

А.И. ЕГУРНОВ, канд. техн. наук
(Украина, Днепропетровск, ООО "АНА-ТЕМС"),

А.С. МАКАРОВ, д-р техн. наук,

Е.В. МАКАРОВА, Р.Е. КЛИЩЕНКО, кандидаты хим. наук
(Украина, Киев, Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины)

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОУГОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ЧАСТИЦ АНТРАЦИТА

При получении водоугольных суспензий (ВУС) необходимо учитывать, прежде всего, влияние различных физико-химических свойств и структуры поверхности угля, плотности, содержание золы, влаги и рН. Угольное вещество – это высокомолекулярная структурно-организованная система, отдельные компоненты которой обладают различными свойствами. Согласно современным представлениям о структуре углей различают молекулярную структуру, являющуюся объединением отдельных атомов силами химических связей в устойчивые образования, и надмолекулярную организацию – объединение отдельных молекул силами физических связей, отвечающих за физические свойства. Особый интерес для использования в качестве дисперсной фазы высококонцентрированных водоугольных суспензий представляет антрацит, что связано с его высокой калорийностью по сравнению с другими видами угля. Основные физико-химические характеристики антрацита приведены в таблице 1 [1].

Таблица 1

Химический состав и физические свойства антрацита (ГХК "Луганскуголь")

Антрацит	W ^a , %	V ^{daf} , %	d ^f _d , Т/М ³	Элементный состав, %				
				C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	O ^{daf}	S ^{daf}
	10-20	5,4	1,6-1,9	96,3	1,6	0,5	1,6	отс.

Исходя из методов регулирования структурно-реологических свойств высококонцентрированных дисперсных систем, получение ВУС с необходимыми физико-химическими свойствами возможно при достижении бимодального гранулометрического состава частиц, механохимической обработки угля во время помола, позволяющей в достаточно широких пределах воздействовать на строение поверхностных слоев дисперсионной среды и химические свойства поверхности твердой фазы. При этом необходимо также введение реагентов (диспергаторов, пластификаторов и стабилизаторов), обеспечивающих формирование электростатического барьера и создающих стерические препятствия коагуляции частиц твердой фазы [2].

По мере повышения концентрации дисперсной фазы возрастает структурная вязкость суспензии вследствие увеличения числа контактов и роста сил сцепления. Это приводит к образованию пространственной структурной сетки в

Загальні питання технології збагачення

системе, причем, чем больше концентрация твердой фазы в суспензии, тем более интенсивными становятся взаимодействия между частицами.

При увеличении концентрации твердой фазы (рис. 1), кривые течения приобретают вид вогнутых линий, которые характерны для псевдопластичных неньютоновских жидкостей, что связано с ростом числа и прочности контактов в структурной сетке. Следствием этого является усиление неньютоновского характера течения системы – переход от вязкопластичного ($C_{т.ф.} = 55\%$) к псевдопластичному ($C_{т.ф.} < 65\%$).

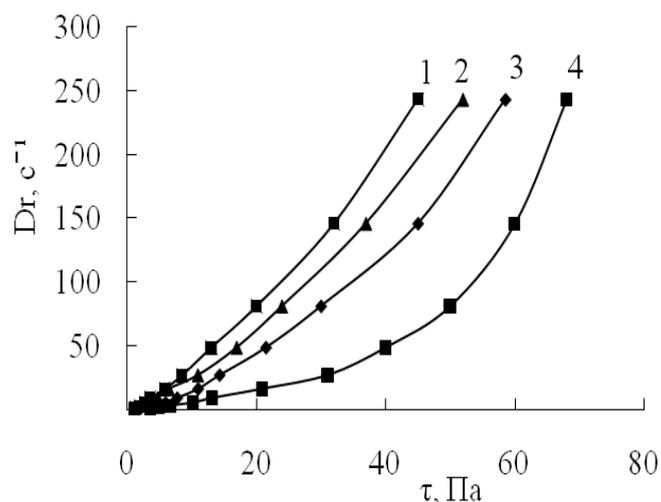


Рис. 1. Кривые течения ВУС на основе антрацита при различных массовых концентрациях твердой фазы (C_t):
1 – 55%; 2 – 60%; 3 – 65%; 4 – 70%

