

А.С. МАКАРОВ, д-р техн. наук

(Украина, Киев, Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины),

А.И. ЕГУРНОВ, канд. техн. наук

(Украина, Днепропетровск, ЗАТ "АНА-ТЕМС"),

Р.Е. КЛИЩЕНКО, канд. хим. наук

(Украина, Киев, Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины)

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА

Введение

Водоугольное топливо (ВУТ) представляет собой суспензию мелкодисперсного угля в воде, стабилизированную рядом химических добавок и является в настоящее время перспективным видом топлива. В качестве сырья для его приготовления наряду с товарным углем можно использовать также и отходы углеобогащения с высоким содержанием неорганических составляющих.

Применение ВУТ позволяет частично или полностью заменить газ или мазут, снизить себестоимость единицы вырабатываемой тепловой энергии. Газообразные выбросы в атмосферу значительно меньше, чем при сжигании угля и сопоставимы с выбросами при сжигании мазута и позволяет в 1,5-2 раза снизить вредные выбросы в атмосферу (пыли, оксидов азота, двуокиси серы и др.). Кроме того, ВУТ пожаробезопасно, не взрывоопасно. ВУТ можно транспортировать в цистернах и по трубам [1].

Наряду с такими важнейшими для топлив характеристиками как теплотворная способность, экономическая эффективность и экологическая безопасность весьма существенное значение приобретает стабильность ВУТ в течение определенного времени. Отличительной особенностью водоугольных суспензий топливного назначения является определенный набор реологических свойств (текучесть, пластичность, напряжение сдвига и т.п.), нежелательное изменение которых отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах ВУТ. Так, вязкость суспензий должна быть достаточно низкой для обеспечения его транспортировки, и в то же время не опускаться ниже определенного предела для предотвращения седиментации и расслоения смеси [2].

Стабильность суспензий определяется взаимодействием поверхности угольных частиц с дисперсионной средой, и характеризуется двумя факторами: ионно-электростатическим и адсорбционно-сольватным. Потеря факторов устойчивости водоугольных дисперсных систем двойного электрического слоя (заряда частиц) или сольватной оболочки приводит к потере агрегативной и седиментационной устойчивости ВУТ.

Оптимальным способом получения информации о поверхностном заряде суспензий и его изменении под влиянием различных физико-химических факторов является изучение электрокинетических свойств водоугольной суспензии, на основе которых можно определить абсолютную величину и знак

Загальні питання технології збагачення

ξ -потенціала, а також їх змінення під впливом різних факторів.

Об'єкти і методи

В якості об'єкта дослідження використовувались ВУТ на основі вітчизняних углей марок "Б", "Г", "Д", "Т" і "А" з вмістом твердої фази 60-70% мас. В якості добавок, які модифікують, використовували поліаніонні електроліти на основі сульфурованого нафталінформальдегіда (СНФ) сульфурованого меламіна (СФМ), а також полікарбоксилат (ПКС). Їх властивості і хімічне будову описані в [3].

Електрокінетичні експерименти проводили на установці, схема якої приведена на рис. 1.

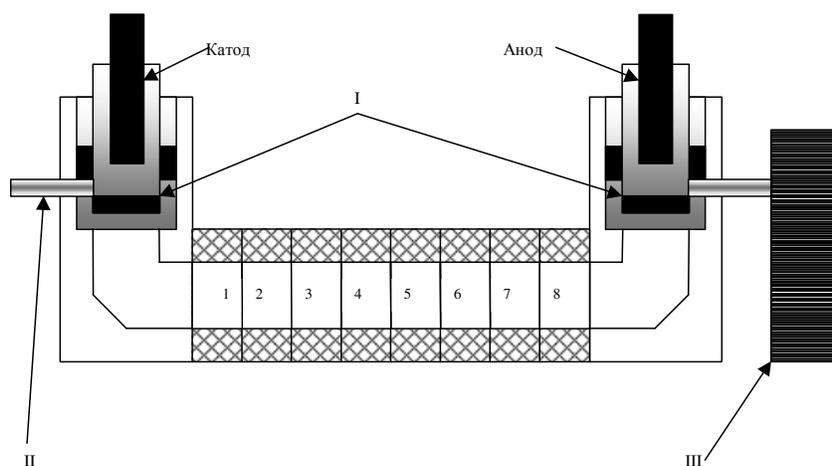


Рис. 1. Схема експериментальної установки для вивчення електрокінетичних властивостей ВУТ

В якості джерела електроенергії використовували джерело живлення постійного струму типу Б5-49. Контроль напруги проводили з допомогою вольтметра універсального В7-21. Сила струму вимірювалась амперметром типу М2038. З метою додаткового регулювання сили струму і напруги в електричну схему вводили автотрансформатор ЛАТР-2.

