

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.12.044>

УДК 622.794

В.С. Білецький¹, О.А. Круть²

¹Полтавський національний технічний університет ім. Юрія Кондратюка

²Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, Київ

E-mail: akrut2010@bigmir.net

Прояви ефекту Ребіндера та “ефекту адсорбційного розкриття поверхні порового простору” при підготовці водовугільного палива

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Д.О. Єгорем)

Досліджено прояв ефекту Ребіндера (адсорбційне зниження міцності) при подрібненні вугілля в процесі підготовки водовугільного палива. Встановлено, що зволоження вугілля перед його подрібненням зменшує його міцність, підвищує дробимість, що обумовлює значне збільшення виходу тонких класів крупності. Крім того, вторинний по відношенню до ефекту Ребіндера «ефект адсорбційного розкриття поверхні порового простору» зумовлює зміщення гідрофільно-гідрофобного балансу зовнішньої поверхні в бік гідрофільності. Ці чинники (тонкої гранулометрії та гідрофілізації зовнішньої поверхні вугілля) сприяють покращенню технологічних характеристик водовугільного палива, а саме — зменшення в'язкості суспензії, збільшення агрегативної і седиментаційної стійкості водовугільного палива.

Ключові слова: водовугільне паливо, подрібнення вугілля, ефект Ребіндера.

Одержання водовугільного палива високої концентрації з прийнятними для практики реологічними характеристиками і седиментаційною стійкістю є серйозною науковою і технологічною проблемою [1]. У ході наукових експериментів було помічено вплив на ці характеристики попереднього зволоження вугілля, що й зумовило подальше дослідження цих взаємозв'язків.

Проникнення води у поровий простір викликає зміну механічних властивостей твердих тіл внаслідок фізико-хімічних процесів, що обумовлюють зменшення поверхневої (міжфазної) енергії тіла (так званий ефект Ребіндера) [2, 3]. Зокрема, проникнення водної фази проявляється в зниженні міцності і підвищенні крихкості, пластичності твердих тіл, що полегшує їх руйнування, диспергування. Сучасне теоретичне пояснення механізму дії ефекту Ребіндера включає, по-перше, розклинювальну дію адсорбованих у верхів'ях тріщин (дислокацій) молекул, особливо молекул поверхнево-активних речовин (ПАР), і по-друге, охолодження мікротріщин розміром у декілька атомів кристалічної ґратки у водному середови-

щі і у такий спосіб унеможливлення їх «зживлення». Наступні механічні впливи розширюють ці мікротріщини, що спричиняє більш легке і менш енерговитратне руйнування твердого тіла.

Відомо, що при зволоженні кам'яного вугілля міцність його знижується на 18–20 %. Ще більшого позитивного ефекту (адсорбційного зниження міцності вугілля мінімум вдвічі, можна досягти при насиченні вугільної маси розчинами поверхнево-активних речовин.

У роботі [1] емпірично виявлено вплив попереднього зволоження вугілля на реологічні характеристики водовугільної суспензії, але теоретична інтерпретація цього явища відсутня.

У ході досліджень порівнювалися варіанти помелу вугілля з попереднім зволоженням і проникненням води в пори і без зволоження (тобто в умовах при яких мало місце адсорбційне зниження міцності вугілля (ефект Ребіндера) і в звичайних умовах.

Обидва технологічних варіанти приготування водовугільного палива були проведені при одній і тій же продуктивності млина, а також однаковій кількості і співвідношенні компонентів водовугільного палива, при яких масова концентрація його становила 62 %. Якість готового водовугільного палива оцінювалася за гранулометричним складом подрібненого продукту, реологічних характеристиках і седиментаційній стійкості.

Гранулометричний склад продукту подрібнення в кульовому млині зі зволоженням вугілля перед подрібненням і без зволоження наведено в табл. 1. Порівняння варіантів подрібнення показує, що в першому випадку (без попереднього зволоження) вміст класу + 0,1 мм складає 24,35 %, а в другому – 11,8 %; відповідно класу 0–0,04 мм 52,92 % проти 63,1 %, а класу – 0,02 мм 24,0 % проти 29,3 %.

