

В.С. БІЛЕЦЬКИЙ, д-р техн. наук, проф.,
Полтавський національний технічний університет ім. Юрія Кондратюка
П.В. СЕРГЄЄВ, д-р техн. наук, проф.,
Донецький національний технічний університет

МІКРОСКОПІЯ КОМПЛЕКСІВ «ВУГІЛЛЯ-РЕАГЕНТ»

Статтю присвячено темі мікроскопічних досліджень комплексів «вугілля-реагент». Показано, що розроблена нами методика препарування і мікроскопічних досліджень структур «вугілля-реагент» є результативним методом вивчення технологічних процесів агрегації дрібних зерен вугілля, зокрема брикетування, селективної флокуляції та грануляції. Одночасно з іншими методами вона дозволяє ідентифікувати об'єкти розміром 1-10 мкм і більше, класифікувати вугільно-реагентні комплекси (нами запропоновано виділяти чотири типи комплексів «вугілля-реагент»), вивчати поверхню вугільних зерен і проникнення реагенту в пори та тріщини. Виконані мікроскопічні дослідження вугілля ряду метаморфізму показують наявність локальних та обширних областей на поверхні вугільних зерен з виступами, западинами, раковинами, тріщинами, гострими кутами, скидами, порами та ін. елементами поверхні. Мікроскопія структур «вугілля-реагент» дозволяє оцінити характер аутогезійного контакту зерен вугілля по поверхневій масляній плівці, зокрема контакт по структурованих граничних плівках, що вельми важливо для встановлення міцності зв'язку елементів комплексу. Крім того, мікроскопія може бути застосована для оцінки окиснення вугільної поверхні. Показано можливість мікроскопічної фіксації на вугіллі смужок Бекке. Подальші дослідження доцільно провести в напрямку розробки методики кількісної оцінки ступеня окиснення вугільних зерен за товщиною смужок Бекке.

Ключові слова: мікроскопія, вугільно-масляні гранули, флокули, брикети, агломерати.

Проблема та її зв'язок з науковими та практичними завданнями. Брикетування, селективна флокуляція, агломерація і грануляція вугілля зі зв'язуючими передбачають формування вугле-реагентних структур - брикетів, флокул, агломератів і гранул [1-10]. Вивчення їх структури, зокрема, товщини зв'язуючих плівок, відстані і взаєморозташування зерен, щільності упаковки зерен тощо, неможливе без мікроскопічних досліджень. Водночас саме від цих параметрів суттєво залежать ряд технологічних характеристик вугле-реагентних структур – їх міцність, стійкість до подрібнення (що особливо важливо при магістральному гідравлічному транспортуванні), коксівні властивості, горючі характеристики тощо.

Аналіз досліджень і публікацій. У Донецькому політехнічному інституті у 1990 роках була створена, а пізніше вдосконалена, методика препарування вугле-реагентних структур для їх мікроскопічного дослідження [11-13]. Сьогодні ця методика успішно застосовується і одержує свій подальший розвиток.

Постановка завдання. Мета статті - ознайомити наукове середовище з можливостями і досвідом, а також конкретними прикладами застосування вітчизняної методики препарування і мікроскопічного дослідження вугільно-зв'язуючих комплексів.

Викладення матеріалу та результати. Для мікроскопічних досліджень вугільно-масляні комплекси поміщають в оправу - епоксидну смола. Перед цим за різними варіантами можлива їх підготовка - термообробка при 400-500 °С, сушка при 50-100 °С. З епоксидної заготовки виготовляють аншліф застосовуючи грубе шліфування, наприклад, на наждачному крузі, шліфування без води на корундовому папері зі зменшенням крупності його зерна з 320 до 650 меш (як варіант - шліфування з одночасним охолодженням рідким повітрям або азотом), промивку зразка у спокійному потоці води, висушування зразка; полірування на сукні без додаткових абразивних засобів.