Діафрагму з досліджуваної суспензії формували в центральній частині установки. Електродні камери 1 заповнювали фоновим електролітом Na_2SO_4 0,1М і щільно закривали гумовою пробкою з електродною трубкою, також заповненою Na_2SO_4 0,1М. Пузырек повітря, за рухом якого реєстрували швидкість і напрямок електроосмотичного потоку (ЕОП), вводили в вимірний капіляр голкою шприца через силіконову з'єднательну трубку. Після увімкнення струму регуляторами встановлювали необхідне значення струму або напруги. Вимірювання ЕОПа починали через 2-3 хвилини після замикання електричної ланки (для встановлення рівномірного руху рідини через діафрагму). За цей час визначали знак ξ -потенціала, спостерігаючи за напрямком переміщення бульбашки повітря.

Загальні питання технології збагачення

После установления стационарного потока в капилляре приступали к измерению скорости перемещения пузырька. Секундомером измеряли время прохождения пузырьком в градуированном капилляре расстояния между двумя делениями (τ). Измерения повторяли 4-5 раз (n), контролируя при этом постоянство электрических параметров системы.

Объемную скорость ЕОПа вычисляли по формуле:

$$U_{\text{эо}} = k / \tau_{\text{ср}}, \quad (1)$$

где $\tau_{\text{ср}} = \tau / n$ – среднее время прохождения пузырьком расстояния между двумя делениями, k – константа прибора (объем между двумя делениями градуированной трубки), дм^3 .

Электрокинетический (ξ) потенциал вычисляли по формуле Смолуховского [4]:

$$\xi = \frac{4U_{\text{эо}} \pi \eta}{E \varepsilon}, \quad (2)$$

где η – вязкость, Па·с; E – напряженность электрического поля, В/см; ε – диэлектрическая проницаемость.

Результаты и их обсуждение

Электрокинетические свойства водоугольных суспензий достаточно сложны, поскольку поверхность угля является анизотропной и состоит из органической и минеральной составляющих непостоянного состава.

Состав функциональных групп поверхности углей различной степени метаморфизма изменяется от лигниноподобной структуры, с частично гумифицированной поверхностью до графитоподобных структур с конденсированными полиароматическими циклами [2]. С ростом содержания углерода и степени углефикации изменяется и характер поверхностных групп, от наиболее реакционноспособных эфирных до сравнительно инертных алифатических и ароматических. Кроме того уголь содержит значительное количество неорганических составляющих.

Поверхностный заряд возникает вследствие диссоциации функциональных групп поверхности угля или в результате адсорбции частицами угля компонентов дисперсионной среды.

Количество функциональных групп зависит как от вида угля, так и от степени окисленности его поверхности. Диссоциация функциональных групп (ОН, С=О, СООН, СОН), зависит от рН дисперсионной среды. Как видно из зависимости ξ – потенциала от рН для различных типов углей их изоэлектрическая точка лежит в диапазоне 2,5-4.

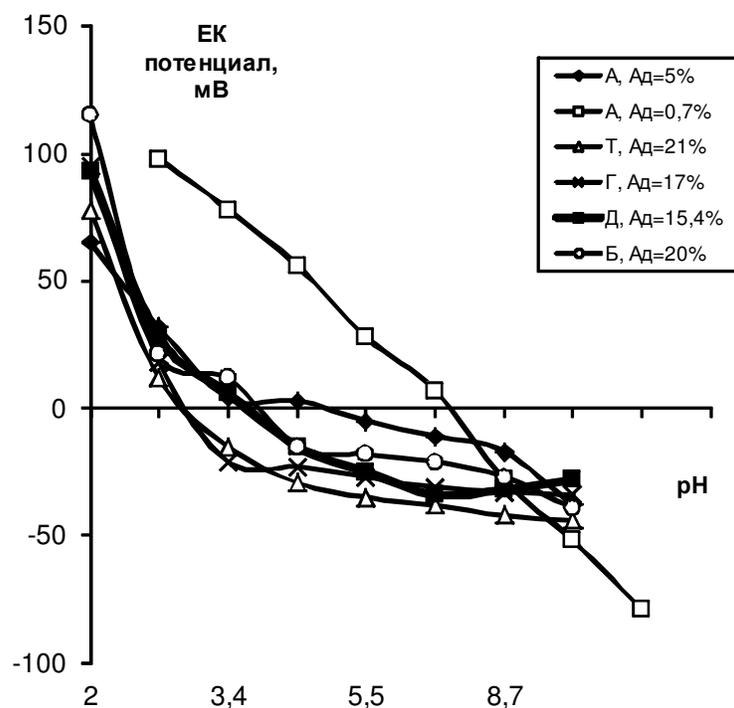


Рис. 2. ξ -потенціал вугілля різних марок з різною зольністю (A_d) як функція рН дисперсійної середовища