Возможность достижения высокой степени наполнения твердой фазы угольных гидросуспензий, обладающих седиментационной и агрегативной устойчивостью, в значительной мере зависит от величины рН. Все исследованные суспензии независимо от состава модификаторов проявляют тенденцию снижения вязкости и повышения текучести в щелочной области рН. ВУС антрацита, приготовленные без применения поверхностно активных веществ, рН дисперсионной среды которых регулировали с помощью 0,1н растворов NaOH и HCl, без взаимодействия поверхности с другими реагентами обладают низкими значениями вязкости в области рН 8-12, а с повышением кислотности, вязкость суспензий увеличивается (табл. 2).

Таблица 2

Влияние рН на вязкость водоугольных суспензий на основе антрацита						
Состав	рН					
	2	4	6	8	10	12
η, Па·с						
50 масс.%А+50%Н ₂ О	1,35	1,09	0,92	0,80	0,75	0,71
60 масс.%А+40%Н ₂ О	1,65	1,39	1,19	1,05	0,95	0,88

При механоактивации водоугольных суспензий антрацита во время помола

изменяется не только размер частичек, но происходит и изменение его структуры и природы функциональных групп на поверхности угля. То есть, физико-химические свойства частичек, что образовались в результате разрушения во время механоактивации, отличаются от свойств угля. Причиной этого является не только увеличение удельной поверхности частичек при механоактивации, но и образование активных центров и рост реакционной способности [3-5]. Механоактивация приводит к механической деструкции угольных частичек с разрывом химических связей. В результате этого на границе раздела уголь – вода проходят ионообменные реакции, которые приводят к утолщению гидратной оболочки на угольной поверхности и изменению электрокинетического потенциала, что способствуют стабилизации суспензии и образованию текучей системы [6]. Таким образом, при механоактивации поверхности угля во время помола происходит изменение физико-химических свойств, что позволяет в достаточно широких пределах воздействовать на строение поверхностных слоев твердой фазы и в результате изменять реологические свойства суспензий.

Под влиянием механоактивации антрацита рН дисперсионной среды угольных суспензий изменяется в сторону нейтральной таким образом, что равновесные $pH_{равн}$ имеет более высокие значения по сравнению с первоначальной средой, и снижается в щелочной области. Под влиянием механоактивации этот процесс существенно ускоряется (рис. 2). При взаимодействии угля с водой в составе угольных суспензий происходит ионный обмен между дисперсионной средой и угольной массой. В кислой области происходит обмен ионов H^+ из водной фазы на ионы щелочных или щелочноземельных металлов из угольной массы. В щелочной области ионы H^+ переходят из поверхности угля в водную фазу. В результате этого в том и другом случае равновесная реакция среды приближается к нейтральной. Это является объяснением того, что уголь обладает амфотерными свойствами за счет способных к ионизации функциональных групп, находящихся на поверхности угольных частиц, а также вследствие содержания в углях минеральной составляющей [7]. Данная закономерность более выражена при проведении механоактивации антрацита за счет роста реакционной способности поверхности.