За цією методикою можна препарувати речовину вугільних брикетів кам'яного вугілля (брикетування зі зв'язуючим), вуглемасляних флокул, агломератів і гранул. Накопичений експериментальний матеріал показав такі основні можливості мікроскопічного методу дослідження препаратів вугле-реагентних структур.

По-перше, на аншліфах ідентифікується структура агломератів, гранул та їх фрагментів (рис. 1,4). При цьому розрізняються інгредієнти розміром до 10 мкм, зображення чітко, без завалів. Показово, що використовуючи різні температурні режими обробки можна отримати задовільні аншліфи вуглезв'язуючих комплексів з вмістом масла-зв'язуючого від часток відсотка до 25-30 %.

По-друге, мікроскопія вуглев'язуючих комплексів дозволила виконати їх класифікацію. Узагальнення результатів виконаних досліджень вугільних агрегатів та ~200 аншліфів агломератів, гранул, флокул дозволили виділити такі *основні типи структур* вугільних агрегатів [14]:

I - ущільнені утворення, характерні наявністю тонких граничних плівок зв'язуючого між окремими зернами;

II - структури з ввігнутими менісками зв'язуючого між зернами вугілля на поверхні агрегату;

III - краплі зв'язуючого, заповнені вугільними зернами;

IV - пухкі утворення (скупчення) вугільних зерен зв'язані місточками зв'язуючої речовини.

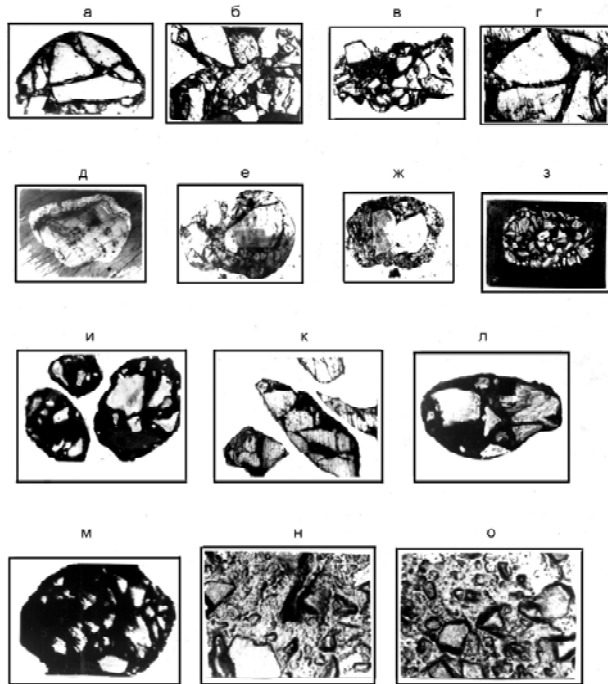


Рис. 1. Аншліфи агломератів, гранул та їх фрагментів: а, д-и, л-м $\times 50$; б-г, к, н, о – $\times 60$

На рис. 2 представлено світлини аншліфів та малюнки основних структурних типів вугільних агрегатів, виконані з окуляру мікроскопів МБС-9, НЕОРНОТ-21.

В табл. 1 поданої їх основні фізико-хімічні характеристики.

Агрегати I типу (гранули, агломерати, флокули) характеризуються практично повною відсутністю зв'язуючого в об'ємному стані, зв'язком вугільних зерен по масляних плівках товщиною 1-3 мкм, максимальною пластичною міцністю речовини агрегату, низькою липкістю та неповним покриттям масляним реагентом поверхні агрегатів.

Характерна особливість більшості гранул та агломератів I типу - чітко виражена будова „центр-оболонка“.

Агрегати III типу (гранули) містять

зв'язуюче головним чином в об'ємному стані. Пластична міцність цих агрегатів мінімальна, липкість максимальна, всю поверхню покриває масляна фаза.

