

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УЛУЧШЕНИЯ БРИКЕТИРУЕМОСТИ ПЛОТНЫХ БУРЫХ И КАМЕННЫХ УГЛЕЙ БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Д.А. Китаева, Н.М. Ташиев

Приведен анализ физико-химических подходов к моделированию процессов брикетирования бурых и каменных углей без добавления связующих веществ. На основании реализованных опытов показана перспективность способов, основанных на доувлажнении.

Ключевые слова: брикетирование углей; механизмы образования брикетов; необратимый фазовый переход; диссипативные структуры.

Теоретическое изучение брикетирования бурого угольных мелочей основывается на представлениях физико-химической механики дисперсных систем [1]. Такой подход позволяет выявить закономерности аутогезионных, адгезионных и когезионных взаимодействий и определить причины структурообразования угольных частиц в зависимости от технологических факторов и вещественного состава угля.

Все дисперсные системы можно отнести к двум группам – неструктурированным и структурированным. В свою очередь, все дисперсные структуры разделяются на коагуляционные и конденсационные, и, в частности, кристаллизационные. В [2] полагается, что малометаморфизованные и маложесткие угли сохраняют еще многие свойства коагуляционных структур, которые становятся особенно неустойчивыми при удалении из них остатков воды. Молодые бурые угли [3] относятся к этой категории, и поэтому хорошо брикетируются без связующих веществ. Брикетированность молодых бурых углей изучена достаточно хорошо и представляется как сложный многофакторный процесс образования прочного аутогезионного комплекса за счет высокого давления при пресовании. Существует несколько гипотез механизма

образования брикетов (битумная, капиллярная, гуминово-кислотная, коллоидная, гидротационно-молекулярная). Однако отдать предпочтение той или иной гипотезе для объяснения брикетирующей способности плотных бурых углей (марки ЗБ) и каменных углей Кыргызстана без связующих веществ можно, обосновав такое решение.

Битумная гипотеза. Содержащийся в угле битум играет роль связующего, выплавляясь из угольных частиц. Битумы бурых углей представляют собой продукты разложения смол, восков и жирных кислот. Они состоят из смеси углеводородов, спиртов, кислот и эфиров. Битумы плавятся при температуре, близкой к 363 К. При резком повышении температуры в момент брикетирования битумы переходят в расплавленное состояние и, застывая, отвердевают путем склеивания угольных зерен.

В процессе брикетирования при действии повышенного давления с учетом трения уголь нагревается. Считается, что в местах раскола и трения частиц могут возникать локальные микроплазменные участки, в которых возможно значительное повышение температуры, сопровождающееся экзотермическим эффектом [4]. Время существования таких температурных вспышек на площади $10^{-3} \dots 10^{-5} \text{ см}^2$ имеет порядок 10^{-4} с. В самой узкой

части формовочного канала штемпельного пресса уголь нагревается до 523...573 К. Выделяющиеся при этой температуре битумы обволакивают угольную поверхность тонкой равномерной пленкой. Подтверждающим аргументом приемлемости этой гипотезы является черный цвет и яркий блеск брикета. Сформировавшаяся битумная пленка на поверхности предохраняет брикет от разрушающего воздействия влаги. С другой стороны, битум является и смазкой, снижающей вместе с влагой трение между угольными частицами. Содержание битумов и влаги в бурых углях должно быть в определенном соотношении. Если влага в избытке, то угольная поверхность не нагревается до выплавки битума, если меньше – перегревается и растрескивается, разрушая структуру битума.

В [5] установлено, что если битум в молодых бурых углях составляет от 2–6 до 13–18 %, то бурогольная шихта хорошо брикетирована. При малом содержании битума в углях для максимального выделения его из частиц необходимо дополнительное измельчение.

Противники битумной гипотезы, опровергая ее, доказывают возможность брикетирования бурых углей после экстрагирования из них битумов. При этом в [6] указывается на уменьшение прочности буроугольных брикетов с повышением выхода битумов. Понятно, что эта гипотеза не является единственным объяснением причины формирования структуры брикетов.

