

Ю.К. Гаркушин, канд. техн. наук, **Т.Г. Шендрік**, докт. хім. наук,
В.С. Білецький, д-р. техн. наук, **П.В. Сергєєв**, канд. техн. наук,

ЗАСТОСУВАННЯ ДЕРИВАТОГРАФІЇ ДЛЯ ОЦІНКИ СТРУКТУРИ ВОДИ НА ВУГІЛЬНІЙ ПОВЕРХНІ

Запропоновано використовувати дериватографічний метод для дослідження структури водних плівок на вугільній поверхні. Він дозволяє ідентифікувати деякі види вологи, зокрема відрізнити плівкову вологу від інших видів вологи. У випадку гідрофільних матеріалів цей метод дозволяє виділити окремі види плівкової вологи (імовірно, міцно зв'язану і адгезійну).

Ключові слова: вугілля, зневоднення, структура води, плівкова волога, дериватографічний метод.

Предложено использовать дериватографический метод для исследований структуры водных пленок на угольной поверхности. Он позволяет идентифицировать некоторые виды влаги, в частности, отличить пленочную от других видов влаги. В случае гидрофильных материалов этот метод позволяет выделить отдельные виды пленочной влаги (вероятно, прочно связанную и адгезионную).

Ключевые слова: уголь, обезвоживание, структура воды, пленочная влага, дериватографический метод.

Актуальною проблемою дослідження процесу зневоднення дрібних і тонкодисперсних матеріалів є розробка надійних методів оцінки структури води на твердій поверхні. При цьому особливо гостро стоїть питання визначення співвідношення між кількістю поверхневої вологи, яка може бути механічно видалена, і тією, яка не видаляється механічними методами – фільтрацією, центрифугуванням тощо. Остання представлена структурованими (граничними) плівками.

Проблема раніше вивчалася рядом авторів [1-4], однак якісна і кількісна оцінка плівкової вологи залишається неоднозначною.

Мета цієї статті – пошук і дослідження нових методологічних підходів ідентифікації різних видів вологи на поверхні вугілля.

Розглянемо деякі сучасні методи кількісної оцінки різних видів вологи.

1. Як справедливо відмічено в [2], існують методи досить надійного визначення міцно зв'язаної вологи (гігроскопічної), наприклад згідно ГОСТ 8719-70 і його еквівалентів. Що стосується інших форм вологи, то відсутність чітких границь між окремими видами вологи (в т.ч. за енергетичними показниками зв'язку “тверде-рідина”) утруднюють їх кількісну оцінку.

2. Спроба ідентифікації окремих видів вологи і їх кількісне визначення зроблене в [2,5] за допомогою термограм ізотермічної сушки сілікагеля

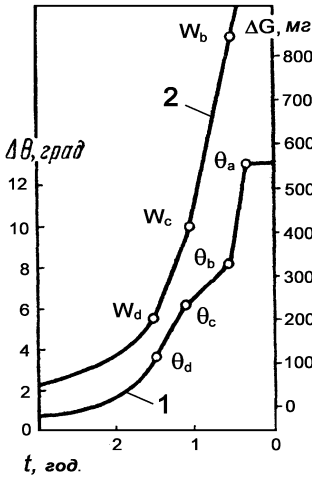


Рис.1 Термограми ізотермічної сушки (1) та криві сушки (2) сілікагеля

(рис. 1). На думку М.І.Бейліна термограми дозволяють відокремити різні види капілярної вологи: ділянка $0 - \Theta_a$ коментується як “внутрішньопроміжкова капілярна волога” (волога капілярного підняття); ділянка $\Theta_a - \Theta_b$ - як капілярностикова волога; ділянка $\Theta_b - \Theta_c$ - як внутрішньокапілярна волога. Водночас, на думку автора, гігроскопічна волога починає видалятися від точки Θ_b , а міцно зв'язана - від точки Θ_c .

Можна помітити, що при ідентифікації за цим методом різновидів капілярної вологи має місце чіткість перегинів термограми сушки і їх поділянка відмінність (кожній ділянці відповідає свій вид капілярної вологи). Що ж до міцно зв'язаної вологи, то такого чіткого поділу

немає, а внутрішньокапілярна волога виділяється одночасно з гігроскопічною (що, очевидно, утруднює, якщо не унеможливує, їх окрему ідентифікацію за пропонованим методом). Крім того, точки-ідентифікатори гігроскопічної і міцнозв'язаної вологи (до речі, це за коментарем [2] фізично адекватні види вологи) поставлені практично довільно, так як “м'яка” крива на цій ділянці не має перегинів. Отже ідентифікація міцно-зв'язаної вологи за розглянутим методом непереконлива.