Таблиця 1

Тип структури	Крупність вихідного вугілля	Масова частка мазуту в агрегатах, %	Діаметр агрегатів d_{ag} , мм	Межа міцності агрегатів за пенетраційним методом P_p , 10^{-3} Н
I	0-1,0	1 - 3	0,3 - 1,2	2,5 - 3,3
	0-1,0	5 - 7	0,2 - 0,4	2,5 - 3,0
II	0-1,0	8 - 15	0,5 - 3,0	1,6 - 1,9
	0-0,1	20 - 25	0,5 - 3,0	1,4 - 1,7
III	0-1,0	понад 20	1 - 5	1,2 - 1,4
	0-0,1	понад 30	1 - 5	1,1 - 1,3
IV	0,3-1,0	4 - 5	0,4 - 2,0	-

Тип структури	Пластична міцність речовини агрегату, P_m , $кг/см^2$	Липкість до фторопласту, $л_3$, $г/см^2$	Частка поверхні гранул покрити мазутом, %
I	3,5-4,5	1,5- ,5	60- 9
	2,5-3,8	3,0-4,0	58-76
II	1,2-1,5	18-20	86-95
	1,1-1,4	22-28	до 95
III	0,7- 0,8	10-15	100
	0,6- 0,7	10-15	100
IV	1,8-2,0	2-3	40-44

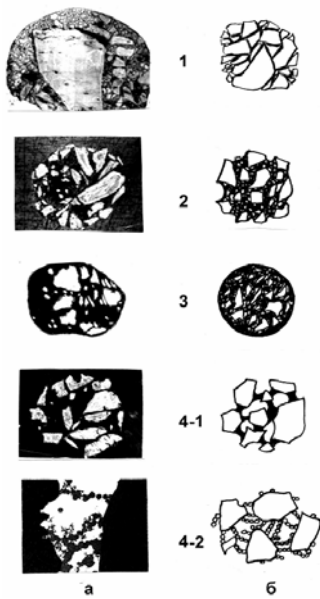


Рис. 2. Світлини та малюнки аншліфів основних структурних типів вугілемасляних агрегатів: *а* - аншліфи; *б* - малюнки

Агрегати II типу (гранули) займають проміжне положення між агрегатами I та III типу. Ці агрегати мають середню пластичну міцність, нестабільну липкість, яка залежить від частки зв'язуючого в агрегаті і практично повністю покриті маслом-зв'язуючим.

Характерна особливість *структур IV типу* (гранули, агломерати) - місточковий зв'язок вугільних зерен. Це можуть бути рідинні місточки, місточки з твердіючого або пастоподібного зв'язуючого.

Ці структури характерні малою пластичною міцністю, низькою липкістю і невеликим ступенем покриття агрегатів реагентом.

На основі досліджень [14] можна зробити висновок, що агрегатоутворюючими в структурах II типу виступають головним чином капілярні сили на поверхні агрегату, в структурах III типу - сила поверхневого натягу крапель зв'язуючого, I та IV типу - сила зчеплення через масляні плівки та місточки зв'язуючого.

По-третє, виконані мікроскопічні дослідження вугілля ряду метаморфізму показують наявність локальних та обширних областей на поверхні вугільних зерен з виступами, западинами, раковинами, тріщинами, гострими кутами, скидами, порами та ін. елементами поверхні (рис. 3, позиції 1-7).

Це обумовлює енергетичну неоднорідність поверхні, так як атоми на кутах і ребрах ненасичені і тому більш активні у сорбційному відношенні [15].

Причому, чим дрібніші зерна вугілля, тим більша частка їх поверхні припадає на ребра, кути, згини і т.ін.