Капиллярная гипотеза объясняет образование брикетов взаимодействием молекулярных сил сцепления и сил сцепления водных пленок. Бурый уголь рассматривается как неэластичный гель, обладающий большой внутренней поверхностью. Угольный гель – это множество капилляров, внутри которых содержится вода. В соответствии с [6] в углях следует различать следующие виды влаги:

- механически прилипающая к углю (свободная внешняя влага);
- связанная вода, образующаяся в результате естественных процессов превращения органических веществ угля из исходных углеобразователей;
- адсорбционная вода на поверхности угля;
- капиллярно-конденсированная вода;
- растворенная вода в углях;
- гидратная вода в неорганических компонентах углей.

Кроме первого вида, все остальные относятся к внутренней влаге. Адсорбция воды является физическим процессом, в котором, начиная примерно с 323 К, происходит активизация адсорбционных центров поверхности угольного вещества. При

этом не исключается появление новых активных адсорбционных центров под действием температуры. В этом случае благодаря физической адсорбции реализуется химическая адсорбция воды с углем [7].

После сушки в бурых углях остается адсорбционно-связанная влага с угольной поверхностью и капиллярная влага. Последняя обычно находится в узком пространстве между отдельными зернами угля. С приложением усилия прессования часть воды выдавливается из капилляров, заполняя промежутки между угольными зернами (вторичные капилляры). В местах контакта зерен через водный слой возникают силы капиллярного натяжения. Они способствуют адсорбции выдавленной воды на твердой поверхности, выступая в качестве силы, удерживающей твердые зерна за счет капиллярного давления вогнутых менисков.

В капиллярной гипотезе основное внимание уделяется гранулометрическому составу угля и содержанию крупных зерен. Капиллярная конденсация начинается при радиусе пор более 30 \AA^0 (более 10 молекул воды). Поэтому большое значение имеют размеры частиц и характер их поверхности, конфигурация пор, вязкость воды, а также градиент давления при брикетировании. Все это обуславливает величину адсорбционной водной пленки, толщину и разветвленность вторичных капилляров. Количественное изменение содержания влаги в угле вызывает качественные сдвиги в интенсивности сцепления между брикетируемыми зернами. В зависимости от толщины адсорбционной пленки достигается различная прочность брикетов. Поверхность угля неоднородна и поэтому в одном и том же брикете угля отдельные участки различаются по реакционной способности в десятки раз [8]. Это свидетельствует о неоднородности значения поверхностной энергии. В то же время при наличии твердой подложки физические характеристики воды настолько изменяются, что она может кристаллизоваться.

В [9] установлено, что силы дисперсионного воздействия таковы, что поры открываются до 7 мкм и более. Иными словами, указанные размеры превышают необходимые для появления капиллярной воды.

Капиллярная гипотеза наиболее приемлема для объяснения процессов, происходящих при прессовании малопрочных углей. Здесь влага в порах выдавливается при приложении внешнего давления и сопровождается изменением размеров пор. Если же структура угольных частиц прочная и хорошо сопротивляется силовому воздействию, то объяснение наблюдаемых явлений в рамках капиллярной гипотезы не находит подтверждения.

Гуминово-кислотная гипотеза. Чем больше в бурых углях гуминовых кислот, тем выше их влажность и лучше брикетированность. Содержание гуминовых кислот в углях увеличивает количество различных полярных групп с участием активного кислорода (карбоксильные и карбонильные группы). Такие угли обладают сильно разветвленной поверхностью и способны к набуханию. Согласно гуминово-кислотной гипотезе брикетированность бурых углей находится в прямой зависимости от содержания в них гуминовых кислот. Указанные кислоты, выделяясь в брикетируемом угле в процессах подготовки шихты к брикетированию и при приложении усилия прессования, выступают в роли связующих. Гуминовые кислоты, обладающие сильным диполем, ориентируются строго определенно в результате проявления поверхностных молекулярных сил сцепления между угольными зернами. Взаимосвязь их усиливается с приложением давления прессования и при оптимальных условиях способствует сближению угольных частиц.