Що стосується кривих сушки - W , то розташування точок W_b , W_c , W_d не має чіткої аргументації. “М'якість” цієї кривої взагалі, на нашу думку, не дозволяє чітко виділити ділянки, які відповідають різним видам вологи.

3. На сьогодні єдиним загально визнаним методом визначення вологи не видаляємої механічними методами, який широко використовується в теорії і практиці, є метод ММВ - максимальної молекулярної вологоємності [1]. ММВ є, по суті, інтегральною оцінкою ряду видів вологи - капілярної внутрішньої і частково зовнішньої, плівкової, яка механічно не видаляється. Диференціальна ж їх оцінка за методом ММВ неможлива. Маючи конкретне практичне значення, цей метод мало придатний для теоретичного аналізу різних видів вологи.

4. У практиці дослідження фізико-хімічних властивостей мінералів і, зокрема, вугілля широко застосовується дериватографія [3, 4]. Однією з її функцій є визначення кількості води і гідроксилів у мінералах [4].

Отже, виконаний нами короткий огляд демонструє наявність окремих методів оцінки різних видів вологи і межі їх застосування (можливості)

кожного з цих методів. Водночас, так звані “тонкі” і “товсті” водні плівки (не кажучи вже про їх можливі елементи) відомими методами не ідентифікуються.

Нами запропоновано використання дериватографії для оцінки структури водної фази на вугільній поверхні. Для цього досліджувалися аналітичні проби вугілля марки “Ж” шахти “Самсонівська-Західна №1” зольністю 9,5%. Використовувалося свіжоподрібнене вугілля і окиснене на повітрі при 20°C впродовж 1-го місяця. Досліди дублювалися для визначення збіжності результатів. Для зволоження використовувалася вода з $pH = 7$. Зразки проб, які досліджувалися, мали такий набір характеристик: Проба 1. Неокиснене вугілля, вологість вугілля $W^a = 1,2\%$; Проба 2. Неокиснене вугілля, співвідношення Т:Р = 1:1; Проба 3. Окиснене вугілля, співвідношення Т:Р = 1:1.

Дослідження проведені на дериватографі фірми MOM-Q-1500.

На рис. 2 наведені первинні дериватограми вугільних проб. Ендотермічні піки вологовидалення диференційних термогравіметричних кривих (ДТГ), приведені до базової лінії, наведені на рис. 3. При цьому на базову лінію спроектовані температурні інтервали та характерні точки ДТГ.

Як видно, одержані піки вологовидалення суттєво відрізняються за інтенсивністю (амплітудою), формою, зокрема ступенем симетрії, та площею під кривою. Зупинимося на цих характеристиках докладніше.

Інтенсивність піків ДТГ за своєю природою визначає максимальну швидкість вологовидалення, а площа під кривою – масу вологи, що видаляється.

Що стосується симетрії піків, то ми виходимо з припущення, що ефект несиметричності пов'язаний з існуванням різних видів вологи на вугільній поверхні. Так як різні види вологи мають різну енергію зв'язку з твердою поверхнею, то і видаляються вони в різних діапазонах температур, зокрема мають місце різні температури, що відповідають максимальним швидкостям вологовидалення для різних видів вологи (точки на базисній лінії, які відповідають вершинам піків). Тобто, кожному з видів вологи характерний свій симетричний пік вологовидалення (в певному температурному діапазоні), а їх накладення обумовлює наявність несиметричних піків вологовидалення ДТГ.

Таким чином, розкладаючи несиметричні піки ДТГ на гаусові криві, ми маємо змогу ідентифікувати окремі види вологи, що відрізняються енергією зв'язку з твердою поверхнею.

Використовуючи ці міркування, проаналізуємо тепер одержані піки вологовидалення ДТГ.

Пік вологовидалення повітряно-сухого вугілля (проба 1, рис. 3, а) має порівняно невелику інтенсивність, “м'які” фронти ДТГ, він є практично симетричним. Останнє (симетричність), очевидно, свідчить про однорідність структури води, яка в цьому випадку представлена тільки тонкою водною плівкою (плівкова волога). Мала інтенсивність (амплітуда) і деяка

“сплошеність” піка обумовлена порівняно низькою швидкістю вологовидалення, що характерно саме для міцно зв'язаної вологи. Крім того, максимальна швидкість вологовидалення спостерігається при підвищеній температурі – 135 °С, що теж свідчить про високоенергетичний зв'язок контактуваних фаз “волога-тверде”.