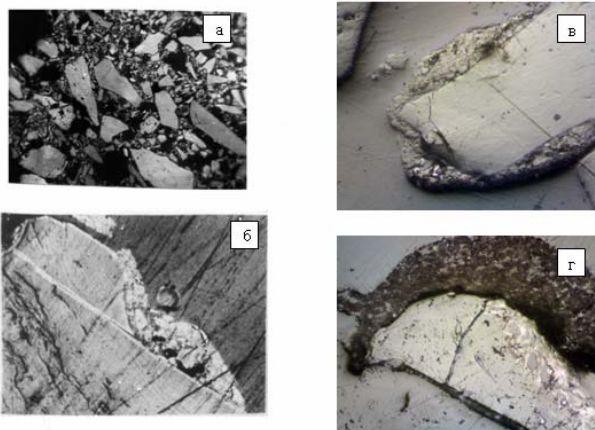


Рис. 3. Аншліфи вугільних зерен марок Г, К, Ж, ПС. Позначені області з виступами, западинами, раковинами, тріщинами, скидами, порами, $\times 200$

В окремих фрагментах простежується проникнення реагенту в пори і тріщини вугільних зерен.

По-четверте, при ретельному препаруванні вуглезв'язуючих комплексів, особливо тих, що пройшли термообробку, можлива ідентифікація як дрібнодисперсних елементів порядку 1-10 мкм.

Крім того, за відстанню між зернами, які можуть бути виміряні на рівні сотень нм

і більше можна оцінити характер аутогезійного контакту омаслених зерен, зокрема контакт по структурованих граничних плівках, що вельми важливо для встановлення міцності зв'язку елементів комплексу (рис. 4а).

Ще одна можливість, яку надає мікроскопія - визначення ступеня окисненості вугільних зерен - на основі фіксації наявності і встановлення товщини смужок Бекке (окси-плівки) (рис. 4б).

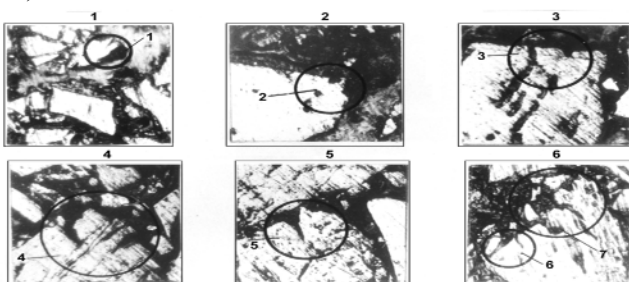


Рис. 4. Елементи вуглезв'язуючих комплексів: *а* - грануляційна речовина; *б* - смужки Бекке на вугільних зернах, $\times 300$, в,г - структури типу «центр-оболонка»

На рис. 1д-з і рис. 4в,г чітко ідентифікується структура вугле-реагентних комплексів типу «ядро-оболонка» - оболонка тут виконує роль захисного шару і оберігає більш крупні зерна вугілля від руйнування в турбулентному потоці води (гідротранспорт).

Більше того, нами зафіксовано «самозживлення» (відновлення) захисного поверхневого шару таких оболонок навколо крупних вугі-

льних зерен, що особливо важливо для збереження гранулометричного складу гідротранспортованого коксівного вугілля.

Мікроскопія вугле-реагентних комплексів може бути з успіхом застосована для вивчення порового простору в сукупності з іншими методами, наприклад вибірковою абсорбцією рідин і газів. На рис. 5 показано пору вугільного зерна, заповнену реагентом.



Рис. 5. Проникнення реагенту-зв'язуючого в пору вугільного зерна, $\times 600$

Люмінесцентний метод [16] дослідження вибіркової адсорбції вуглеводневих реагентів у вугільне пористе середовище дає яскраву картину фракціонування реагенту залежно від величини пор, товщини шарів реагента. Одночасна мікроскопія цих вугле-реагентних комплексів дає можливість пов'язати величину пор і характер адсорбційних явищ.

Висновки та напрямок подальших досліджень. Розроблена методика препарування і мікроскопічних досліджень вугле-реагентних структур є результативним методом вивчення технологічних процесів грудкування вугілля, зокрема брикетування, селективної флокуляції та грануляції.

У комплексі з іншими методами вона дозволяє ідентифікувати об'єкти розміром порядку 1-10 мкм і більше, класифікувати вугільно-реагентні комплекси, вивчати поверхню вугільних зерен і проникнення реагенту в пори та тріщини. Крім того, мікроскопія вуглезв'язуючих комплексів дозволяє оцінити характер аутогезійного контакту омаслених зерен, зокрема контакт по структурованих граничних плівках, що вельми важливо для встановлення міцності зв'язку елементів комплексу.