Гуминово-кислотная гипотеза ограничивается рассмотрением сил сцепления, связанных лишь с присутствием гуминовых кислот и их солей. Отсутствие последних в угле не дает объяснения того, что в ряде опытов показана возможность брикетирования бурого угля после экстрагирования гуминовых кислот. Поэтому гуминово-кислотная гипотеза может быть применима к молодым бурым землистым углям с большим содержанием свободных гуминовых кислот или при брикетировании бурых углей с щелочными растворами. Для объяснения брикетированности углей с низким содержанием гуминовых кислот она неприемлема.

Коллоидная гипотеза оценивает брикетированность бурых углей с позиции действия молекулярных сил. При этом влага играет роль связующей прослойки, способствующей скольжению частиц друг относительно друга. В зависимости от свободы движения скользящих слоев достигается тот или иной эффект сцепления и упрочнения брикетов. При отсутствии влаги на поверхности угольных зерен брикеты формируются за счет всех видов межмолекулярных сил. Иными словами, при сближении частиц угля до расстояний, когда начинают действовать молекулярные силы, происходит сцепление поверхностных слоев с образованием брикетов. Прочность брикетов зависит от числа точек контакта, от вида физико-химических связей и расстояний между центрами тяжести взаимодействующих частиц. При этом угольные частицы должны занимать наиболее энергетически устойчивые положения.

Структурные перестройки в брикетируемом материале происходят до полного упорядочения

внутренних связей. Энергия этих связей оценивается электрическим потенциалом молекулярной пространственной решетки, узлы которой заняты аполярными и полярными молекулами. Основными факторами, влияющими на образование бурого угольного брикета, являются давление прессования (P), содержание влаги (W) в угле, гранулометрический состав ($S_{уд}$) и температурный режим (T). К этой гипотезе применимы те же ограничения, которые накладываются на рассмотренную выше битумную гипотезу.

Гидратационно-молекулярная гипотеза предполагает в качестве основных параметров, определяющих брикетированность, оптимальное соотношение количества остаточной влаги после сушки и крупность угля. Сорбция воды на две и более функциональные группы соединений молекул образует между ними систему водородно-водяных “мостиков”. По мере увеличения количества сорбируемых молекул воды упрочняются частицы сушенки и брикетов из них. Прочность брикетов возрастает с увеличением влажности до тех пор, пока все свободные функциональные группы не будут связаны водородно-водяным “мостиком”. Максимальному количеству непосредственно сорбированных на функциональных группах молекул воды приблизительно соответствует влажность “моносорбции”. При большей влажности происходит удлинение водородно-водяных “мостиков”. Это приводит к разрыву непосредственных связей между функциональными группами вследствие набухания, вызывая снижение плотности и прочности частиц сушенки и брикетов.

При большом моносорбировании происходит раздвижка (расклинивание) макромолекул или их пачек проникающими между ними молекулами воды (своеобразный эффект Ребиндера), уменьшающая число связей между соседними макромолекулами и их ассоциатами. Оптимальная влажность отвечает максимальному содержанию адсорбционной воды до начала процесса капиллярной конденсации.

Обсужденные гипотезы позволяют заключить, что брикетирование является сложным физико-химическим процессом, обусловленным межмолекулярным взаимодействием в различных условиях образования контактных угольных частиц. Установлено [10], что межмолекулярные силы не относятся к числу фундаментальных. Их природа не проста, а обусловлена одновременным действием большого числа факторов, которые невозможно свести к элементарным взаимодействиям. Поэтому нет надежды на то, что для этих сил будут найдены простые законы [10]. Понятно, что пока реально определима только результирующая сила брикетирования.

