

**А.М. Леонов, Т.В. Москаленко, Г.И. Петрова,  
О.С. Данилов, М.И. Бычев**

## **ПОЛЯРИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА**

*Рассчитана поляризуемость для ряда древесина – торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит с целью поиска путей повышения брикетируемости твердых горючих ископаемых.*

*Ключевые слова: угли, брикетируемость, поляризация, адгезионные свойства углей.*

---

**В**се угли, кроме молодых бурых углей, брикетируются за счет добавки связующего. В настоящее время, несмотря на то, что существует много теорий брикетирования твердых горючих ископаемых, отсутствует системный подход к выбору связующих веществ, т.е. веществ, способных соединять разобщенные твердые частицы и сохранять их прочный контакт в условиях значительных внешних воздействий.

Между соприкасающимися разнородными твердыми или жидкими телами возникают межмолекулярные взаимодействия, называемые адгезией, или прилипанием. Эффективность действия связующих зависит от адгезионных свойств брикетируемых углей и, разумеется, связующих. Силу прилипания и сцепления обуславливают как состояние вещества, так и свойства его поверхности.

Силы сцепления, возникающие между молекулами, в том числе и угля, описываются уравнением [1]

$$\sigma = \sigma_{\text{полар.}} + \sigma_{\text{дисп.}} + \sigma_{\text{инд.}},$$

где  $\sigma_{\text{полар.}}$  – силы сцепления за счет полярных сил, в т.ч. водородных связей,  $\sigma_{\text{дисп.}}$  – за счет дисперсионных сил,  $\sigma_{\text{инд.}}$  – за счет индукционных сил.

У неполярных молекул силы сцепления обусловлены дисперсионными

силами, у полярных молекул на дисперсионные силы сцепления накладываются силы сцепления за счет полярных сил. Чем выше полярность молекул, тем выше проявление полярных сил и ниже дисперсионных. Причем, силы взаимодействия между полярными молекулами в несколько раз выше, чем между неполярными.

Полярность молекулы характеризуется наличием собственного дипольного момента, который, как правило, гораздо больше любого момента, индуцированного обычными лабораторными электрическими полями. В связи с этим полярные молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом, обладают низкой поляризацией. Электрическое поле, приложенное к неполярному веществу, индуцирует в каждой молекуле небольшой дипольный момент, которого в отсутствие электрического поля у таких молекул нет. Это показывает различие между полярными и неполярными молекулами [2].

Индукционные силы появляются при наложении на вещество электрического поля, при этом атомы, ионы и молекулы вещества приобретают электрический индуцированный дипольный момент. Это явление, называемое поляризацией, возникает за

счет того, что в электрическом поле заряды, входящие в состав атомов (молекул, ионов) смещаются один относительно другого. Это явление имеет прямое отношение к повышению прочности брикетов, так как известно, что адгезия усиливается, если одно или оба тела электрически заряжены [3].

Индукрованный дипольный момент при включении поля появляется не мгновенно, время его установления для каждого типа частиц различно в зависимости от их физической природы. При выключении электрического поля появившийся у частицы дипольный момент исчезает.

Поляризация молекулы, находящейся во внешнем электрическом поле, складывается из атомной, электронной и ориентационной поляризации. Атомная поляризация возникает за счет смещения атомных ядер по отношению друг к другу под влиянием внешнего электрического поля. При этом атомная поляризация составляет 5-8 % от молярной поляризации [4] и в расчетах ею можно пренебречь. Электронная поляризация обусловлена смещением электронов по отношению к ядрам под влиянием внешнего электрического поля.

Ориентационная поляризация выражается в ориентации молекулы во внешнем электрическом поле, положительным полюсом в сторону отрицательного заряда, и отрицательным полюсом в сторону положительного заряда. Эта составляющая поляризации проявляется, если молекула полярна [5], а так как при отсутствии внешнего поля диполи существуют и направлены случайным образом, то приложенное электрическое поле их только ориентирует [2]. Как отмечалось выше, собственный дипольный момент больше любого индуцированного момента. В связи с этим полярные молекулы, обладающие постоян-

ным дипольным моментом, обладают низкой поляризацией.