Мікроскопія вугле-реагентних структур дає можливість визначення ступінь окисненості вугільних зерен - на основі фіксації наявності і встановлення товщини смужок Бекке. Подальші дослідження доцільно провести в напрямку розробки методики кількісної оцінки ступеня окисненості вугільних зерен за товщиною смужок Бекке.

Мікроскопія вугле-реагентних структур дає можливість визначення ступінь окисненості вугільних зерен - на основі фіксації наявності і встановлення товщини смужок Бекке.

Подальші дослідження доцільно провести в напрямку розробки методики кількісної оцінки ступеня окисненості вугільних зерен за товщиною смужок Бекке.

Список літератури

1. Білецький В. С., Сергєєв П. В., Папушин Ю. Л. - Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля - Донецьк: Грань. - 1996. - 264 с.
2. Елишевич А.Т. Брикетирование угля со связующими / М., Недра, 1972. - 160 с.
3. Сергєєв П. В. Селективна флокуляція вугілля / П. В. Сергєєв, В. С. Білецький; ДонДТУ, Донец. від-ня Наук. т-ва ім. Т. Г. Шевченка. - Донецьк : Сх. вид. дім - 1999. - 136 с.
4. Ding Y., Erten M. Selective flocculation versus oil agglomeration in removing sulfur from ultra fine coal// Proc. and Util. Hing Sulfur Coals III: 3rd Int. Conf. Ames. Iowa, Nov. 14-16, 1989.- Amsterdam. - 1990.- p. 255-264.
5. Shrauti S.M., Arnold D. W. Recovery of waste fine coal by oil agglomeration // Fuel, 1995, 74 , № 3, p. 454-465.
6. Tovas D. Wheelock ea. The role of eir in oil agglomeration of coal at a moderate shear rate// Fuel, 1994, v. 73, № 7. p. 1103-1107.
7. Vega V.G. ea. Selective agglomeration of hing rank coals with vegeta-tible oils // 8 th Int. Conf. on coal Science. Oviedo. Spain, 10-12 September 1995. p. 296-297.
8. Modified oil agglomeration process for coal beneficiation. I. Mineral matter liberation by fine grinding with the szego mill // The Canadian Journal of Chemical Engineering. April 1988. Volume 66, Issue 2, pages 282-285.
9. Oil agglomeration and its effect on beneficiation and filtration of low-rank/oxidized coals // International Journal of Mineral Processing. Volume 58, Issues 1-4, February 2000, Pages 237-252.
10. Харада Т., Мацуо Т. Агломерация у рідинах// Ніхон Когьо Кайсі. - 1982. - № 1134, С. 714-722.
11. Елишевич А. Т. Методика препарирования углемаляного гранулята для микроскопических исследований его структуры / А. Т. Елишевич, В. С. Белецкий, И. П. Кузнецова // Завод. лаборатория. - М., 1984. - № 2. - С.59-60
12. Белецкий В.С. Усовершенствованная методика препарирования углемаляного гранулята // Заводская лаборатория. - 1990. - № 12. - С.65-67.
13. Белецкий В.С., Самылин В.Н. Методика определения степени окисленности угля // Заводская лаборатория. - 1991. - № 11. - С. 42-43.
14. Білецький В.С. Розробка наукових основ і способів селективної масляної агрегації вугілля та вугле-вміщуючих продуктів. - Дисертація на здобуття вченого ступеня докт. техн. наук. - Донецьк, 1994, 452 с.
15. Глембоцкий В.А. Основы физико-химии флотационных процессов. - М.: Наука, 1972. - 391 с.
16. Гришаева Т.И. Методы люминесцентного анализа. - С.-Петербург: НПО «Профессионал», 2003.- 226 с.

Рукопис подано до редакції 14.06.15