В [11] показано, что все добываемые в Кыргызской Республике твердые бурые и каменные угли характеризуются плохой брикетированностью без связующих веществ. Химический состав, структурные особенности угольных частиц и их механические свойства, в частности прочность, твердость и пластичность, оказывают существенное влияние на процесс брикетирования. По физико-механическим свойствам плотные угли ближе к каменным и, вследствие этого их брикетированная способность сильно отличается от брикетированной способности молодых бурых углей. Это объясняется тем, что структурные ячейки плотных бурых и каменных углей состоят из единиц самоассоциированного мультимера [12]. Единицы мультимера, накладываясь друг на друга, образуют трехмерную структуру, обладающую определенным распределением размеров связанных в ассоциат отдельных фрагментов. Размеры отдельных структурных блоков обусловлены особенностями строения растительных предшественников и условиями генезиса того или иного угля. Характер структуры угля зависит от химического состава функциональных групп, а также от степени ароматичности макромолекул.

Изучение брикетированности плотных бурых и каменных углей без связующих веществ показало, что существенным технологическим фактором следует считать “структурную прочность” угольных зерен и оценить ее действие в процессе структурообразования. Для улучшения брикетированной способности необходимо расширить представления о “релаксационной прочности” угольных зерен под действием каких-либо причин. В качестве такой причины предполагается использовать “излишнюю влагу”. Как известно, в свежедобытом буром угле рабочая влага составляет до 30 %. В [7] утверждается, что основное количество влаги в бурых углях в Средней Азии следует отнести к адсорбционно-связанной. Поэтому такой уровень влаги не изменяет структурной прочности угольных зерен. Для увеличения релаксации прочности необходимо насыщать уголь свободной влагой. Вода, проникая внутрь капилляра и в межмолекулярное пространство, уменьшает структур-

ную прочность угольных частиц расклинивающим действием (давлением Дерягина) и придает им пластичность. Если осуществлять сушку углей в мягких условиях, то релаксация прочности будет интенсивней. Она сопровождается длительной пластичностью, а брикетирование угольных шихт в пластическом состоянии, безусловно, способствует получению прочных брикетов при сохранении равных технологических факторов.

Были проведены эксперименты по получению относительно прочных брикетов из мелочи Кожокеленского плотного бурого и Таш-Кумырского каменного угля без связующих веществ. Технические характеристики углей по результатам собственных опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Технические характеристики углей

Месторождение угля	Вид угля	$W_h, \%$	$A_d, \%$	$V^{daf}, \%$	$Q_s^{daf}, \text{МДж/кг}$
Кожокеленское	Бурый	11...12	10...13	34...35	17...18
Таш-Кумырское	Каменный	5...6	27...30	26...28	21...23

Примечание: W_h – влага воздушно-сухого топлива, %; A_d – зольность сухого топлива, %; V^{daf} – выход летучих веществ сухого беззольного топлива, %; Q_s^{daf} – высшая теплота сгорания сухого беззольного топлива, МДж/кг.

Брикетированность этих углей была изучена при следующих условиях:

1. К угольной шихте грансоставом 0...3 мм в воздушно-сухом состоянии добавлялась обыкновенная вода или водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в пределах 12–14 %. Удельное усилие прессования составляло 50 МПа.

2. К угольной шихте грансоставом 0...3 мм добавлялась вода или водный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 30–32 %. Затем влажная шихта сушилась в прессформе, нагретой до 373 К под воздействием перегретого водяного пара с периодическим перемешиванием. Досушенную до воздушно-сухого состояния шихту прессовали под давлением 50 МПа.

Таблица 2 – Набухаемость угля до и после сушки

Исследуемый уголь	Набухаемость исходного угля по направлениям		Набухаемость угля после сушки		Размеры угольного образца, мм
	X·10-2, мм	У·10-2, мм	X·10-2, мм	У·10-2, мм	
Кожокеленский бурый уголь (ЗБ)	127	60	69	37	10...14
Ташкумырский каменный уголь (Д)	22	12	8	5,2	10...14

3. Угольная шихта предварительно сушилась в сушильном шкафу до 4...5 % остаточной влажности. Досушенную до воздушно-сухого состояния шихту прессовали под давлением 50 МПа.

На гистограмме (рисунок 1) приведена прочность брикетов из бурых (а, б) и каменных (в, г) углей при различных условиях брикетирования.