Согласно [6] индуцированный дипольный момент молекулы во внешнем электрическом поле определяется по формуле:

$$p_e = k \cdot \alpha \cdot E, \text{ Кл} \cdot \text{м}, \quad (1)$$

где  $E$  – напряженность электрического поля, В/м;  $k$  – коэффициент, Ф/м. В СИ  $k = \epsilon_0$ , но иногда в принимают  $k = 1 \text{ Ф/м}$ .

В формуле (1)  $\alpha$  – это поляризуемость или коэффициент поляризуемости, который является характерной величиной для каждой молекулы и оценивает ее способность к поляризации, т.е. к смещению электронов по отношению к ядрам и атомных ядер по отношению друг к другу под влиянием внешнего электрического поля [2].

Макроскопические эффекты определяются, полной поляризацией, приходящейся на единицу объема [2], поэтому коэффициент поляризуемости  $\alpha$  является её количественной мерой и имеет размерность объема ( $\text{м}^3$ ). Коэффициент поляризуемости  $\alpha$ , являющийся характерной величиной для каждой молекулы, равен дипольному моменту, индуцированному в молекуле электрическим полем, напряженность которого равна единице [5].

При рассмотрении поляризации твердых топлив следует учитывать тот факт, что углеводородный скелет составляет основную часть органической массы углей (ОМУ). Макроструктура ОМУ по данным физических методов исследования характеризуется наличием в ней как аморфных, так и кристаллических составляющих, причем доля последних растет с увеличением степени метаморфизма [7]. Кроме того, углеводородная составляющая является отправным объектом при теоретическом рассмотрении всего спектра гетероатомсодержащих органических со-

Таблица 1  
Поляризуемость связей,  $10^{-25} \text{ см}^3/\text{моль}$  [8]

Связь	по Мельвин-Хьюзу	по Гришфельдеру	средняя	обозначение по расчету
C-C	4,74	6,4	5,57	$\alpha_1$
C=C	10,98	10,7	10,84	$\alpha_2$
C-H	6,51	6,5	6,51	$\alpha_3$

единений, которые входят в состав ОМУ [8]

На базе предложенного теоретического подхода, известного расчета поляризуемости углеводородов произвольной структуры [8] и распределения водорода в углях по данным ЯМР –  $^1\text{H}$  [9], был проведен расчет поляризуемости и индуцированного дипольного момента органической массы твердого топлива в ряду древесина – торф – бурые угли – каменные угли – антрацит.

Расчет построен на основе взаимосвязи между структурными параметрами углеводородов произвольной структуры  $\text{C}_x\text{H}_y$  и их физико-химических свойств в рамках аддитивной схемы.

Основными величинами для расчета поляризуемости ( $\alpha$ ) твердого топлива в ряду углефикации являются:  $C$  и  $H$  – содержание углерода и водорода по данным элементного анализа, %;  $n_C$ ,  $n_H$  – соответственно, число молей углерода и водорода на 100 г сухой беззолевой массы углей (т.е. здесь и далее на daf);  $n_{Car}$  – число молей ароматического углерода, моль/100 г;  $n_{Cal}$  – число молей алифатического углерода, моль/100 г;  $n_{Coh}$  – число молей углерода, соединенных с гидроксильной группой, моль/100 г;  $n_{Har}$  – число молей водорода, связанных с ароматическим углеродом, моль/100 г;  $n_{Hal}$  – число молей водорода, связанных с алифатическим углеродом, моль/100 г;  $f_C^{ar}$  – коэффициент ароматизации угля.

Кроме того в расчете фигурируют:  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$  – расчетные коэффициен-

ты;  $b_1$ ,  $b_2$  – коэффициенты по данным [9].

Значения поляризуемости связей C-C, C=C, C-H по Мельвин-Хьюзу и Гришфельдеру [8], а также средние их значения, которые и используются при дальнейших расчетах, приведены в табл. 1. Значения коэффициента ароматизации углерода ( $f_C^{ar}$ ) приведенные в [10] для углей, применены для расчета этого показателя в ряду твердого топлива древесина – торф – бурые угли – каменные угли – антрацит.

