній грануляції і брикетуванні вугілля зі зв'язуючим [10].

Останні дві обставини перспективні в плані приготування спеціальних активованих порошоків вуглецевого матеріалу (які готуються шляхом тонкого подрібнення органічного матеріалу в присутності гідрофобного реагенту). Такі порошки можуть застосовуватися як реактантна добавка у вугільну дрібнодисперсну суміш перед її грануляцією чи брикетуванням, а також використовуватися для покращення якості асфальтобетону [11].

*Четвертою* перспективною властивістю тонкодисперсного вугілля 0-100 (150) мкм є утворення агрегативно стійких текучих тиксотропних ліофобних дисперсних систем з водою і органічними рідинами (напр., нафтою). Це зумовлює можливість приготування висококонцентрованих (порядка 65-70% вугілля) водовугільних і нафтовугільних (мазутовугільних) паливних суспензій, які можуть транспортуватися на далекі відстані трубопровідним транспортом, у цистернах, танкерами тощо і спалюватися на ТЕС, котельнях з розпилом форсунками [12].

### *2. Перспективи використання тонкодисперсного аморфного вуглецю*

Зупинимося тепер на технологіях переробки аморфного вуглецю одержуваного піролізом (напівкоксуванням, коксуванням) твердих горючих копалин (ТГК).

## **Загальні питання технології збагачення**

Стадії термічного розкладу ТГК при піролізі:

а) сушка протікає при кімнатній температурі, інтенсифікується з підвищенням температури нагрівання і практично закінчується при 105-110 °С;

б) 110-200 °С – виділення гігроскопічної і колоїдно-зв'язаної вологи, а також оклюдованих газів, початок термічної деструкції торфу і бурого вугілля;

в) 200-(300-350) °С – термічна підготовка. Утворюються газоподібні продукти термічної деструкції (CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>), відбувається відщеплення термічно нестійких кисеньвмісних груп;

г) 300-500 °С – *напівкоксування*. Посилення термічної деструкції органічної маси вугілля з інтенсивним виділенням газів і парів, а також зі спікливого вугілля рідкої фази (продукти – напівкокс, первинний газ, смола);

г) 550-800 °С – *середньотемпературне коксування*. Посилення процесів деструкції з одночасною інтенсифікацією процесів синтезу (продукти – кокс, газ, смола);

д) 900-1100 °С – *високотемпературне коксування* з переважанням процесів синтезу (продукти – кокс, газ, смола);

е) 1300-3000 °С – графітизація (термографіт, газ). [2].

Високомолекулярна природа більшої частини речовин викопного вугілля, його поліструктурність зумовлюють складний характер процесів термохімічних перетворень, що супроводжуються у випадку спікливого кам'яного вугілля утворенням в інтервалі температур 350-550 °С пластичної маси, властивості якої визначають в звичайних умовах коксування можливість сплавлення вугілля і утворення коксу або напівкоксу з необхідними фізико-механічними властивостями.

Вміст вуглецю в напівкоксі завжди вищий, ніж у початковому вугіллі, причому, чим молодше вугілля, тим більше зростає вміст вуглецю в напівкоксі. Так, якщо у вугіллі вміст C<sup>daf</sup> – від 68 до 85%, то в напівкоксі – від 84,4 до 91,8%. Вміст водню у вугіллі змінюється від 9,15 до 3,86%, а в напівкоксі – 4,38-2,65%, тобто на 5,3 і 1,7%. Вміст кисню в напівкоксі не перевищує 5%. Напівкокс має підвищену пористість (40-45% проти 5-6% у вугіллі) і відповідно малу насипну щільність (0,5-0,6 т/м<sup>3</sup>) [2].

Кокс характеризується наступними основними показниками: дійсна густина 1800-1950 кг/м<sup>3</sup>; насипна густина 400-500 кг/м<sup>3</sup>; пористість 49-53%; вихід легких речовин 0,7-1,2%; вміст вуглецю – понад 96,5%; вологість – менше 5%; зольність 10-11%; вміст сірки 1-2%; теплота згоряння 32 МДж/кг. [2].

Таким чином, тверді продукти піролізу ТГК містять від 84-91 до 96,5% і більше вуглецю і є високопористими. По суті, це різновид аморфного вуглецю, який при подрібненні до 5-10 мікрон дає продукт аналогічний технічному вуглецю.