Пік вологовидалення ДТГ зволоженого неокисненого вугілля (проба 2, рис. 3, б) сильно відрізняється від попереднього – він значно більш інтенсивніший, несиметричний в області високих температур. Розкладення на гаусовські складові дає два піка – основний з екстремумом при 100 °С, який, очевидно, відповідає гравітаційній та капілярній волозі, і невеликий додатковий пік в області температур > 150 °С – плівковій волозі.

Пік вологовидалення ДТГ зволоженого окисненого вугілля (проба 3, рис. 3, в) має більш складну конфігурацію в області високих температур. Розкладення піка на гаусовські складові дає їх сімейство з екстремумами при 130; 160; 180 і т.д. °С. Очевидно, процес окиснення вугілля привів до збільшення частки плівкової вологи за рахунок міцно-зв'язаної та адгезійної вологи. Причому плівкова волога в нашому випадку представлена декількома шарами – міцно зв'язаною (α - і β -плівки за [6]) і адгезійною “товстою” плівкою, що простягається на відстань до 1000 нм від твердої поверхні [6].

Висновки.

1. Дериватографічний аналіз дозволяє ідентифікувати деякі види вологи, зокрема відрізнити плівкову від інших видів вологи.

2. У випадку гідрофільних (гідрофілізованих) матеріалів, для яких характерна більша структурованість водних шарів на їх поверхні, цей метод дозволяє виділити окремі види плівкової вологи (імовірно, міцно зв'язану і адгезійну).

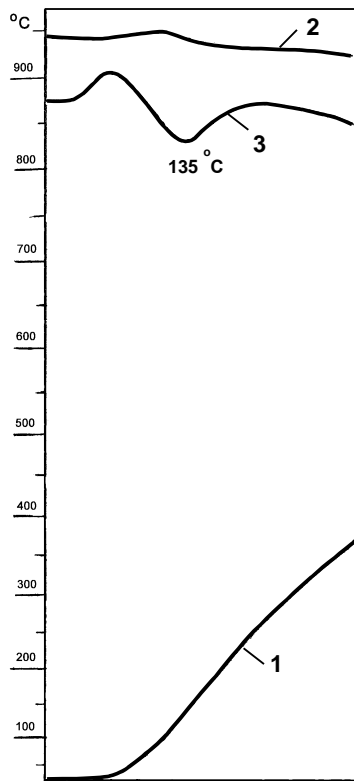
У подальшому доцільно застосувати дериватографічний метод для дослідження впливу на систему “тверде-вода” різноманітних реагентів, що особливо актуально для фізико-хімічних способів інтенсифікації зневоднення. Це, по-перше, може дати змогу виявити зміну співвідношення різних видів вологи при фізико-хімічному впливі реагентів. По-друге, фіксація впливу на систему “тверде-вода” реагентів за допомогою дериватографічного метода і трактовка цих результатів сприятиме розвитку методу ДТА.

Список літератури

1. **Бочков Ю.Н., Зарубин Л.С.** Оценка эффективности механических способов обезвоживания угольной мелочи//Теория и практика угольной мелочи. Москва: Наука, 1966. – С. 5-20.

2. **Бейлин М.И.** Теоретические основы процессов обезвоживания углей. – Москва: Недра. – 1969. – 240 с.

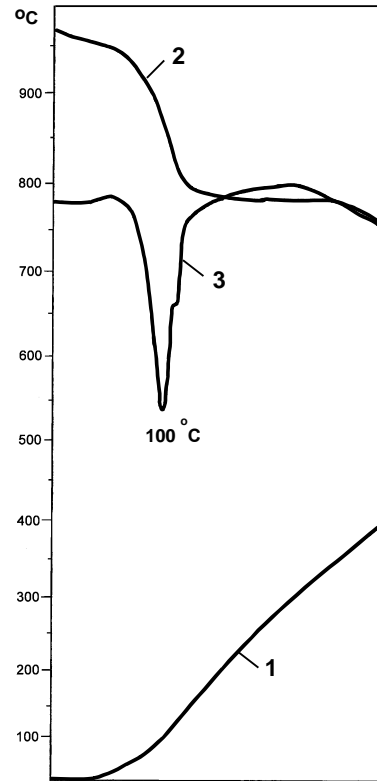
3. **Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Рознинова Е.Л.** Термический анализ минералов и горных пород. – Ленинград: Недра. – 1974. – 400 с.
4. Дериwатoграммы, инфракрасные и мессбауэровские спектры стандартных образцов фазового состава. – С.-Петербург: Ком-т РФ по геологии и использованию недр. – 1992. – 159 с.
5. **Казанский М.Ф.** Влияние температуры на состояние поглощенной капиллярной влаги в макропорах дисперсного тела//Инженерно-физический журнал. – т. 4, № 3, 1961. – С. 38-43.
6. **Дерягин Б.В., Овчаренко Ф.Д., Чураев Н.В.** Вода в дисперсных системах. – Москва: Химия, 1989. – 286 с.