Одночасно вимірювалася в'язкість і статична стабільність водовугільного палива при зберіганні.

Порівняльна оцінка основних властивостей і параметрів водовугільних суспензій при масовій концентрації $C = 62\%$, приготованих за різними варіантами технологій, наведена в табл. 2. Аналіз наведених в табл. 2 даних показує, що реологічні параметри водовугільної суспензії, приготовленої з попереднім зволоженням вугілля, залишаються практично незмінними.

Таким чином, виконані експериментальні дослідження показують, що введення в технологічний процес приготування водовугільного палива додаткової операції попереднього зволоження вугілля (перед подрібненням) дозволяє при інших рівних умовах забезпечити більш

Таблиця 1. Гранулометричний склад подрібненого вугілля

Класи крупності, мм	Без попереднього зволоження		З попереднім зволоженням	
	вихід класу, $\gamma\%$	сумарний вихід, $\Sigma\gamma\%$	вихід класу, $\gamma\%$	сумарний вихід, $\Sigma\gamma\%$
0,30–0,50	1,86	1,86	0,50	0,50
0,25–0,30	4,37	6,23	2,50	36,90
0,10–0,25	18,12	24,35	8,80	11,80
0,08–0,10	15,29	39,64	19,20	31,00
0,04–0,08	7,44	47,08	5,90	36,90
0,00–0,04	52,92	100,0	63,10	100,0
Всього	100,0	—	100,0	—

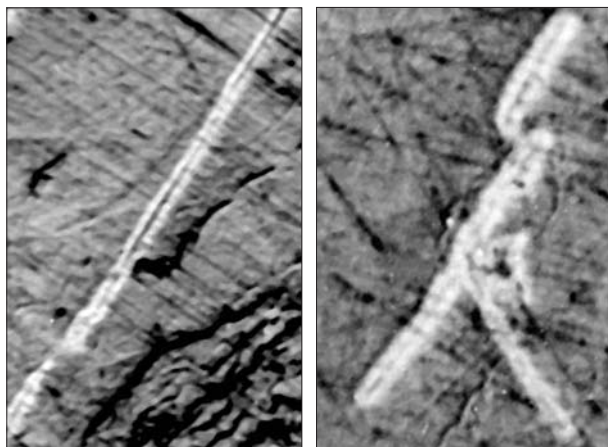


Рис. 1. Фрагменти аншлифів зерен вугілля, які містять пори довжиною до 0,1 мм; білий контур — окиспівка на поверхні пор

Разом з тим, В.С. Білецьким була сформульована гіпотеза впливу ефекту Ребіндера не тільки на гранулометричний склад твердої фази вугілля при приготуванні ВВП, а й на гідрофільно-гідрофобний баланс новорозкритої вугільної поверхні.

Питання зовнішнього (технологічного) прояву ефекту адсорбційного розкриття поверхні порового простору твердої фази зводиться до наступного — чи відрізняється і наскільки відрізняється гідрофільно-гідрофобний баланс новоутвореної поверхні при подрібненні вугілля із застосуванням і без застосування ефекту Ребіндера.

Для цього було поставлено експеримент з вивчення впливу попереднього зволоження вугілля на дзета-потенціал подрібненого вугілля [5], а також проведені мікроскопічні дослідження поверхні вугільних пор і свіжовідкритої поверхні подрібненого вугілля. На рис. 1 і 2 наведені фрагменти аншлифів зерен вугілля, одержані за розробленою нами методикою [6].

Як бачимо, поверхня пор вкрита окиспівкою різної товщини, що вказує на різний ступінь окисненості вугільної поверхні в порах (рис. 1). Водночас на поверхні зерен щойно подрібненого вугілля окиспівка відсутня (рис. 2).

Зміна гідрофобно-гідрофільного балансу твердої фази при подрібненні із застосуванням і без застосування ефекту Ребіндера пояснюється тим, що у першому випадку руйну-

тонкий помел вугілля в кульовому млині і значно збільшити вихід класів, що визначають реологічні характеристики суспензії та агрегативний стан дисперсної системи.