При $pH = 2$ спостерігається адсорбція H^+ та зміна знака заряду поверхні від "+" до "-". Збільшення рН до 4 призводить до посилення дисоціації карбоксильних груп, перезарядки поверхні та зміщення ξ -потенціалу в негативну область. Найбільш за абсолютним значенням негативний ξ -потенціал у вугілля марки Т з найвищою зольністю ($A_d=21\%$), що свідчить про те, що вирішальний внесок у ξ -потенціал вугілля вносить неорганічна складова, представлена алюмосилікатами, оксидами, сульфідами тощо. Об цьому свідчить і крива для низькозольного антрациту ($A_d=0,7\%$), ізoeлектрична точка якої лежить в нейтральній області. Це свідчить про те, що основними потенціалопределяючими іонами для вугілля є H^+ та OH^- іони.

ВУТ без добавок реагентів не є стабільним, особливо в разі грубодисперсних вугільних частинок (до 250 мкм). Для таких частинок одного електростатичного відштовхування недостатньо для збереження агрегативної та седиментаційної стабільності. Тому електрокінетичні властивості вугілля були вивчені при введенні реагентів-стабілізаторів. Найбільш ефективними для ВУТ виявилися поліелектроліти на основі СНФ та ПК. Ці речовини в розчині дисоціюють з утворенням іонів, сорбуються поверхнею вугілля та зміщують ξ -потенціал в негативну сторону.

Полимери можуть утворювати адсорбційні шари на міжфазній поверхні з великих молекул, які при високій концентрації твердої фази переплітаються між собою з утворенням просторової мережі полімера (рис. 3). Таким чином утворюється розгалужена просторова

сеть полимера, препятствующая агрегированию и седиментации угольных частиц.

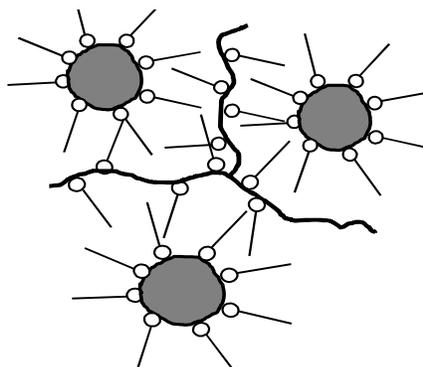


Рис. 3. Схема образования пространственной структуры полимера в ВУТ

Такая система устойчива и при относительно больших колебаниях знака и величины ξ -потенциала. Возникает структурно-механический барьер, достаточный для стабилизации и крупнодисперсных суспензий.

Исследовано влияние марки угля на поверхностный заряд и электрокинетические свойства водоугольных суспензий. Установлена связь между изменениями ξ -потенциала поверхности угля и его зольностью. Величина ξ -потенциала зависит от характера поверхности угля, которая является анизотропной и состоит из органической и минеральной составляющих.

Установлено что наряду с электростатическим отталкиванием структурно-механический фактор, который характеризует специфический характер взаимодействий между поверхностью углей и молекулой добавки – стабилизатора, играют наиболее существенную роль при стабилизации ВУТ.

Список литературы

1. Колоїдно-хімічні методи отримання палива на основі відходів вуглезбагачення / А.С. Макаров, О.М. Кобітович, Д.П. Савіцький та ін. // Вісник НАН України. – 2009. – № 1. – С. 56-67.
2. Макаров А.С., Савицкий Д.П., Егурнов А.И. Водоугольное топливо на основе углей различной стадии метаморфизма // Современная наука. – 2011. – №1. Т.6. – С. 16-20.
3. Изотов В.С., Соколова Ю.А. Химические добавки для модификации бетона. – М.: Палеотип, 2006. – 244 с.
4. Mishchuk N., Kornilovich B., Klishchenko R. pH regulation as a method of intensification soil electroremediation // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – № 306. – P. 171-179.

© Макаров А.С., Егурнов А.И., Клищенко Р.Е., 2014

*Надійшла до редколегії 15.07.2014 р.
Рекомендовано до публікації І.К. Младецьким*