а



б



в

Рис.2 Фрагменти дериватограм вугілля в області вологовидалення: а, б, в – відповідно проби 1,2,3; 1 – каліброчна температурна крива; 2 – термогравіметрична (ТГ) крива; 3- диференційно-термогравіметрична (ДТГ) крива.

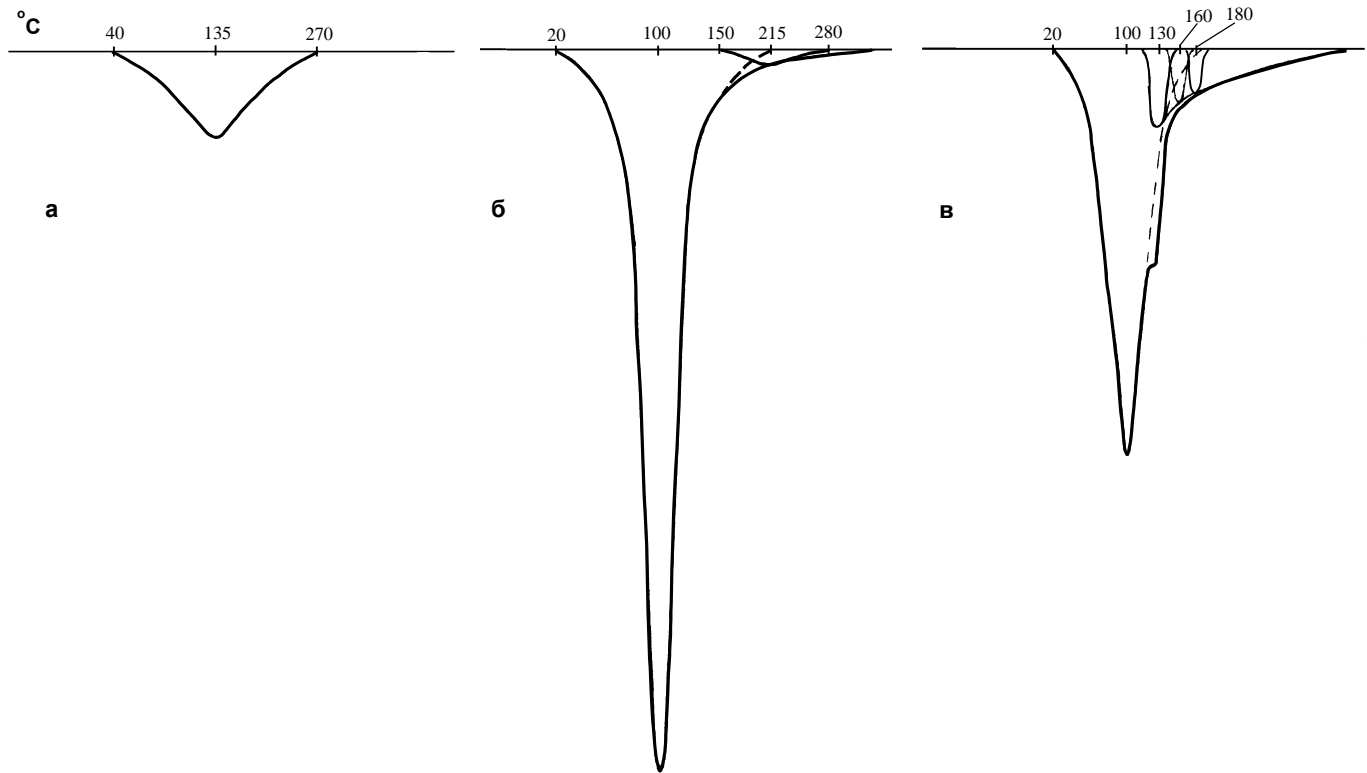


Рис.3 Ендотермічні піки вологовидалення:
а, б, в - відповідно проби 1,2,3.