Зафіксоване покращення технологічних характеристик ВВП при попередньому зволоженні вугільної маси перед її подрібненням в процесі приготування ВВП — зменшення в'язкості суспензії, збільшення агрегативної і седиментаційної стійкості водовугільного палива, в роботі [4] пояснене проявом ефекту Ребіндера, а саме — адсорбційне зниження міцності вугілля при зволоженні його перед подрібненням приводить до більш тонкого помелу вугілля.

Таблиця 2. Основні параметри і властивості водовугільних суспензій

Параметр	Варіант	Час зберігання суспензії, год					
		0	24	72	120	240	360
Дотичне напруження зсуву τ (Па) при швидкості зсуву $\dot{\gamma} = 9 \text{ c}^{-1}$	1	10,5	12,5	13,6	14,2	16,0	16,2
	2	13,5	13,4	13,5	13,6	13,6	13,5
Ефективна в'язкість η (Па · с) при швидкості зсуву $\dot{\epsilon} = 9 \text{ c}^{-1}$	1	1,17	1,39	1,51	1,58	1,78	1,80
	2	1,50	1,49	1,50	1,51	1,51	1,51
Статична стабільність, %	1	100	96,8	90,8	85,0	74,6	66,7
	2	100	100	100	100	99,6	98,8

Примітка. 1, 2 — подрібнення без і з попереднім зволоженням вугілля відповідно

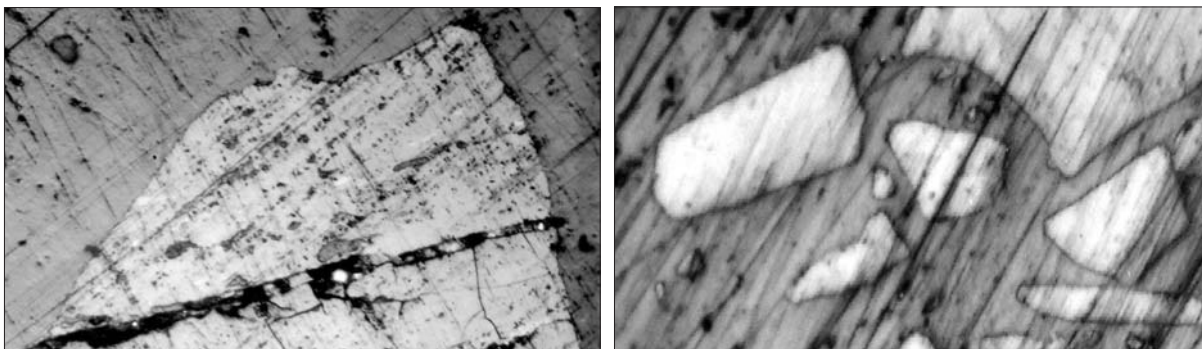


Рис. 2. Фрагменти аншліфів зерен шойно подрібненого вугілля (клас крупності 0,1–0,2 мм); окисплівка на поверхні зерен відсутня

вання твердої фази відбувається переважно по порах і тріщинах, поверхня яких окиснена, у другому — як по порах і тріщинах, так і по суцільному тілу зерна.

Зміна гідрофобно-гідрофільного балансу твердої фази вугілля при подрібненні вугілля із застосуванням ефекту Ребіндера (попереднє зволоження) названа нами «ефектом адсорбційного розкриття поверхні порового простору твердої фази». По суті цей ефект є «вторинним», бо він супроводжує відомий ефект Ребіндера і полягає у переході внутрішньої поверхні пор у зовнішню поверхню зерен при подрібненні твердого матеріалу.

У випадку окисненої поверхні пор спостережуваний «ефект адсорбційного розкриття поверхні порового простору твердої фази» обумовлює збільшення дзета-потенціалу твердої фази у водному середовищі, спричиняє гідрофілізацію вугільної речовини [5] (рис. 3). Це, в свою чергу, викликає зміну технологічних характеристик подрібненої водовугільної суспензії — покращення її реологічних характеристик та збільшення седиментаційної та агрегаційної стійкості.