Величины общего содержания углерода С и водорода Н, отражающие их массовую долю, предварительно переводились в моли  $n_i$ , соответственно,

$$n_C = \frac{C}{12,01115}, n_H = \frac{H}{1,00797}.$$

Расчет  $n_{Car}$ ,  $n_{Cal}$ ,  $n_{Har}$  и  $n_{Hal}$  проводится следующим образом:

$$\begin{aligned} n_{Car} &= f_C^{ar} n_C; \quad n_{Cal} = n_C - n_{Car} - n_{Coh}; \\ n_{Har} &= b_1 \cdot n_H; \quad n_{Hal} = b_2 \cdot n_H \end{aligned} \quad (2)$$

Число молей углерода в уравнении (2), соединенных с гидроксильными группами ( $n_{Coh}$ ) в ряду углефикации от бурых до каменных углей непрерывно убывает, но их содержание незначительно и в относительных единицах составляет менее 0,01 % от числа молей углерода в 100 г сухой беззолевой массы углей. С учетом этого значением  $n_{Coh}$  можно пренебречь, тогда:  $n_{Cal} = n_C - n_{Car}$ .

Согласно [8], формулу для определения поляризуемости ( $\alpha$ ) органической массы углей можно записать в виде:

$$\alpha = a_1 n_C + a_2 n_H, \quad (3)$$

где  $a_1, a_2$  – это коэффициенты, учитывающие вклад определенного вида связи в поляризумость. Следовательно, исходя из того, что ОМУ содержит как алифатические, так и ароматические углеводороды, уравнение (3) можно переписать в виде:

$$\alpha = a_1 n_{Car} + a_2 n_{Har} + a_3 n_{Cal} + a_4 n_{Hal}, \quad (4)$$

где  $a_1, a_2, a_3, a_4$  – это коэффициенты, учитывающие вклад определенного вида связи в поляризумость ароматических и алифатических углеводородов. В соответствии с [8]:

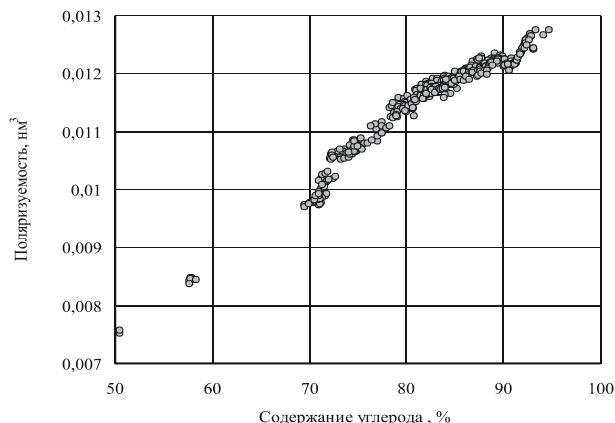
$$a_1 = \frac{3}{2} a_2, \quad a_2 = a_3 - \frac{\alpha_2}{2}.$$

$$a_3 = 2a_1, \quad a_4 = a_3 - \frac{\alpha_1}{2}.$$

Подставив значения  $a_1, a_2, a_3, a_4$  в уравнение (4) получим общую формулу для расчета поляризумости в ряду твердого топлива:

$$\begin{aligned} \alpha = & \frac{3}{2} \alpha_2 n_{Car} + 2\alpha_1 n_{Cal} + \left( \alpha_3 - \frac{\alpha_2}{2} \right) n_{Har} + \\ & + \left( \alpha_3 - \frac{\alpha_1}{2} \right) n_{Hal} \cdot 10^{-25} \text{ см}^3. \end{aligned} \quad (5)$$

Уравнение (5) является основным. Применяя описанную выше последовательность расчета, была определена поляризумость органической массы



#### Изменение поляризумости в ряду углефикации

твердого топлива в ряду углефикации (рисунок).

После проведения статистической обработки расчетных данных при помощи программы Statistica, получены уравнения зависимости поляризумости органической массы твердого топлива в ряду углефикации от содержания ароматического углерода ( $C_{ar}$ ) и водорода ( $H_{ar}$ ), а так же от содержания углерода ( $C$ ) и водорода ( $H$ ) в твердом топливе (табл. 2).