Одним з перспективних напрямків використання тонкоподрібненого аморфного вуглецю розглядається виготовлення адсорбентів із загальною поверхнею (за методом БЕТ) порядку 500-1500 м<sup>2</sup>/г і більше. Адсорбенти застосовують у протигазах, у якості носіїв каталізаторів, для очищення газів, спиртів, масел, для поділу спиртів, при переробці нафти, в медицині для поглинання газів і

## **Загальні питання технології збагачення**

отрут. Адсорбенти також широко застосовують в установках з розділення повітря-азотних і кисневих генераторах, а також при виділенні водню – у водневих генераторах [13-15].

Можливість досягнення цих параметрів, характерних для вуглецевих адсорбентів, була перевірена шляхом струминного подрібнення твердого залишку піролізу.

Випробування струминного подрібнення з метою підвищення дисперсності порошкового вуглецевого матеріалу (технічного вуглецю з густиною порошку –  $1,87 \text{ г/см}^3$ ) були проведені на дробленому матеріалі крупністю менше 0,5 мм при вмісті фракцій +0,4 мм 4% і -63 мкм до 30%. Нижче перераховані технологічні показники струминного подрібнення порошку технічного вуглецю.

– Продуктивність струменевого млина при тиску  $P = 0,4 \text{ МПа}$  і частоті  $n = 2000-2500 \text{ хв}^{-1}$  обертання класифікатора склала  $Q = 10,9-15,6 \text{ кг/год}$ ; середня величина для режиму підвищеної дисперсності  $Q = 12,0 \text{ кг/год}$ ;

– питома витрата енергоносія  $q = 5,8-8,3 \text{ м}^3/\text{кг}$ ;

– питома поверхня  $S \text{ (м}^2/\text{г)}$  подрібненого матеріалу (на приладі Товарова Т-3)  $S = 3,36-3,95 \text{ м}^2/\text{г}$ , еталонного порошку –  $S = 3,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ;

– масова частка продукту фільтра – 5,8-8,3%.

Собівартість струминного подрібнення визначається переважно витратами на енергоносії, рівень яких варіює в залежності від величини питомої витрати енергоносія і його ціни. При прогнозуванні енергоємності промислової струменевої установки слід мати на увазі, що продуктивність установки і питома витрата енергоносія знаходяться в залежності від типорозміру установки. При продуктивності струменевої установки до 2000 кг/год величина питомої витрати повітря (тиском 0,4 МПа) при струменевій технології одержання продукту з середнім розміром частинок 10-20 мкм і з питомою поверхнею  $S_{ц} \cong 0,4-0,6 \text{ м}^2/\text{г}$  складає за дослідними даними 1,1-1,3  $\text{м}^3/\text{кг}$  (подрібнювані матеріали – шлак, шамот, пісок, циркон, клінкер, талько-магнезитові породи). Збільшення типорозміру установки від продуктивності 10 до 2000 кг/год призведе до зменшення енергоємності ( $\text{м}^3/\text{кг}$ ) в 7,3-6,1 разів:  $q_{10} / q_{2000} = 8,0 / 1,1-1,3 = 7,3-6,1$ . Однак з урахуванням оберненої пропорційності питомої витрати та середнього розміру частинок продукту при зменшенні  $d_{cp}$  від 15 мкм до 3-5 мкм реальна величина  $q$  може збільшитися в 3-5 разів:  $15 / (3-5) = 5-3$ . В результаті прогнозна оцінка питомої витрати енергоносія  $q_{2000}$  для продуктивності млина порядку 2 т / год може скласти величину  $q_{2000} = 1,3 \times (3-5) = 3,9-6,5 \text{ м}^3/\text{кг}$  при отриманні тонкодисперсного продукту з питомою поверхнею порядку  $S \cong 1-3 \text{ м}^2/\text{г}$ .

В результаті досліджень авторів і аналізу сучасної проблематики отримання тонкодисперсних вуглецевих матеріалів встановлено наступне.

### *Висновки*

1. Тонкодисперсні активовані вуглецеві матеріали – вугілля та подрібнений аморфний вуглець мають специфічні властивості, зокрема завдяки механохімічній активації органічної речовини, яка найбільш ефективно реалізується у високоенергонапружених апаратах (струменевий, планетарний млини, дезінтегра-

## **Загальні питання технології збагачення**

тор-активатор). Механоактиваційні властивості подрібненого продукту більш сильно виражені у найбільш тонких фракцій.