Прояв «ефекту адсорбційного розкриття поверхні порового простору твердої фази», тобто зсув сумарного (інтегративного) гідрофільно-гідрофобного балансу зовнішньої поверхні вугільних зерен після їх подрібнення без застосування попереднього зволоження твердої пористої маси у гідрофобну область, а при попередньому зневодненні — у гідрофільну має ряд технологічно (в інших випадках — геологічно) значимих наслідків. Крім вищезазначеного впливу на реологію та седиментаційну і агрегаційну стійкість водовугільного палива, зазначений ефект впливає на характеристики інших водних суспензій, гідросумішей і пульп, особливо тих, де за теорією ДЛФО (стійкості ліофобних колоїдів) важливим є баланс плівкової, адсорбційної та гравітаційної вологи. Зокрема це має місце для цементних розчинів, пливунів, при зневодненні тонкодисперсних мінералів, їх гідротранспорту, що може бути предметом окремих досліджень.

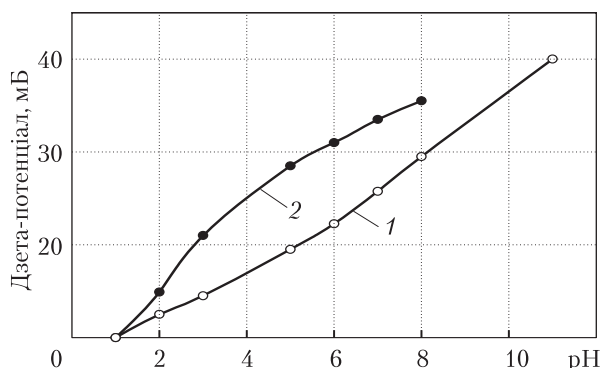


Рис. 3. Зміна дзета-потенціалу вугілля марки Г водовугільної суспензії, приготовленої за різними технологіями: 1 — без зволоження вугілля перед подрібненням; 2 — з попереднім зволоженням перед подрібненням

Таким чином, виконані експериментальні дослідження дозволяють стверджувати, що введення в технологічний процес приготування ВВП додаткової операції попереднього зволоження вугілля (перед подрібненням) дозволяє при інших рівних умовах забезпечити, по-перше, більш тонкий помел вугілля в кульовому млині і значно збільшити вихід тонких класів, по-друге, змістити гідрофобно-гідрофільний баланс твердої фази в гідрофільний бік, що значно покращує реологічні характеристики суспензії та агрегативний стан дисперсної системи.

Теоретично експериментальні дані пояснюються дією ефекту Ребіндера (адсорбційне зниження міцності вугілля при зволоженні його перед подрібненням) та супроводжуваним його «ефектом адсорбційного розкриття поверхні порового простору твердої фази». Останній полягає у зміні гідрофобно-гідрофільного балансу твердої фази при її подрібненні, яка обумовлена переходом внутрішньої поверхні пор у зовнішню поверхню зерен при подрібненні твердого матеріалу. У випадку окисненої поверхні пор спостережуваний «ефект адсорбційного розкриття поверхні порового простору твердої фази» обумовлює збільшення дзета-потенціалу твердої фази у водному середовищі, спричиняє гідрофілізацію вугільної речовини, що зафіксовано на прикладі подрібнення вугілля марки Г.

Експериментально зафіксовано наявність оксиплівки на поверхні пор вугілля і їх відсутність на свіжорозкритій вугільній поверхні, що обумовлює зміну дзета-потенціалу вугілля в залежності від способу його подрібнення (із застосуванням чи без застосування ефектів Ребіндера і адсорбційного розкриття поверхні порового простору твердої фази).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Круть А.А., Папаяни Ф.А.* Технология приготовления водоугольного топлива с предварительным смешением исходных компонентов // Зб. наук. праць Нац. гірн. академії. — Дніпропетровськ, 2001. — № 3. — С. 111—118.
2. *Горюнов Ю.В., Перцов Н.В., Сумм Б.Д.* Эффект Ребиндера. — Москва: Наука, 1966. — 126 с.
3. *Ребиндер П.А., Щукин Е.Д.* Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения // Успехи физ. наук, 1972. — **108**, № 1. — С. 3.
4. *Білецький В.С., Світлий Ю.Г., Круть О.А.* Використання ефекту Ребіндера при підготовці водовугільного палива // Гірн. вісн. — 2012. — № 95. — С. 140—144.
5. *Білецький В.С., Сергєєв П.В., Круть О.А., Світлий Ю.Г., Зубкова Ю.М.* Ефекти адсорбційного зниження міцності і розкриття поверхні порового простору твердої фази при підготовці водовугільного палива // Збагачення корисних копалин. — 2012. — Вип. 48 (89). — С. 54—60.
6. *Белецький В.С., Самылин В.Н.* Методика определения степени окисленности угля // Завод. лаборатория. — 1991. — № 11. — С. 42—43.