Используя уравнение (1) (при  $k = 1$   $\Phi/\text{м}$ ) рассчитан индуцированный дипольный момент ( $p_e$ ) органической массы твердого топлива на сухую беззолюную основу (daf), выраженный в  $10^{-30}$  Кл·м во внешнем электрическом поле напряженностью 1 В/м.

После проведения статистической обработки расчетных данных при помощи программы Statistica получены уравнения зависимости индуцированного дипольного момента от  $C_{ar}$ ,  $H_{ar}$ ,  $C$  и  $H$  (табл. 2).

Результаты расчета и последующая статистическая обработка данных поляризумости  $\alpha$ , вычисленной по формуле (4), и индуцированного дипольного момента  $p_e$ , вычисленного по формуле (1), для органической массы твердого топлива в ряду древесина – торф

– бурый уголь – каменный уголь – антрацит свидетельствуют об увеличении их значений от древесины к антрациту по причине возрастания доли ароматического углерода и водорода (рисунок). Ароматический углерод связан  $\pi$ -связями, являющимися наиболее стабильными в органической массе, и вносящими основной вклад в величину поляризумости и индуцированного дипольного момента.

**Таблица 2**  
**Уравнения зависимости поляризуемости органической массы и индуцированного дипольного момента твердого топлива от содержания углерода и водорода в ряду углефикации**

Уравнение зависимости	коэффициент корреляции R
$\alpha = 0,003061 \cdot C_{ar}^{0,2980} + 0,000817 \cdot H_{ar}^{0,4696}$	0,995
$\alpha = 0,022909 \cdot C^{0,1845} - 0,04121 \cdot H^{-0,0164}$	0,990
$P_e = 0,325945 \cdot C_{ar}^{0,6563} + 6,38674 \cdot H_{ar}^{0,0730}$	0,996
$p_e = 0,341916 \cdot C^{0,7979} + 21,0079 \cdot H^{-43,9170}$	0,976

Таким образом, с целью поиска путей повышения брикетируемости твердых горючих ископаемых рассчитана поляризуемость для ряда древесина – торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит. Изучена изменчивость этого параметра в ряду углефикации и установлено, что поляри-

зуемость увеличивается со степенью углефикации топлива, достигая максимума для антрацитов. Полученный результат свидетельствует о перспективности применения электрического поля в целях повышения адгезионных и когезионных свойств углей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (р\_восток\_a) в рамках проекта № 06-05-96018.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гумаров Р.Х. К вопросу о механизме образования брикетов из каменноугольной мелочи с присадкой полярных связующих // «Угли Средней Азии и пути их использования». Сб. статей. – Ташкент: "ФАН" Узбекской ССР, 1968. С. 115-131.
- Парсепп Э. Электричество и магнетизм. Перевод с англ. – М.: Наука, 1971. – 448 с.
- Физическая энциклопедия: в 2 т / гл.ред. Проханов А.М. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998.
- Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Будanova, Н.К. Воробьева. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
- Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. – М.: Химия, 1968. – 1008 с.
- Деньгуб В.М., Смирнов В.Г. Единицы величин: Словарь-справочник. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 240 с.
- Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. Химия и переработка угля. – М.: Химия, 1988. – 336 с.
- Гюльмалиев А.М., Лебедева Н.Р., Гладун Т.Г., Головин Г.С. Взаимосвязь структурных и физико-химических параметров углеводородов - фрагментов органической массы угля // Химия твердого топлива. – 1996. – № 3. – С. 24-30.
- Пестряков Б.В. Исследование распределения водорода в углях по данным ЯМР-<sup>1</sup>H // Химия твердого топлива. . – 1986. – № 6. – С. 3-5.
- Агроскин А.А. Физика угля. – М.: Недра, 1965. – 351 с. ГИАБ

#### Коротко об авторах

Леонов А.М. – младший научный сотрудник,  
 Москаленко Т.В. – кандидат технических наук, старший научный сотрудник,  
 Петрова Г.И. – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник,  
 Данилов О.С. – аспирант,  
 Бычев М.И. – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией.  
 Лаборатория комплексного использования углей,  
 Институт горного дела Севера им. Н.В.Черского СО РАН, complex@neru.sakha.ru