2. Велика зовнішня питома поверхня тонких вуглецевих порошоків та активність їх поверхні обумовлюють особливі характеристики рідини в зоні "адгезив-субстрат", що має суттєві технологічні наслідки:

– підвищення міцності адгезійного контакту вугільних зерен з реагентами у процесах флотації, масляної агрегації, брикетування тощо;

– підвищення міцності когезійних (аутогезійних) зв'язків омаслених зерен при масляній грануляції і брикетуванні вугілля зі зв'язуючим;

Зазначене підвищення міцності адгезійного та когезійного контактів перспективне при приготуванні спеціальних активованих порошоків вуглецевого матеріалу, які можуть застосовуватися як реактантна добавка у вугільну дрібнодисперсну суміш перед її грануляцією чи брикетуванням, а також використовуватися для покращення якості асфальтобетону тощо.

– можливість одержання агрегативно стійких текучих тиксотропних ліофобних дисперсних систем з водою і органічними рідинами (напр., нафтою). Це зумовлює можливість приготування висококонцентрованих (порядка 65-70% вугілля) водовугільних і нафтовугільних (мазутовугільних) паливних суспензій.

3. Одним з перспективних напрямків досліджень є переробка аморфного вуглецю одержуваного піролізом (напівкоксуванням, коксуванням) твердих горючих копалин. Показано, що струменеве подрібнення технічного вуглецю крупністю менше 0,5 мм дозволяє отримати тонкодисперсні вуглецеві порошки із зовнішньою питоною поверхнею 3,36-3,95 м<sup>2</sup>/г.

4. З позицій сучасної теорії диспергування для досягнення високих ефектів в подрібнювальних установках необхідно наближати швидкість навантаження подрібнюваних частинок до швидкості авторезонансу, що реалізує граничну швидкість перебудови кристалічної решітки речовини. У зв'язку з цим перевагу слід віддати струменевому способу подрібнення, в механізмі якого період взаємних зіткнень частинок порівняний з часом їх руйнування, що призводить до прискореного розвитку авторезонансного руйнування.

### **Список літератури**

1. Сладков А.М. Карбин – третья аллотропная форма углерода: Монография / Под ред. Ю.Н. Бубнов – М.: Наука, 2003.

2. Саранчук В.І., Ільяшов М.О. Основи хімії і фізики горючих копалин. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – 640 с.

3. Горобец Л.Ж. Развитие научных основ измельчения твердых полезных ископаемых: Автореф. дисс. ... д-ра техн. наук. – Д.: НГУ, 2004. – 35 с.

4. Горобец Л.Ж. Новые представления о природе и механизме процесса измельчения // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2003. – Вып. 18(59). – С. 51-55.

5. 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. – К.: Наук. думка, 1983. – С. 6-7.

6. Исследование энергетических характеристик поверхности природных дисперсных материалов потенциометрическим методом / Л.Ж. Горобец, И.М. Юрьевская, В.Г. Корсаков и др. // Тез. докл. 8 Всес. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. –

**Збагачення корисних копалин, 2012. – Вип. 49(90)**

## **Загальні питання технології збагачення**

---

Ташкент, 1983. – С. 44-45.

7. 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.

8. Молчанов В.И. Активация минералов при измельчении. – М.: Недра, 1988. – 208 с.

9. Вплив подрібнення бурого вугілля Олександрійського родовища на результати піролізу / В.С. Білецький, О.О. Красілов, Т.Г. Шендрік та ін. // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2009. – Вип. 35(76). – С. 57-63.

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

11. Богуславский А. М., Гезенцевей Л.Б. Дорожный асфальтобетон – М. Изд-во Транспорт, 1985. – 350 с.

12. Круть О.А. Водовігульне паливо. – К.: Наукова думка, 2002. – 172 с.

13. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – 542 p.

14. Свойства адсорбентов, полученных щелочной активацией александрийского бурого угля / Ю.В. Тамаркина, В.Г. Колобродов, Т.Г. Фендрик та ін. // ХТТ. – 2009. – № 4. – С. 44-48.

15. Marsh H., Heintz E.A., Rodrigues-Reinoso F. Introduction to carbon technologies. – Alicante: Universidad, 1997. – 696 p.

© Білецький В.С., Горобець Л.Ж., 2012

*Надійшла до редколегії 05.02.2012 р.*

*Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*