Опыты показали, что насыщение угля излишней влагой благоприятно сказывается на прочностных параметрах – прочность брикетов, сформированных в соответствии с условиями 2 и 3 выше, чем с условием 1.

Влияние на прочность принятой технологии брикетирования бурых и каменных углей по условию 3 оценивалось по степени их набухаемости. Результаты получены по методике, предложенной в [8], и приведены в таблице 2.

Каменный и бурый уголь ведут себя как анизотропные тела, и для обоих видов набухаемость уменьшается после их предварительной сушки. Действие сушки больше влияет на каменный уголь, чем на бурый. Так, набухаемость каменного угля после сушки уменьшается в 2,5 раза, а бурого – в 1,6 раза. Это факт коррелируется с изменением прочности брикетов, полученных по условиям 2 и 3.

Таким образом, любая из представленных концепций структурообразования в брикетируемых углях находит объяснение в рамках подхода, называемого нелинейной динамикой [13]. Иными словами, здесь имеет место необратимый фазовый переход, заканчивающийся формированием новой диссипативной структуры.

Литература

1. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур / П.А. Ребиндер. М.: Наука, 1966. С.5.
2. Агроскин А.А. Сорбционная способность бурых углей / А.А. Агроскин, В.И. Лященко, И.Е. Святец // ХТТ. 1977. № 5. С. 23–28.
3. Каширин Ф.Т. Узгенский каменноугольный бассейн / Ф.Т. Каширин. Фрунзе: Илим, 1975. 210 с.
4. Кранова Н.В. Механохимические процессы при переработке твердого топлива / Н.В. Кранова // Тез. докл. Всес. симп. механохимии твердых тел. Таллин, 1979. С. 26–28.

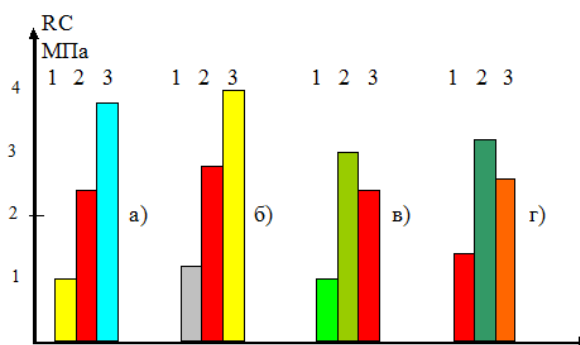


Рисунок 1 – Гистограмма прочности брикетов: а, б – брикеты из Кожокеленского бурого угля с добавлением воды и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; в, г – брикеты из Таш-Кумырского каменного угля с добавлением воды и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

5. Наумов В.М. Теоретические основы процесса брикетирования торфа и их практическое применение: автореф.... дис. д-ра техн. наук / В.М. Наумов / М.: Торфяной ин-т, 1958.
6. Святец И.Е. Изменение пористой структуры и технологических свойств бурых углей в процессе сушки / И.Е. Святец, А.А. Агроскин // ХТТ. 1980. № 2. С. 37–46.
7. Софиев И.С. Ископаемый уголь как природный сорбент / И.С. Софиев, О.И. Победоносцева // ХТТ. 1972. № 2. С. 129–131.
8. Хренкова Т.М. Механохимия углей / Т.М. Хренкова, М.А. Чубарова // ХТТ. 1973. № 1. С. 62–65.
9. Ташполотов Ы. Самоорганизация фрактальных конденсированных систем / Ы. Ташполотов, Б. Аринов. Бишкек: Илим, 2004. 130 с.
10. Фейнман Р. Фейнмановские лекции по физике / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэнус. М.: Наука, 1976. Т. 1. 160 с.
11. Джаманбаев А.С. Угли Киргизии и пути их рационального использования / А.С. Джаманбаев. Фрунзе: Илим, 1983. 230 с.
12. Гагарин С.Г. Концепция самоассоциированного мультимера в строении угля / С.Г. Гагарин, А.А. Кричко // ХТТ. 1984. № 4. С. 3–9.
13. Хакен Г. Синергетика: иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах / Г. Хакен. М.: Мир, 1985. 423 с.