REFERENCE

1. *Krut A.A., Papayani F.A.* Proc. of scientific papers of National mining academy. Dnepropetrovsk, 2001, No 3: 111-118 (in Ukrainian).
2. *Goryunov Yu.V., Pertsov N.V., Summ B.D.* The Rebinder effect, Moscow: Nauka, 1966 (in Russian).
3. *Rebinder P.A., Schukin E.D.* Success of Phys. Scie., 1972, **108**, Iss. 1: 3 (in Russian).
4. *Biletskiy V.S., Svitliy Yu.G., Krut O.A.* Mining bulletin 2012, No. 95: 140-144 (in Ukrainian).
5. *Biletskiy V.S., Sergeev P.V., Krut O.A., Svitliy Yu.G., Zubkova Yu.M.* Enrichment of fossil fuel, 2012, Iss. 48 (89): 54-60 (in Ukrainian).
6. *Beletskiy V.S. Samylin V.N.* Factory laboratory, 1991, No. 11: 42-43 (in Russian).

Надійшло до редакції 16.05.2016

В.С. Билецкий¹, А.А. Круть²

¹Полтавский национальный технический университет им. Юрия Кондратюка

²Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев

E-mail: akrut2010@bigmir.net

ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА РЕБИНДЕРА
И «ЭФФЕКТА АДСОРБЦИОННОГО РАСКРЫТИЯ
ПОВЕРХНОСТИ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА»
ПРИ ПОДГОТОВКЕ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

Исследовано проявление эффекта Ребиндера (адсорбционное снижение крепости) при дроблении угля в процессе подготовки водоугольного топлива. Установлено, что увлажнение угля перед его дроблением уменьшает его крепость, повышает дробимость, что обуславливает существенное увеличение выхода тонких классов крупности. Кроме того, вторичный по отношению к эффекту Ребиндера “эффект адсорбционного раскрытия поверхности порового пространства” вызывает смещение гидрофильно-гидрофобного баланса внешней поверхности в сторону гидрофильности. Эти факторы (тонкой granulometрии и гидрофилизации внешней поверхности угля) обуславливают улучшение технологических характеристик водоугольного топлива, а именно — уменьшение вязкости суспензии, увеличение агрегативной и седиментационной стойкости водоугольного топлива.

Ключевые слова: водоугольное топливо, дробление угля, эффект Ребиндера.

V.S. Biletskiy¹, O.A. Krut²

¹Yurii Kondratyuk Poltava National Technical University

²Coal Energy Technology Institute of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: akrut2010@bigmir.net

APPEARANCE OF THE REBINDER EFFECT
AND “EFFECT OF ADSORPTIVE DEPLOYMENT
OF POROUS STRUCTURE SURFACE” DURING
THE COAL-WATER FUEL PREPARATION

The appearance of the Rebinder effect (decrease in the strength caused by adsorption) under the coal crushing during the preparation of coal-water fuel has been studied. It is found that the coal humidification made before the coal crushing leads to a decrease in its strength and increases its crushability, which results in a significant increase in the yield of a class of finer particles (having less diameters). In addition, the secondary (related to the Rebinder effect) “effect of adsorptive deployment of the surface of porous structure” leads to a shift of the hydrophilic-hydrophobic balance of the external surface toward to the hydrophilic one. These factors — finer granulometry and hydrophilization — favor technological characteristics of coal-water fuel, namely: a decrease in the viscosity of a coal-water suspension and an increase in the aggregative and sedimentation stabilities of coal-water fuel.

Keywords: coal-water fuel, crushed coal, Rebinder effect.