Антрацит, характеризуется высокой степенью метаморфизма и низким содержанием минеральной составляющей. Благодаря этому в его поверхностные свойства определяющий вклад должна вносить именно органическая составляющая угля и особенности строения его поверхности. Для антрацита характерно резкое преобладание структур, которые состоят из углерода (высококонденсированные ароматические структуры, графитоподобная сетка) [8]. Такая поверхность уже является по большей части гидрофобной, и строение двойных электрических слоев (ДЭС) ее поверхности принципиально отличается от ДЭС угля низкой и средней степеней метаморфизма. Поскольку антрацит является одним из малоизученных видов сырья для изготовления угольных суспензий, а данные о электроповерхностных свойствах немодифицированного антрацита практически отсутствуют, то целью работы было изучение механизма формирования ДЭС на поверхности антрацита путем исследования электроки-

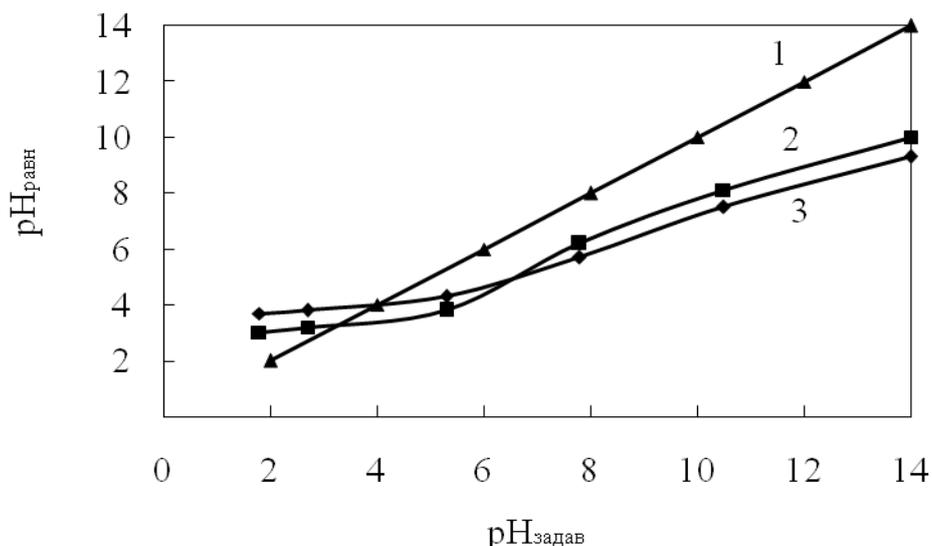


Рис. 2. Изменение рН дисперсионной среды ВУС антрацита с $C_T=50\%$ в течении 1 часа:

1 – задаваемое рН дисперсной системы;

2 – исходная дисперсная система;

3 – дисперсная система после механоактивации

Для оценки влияния неорганической составляющей на поверхностные явления – антрацит был обработан 5% HF, длительность обработки составляла 72 часа. При длительном действии этого реагента происходит растворение неорганической составляющей угольной матрицы. Деминерализация антрацита значительно снижает рост ζ -потенциала, очевидно, за счет уменьшения минеральной составляющей. Об этом же свидетельствуют и вольтамперные характеристики исходного и обработанного HF образцов (рис. 3, кривая 2). Большее сопротивление обработанного образца свидетельствует об уменьшении поверхностной электропроводимости антрацита после удаления минеральных составляющих со сравнительно высокой ионообменной емкостью.

Для увеличения поверхностной активности природного антрацита проводили модифицирование поверхности образцов в окислительной среде. В качестве окислителей использовали 10% H_2O_2 в 5% NaOH и 5% $KMnO_4$ в 20% NaOH. Таким образом, окисление проводилось не термическим, а химическим, путем. При действии окисляющих агентов должно повышаться число карбонильных и карбоксильных активных центров на поверхности антрацита, соответственно, число групп, которые могут формировать ДЭС благодаря диссоциации под действием полярной дисперсионной среды. Это связано как со значительно большим окислительным потенциалом перманганата, так и с тем, что восстановление $KMnO_4$ в слабощелочной и нейтральной средах ведет к осаждению некоторого количества высокополярных гидроксисоединений марганца на поверхности антрацита и дает дополнительный взнос в адсорбционную способ-

ность образца. При этом растет поверхностная электропроводимость антрацита, которая существенно повышает суммарную электропроводимость водоугольной суспензии (рис. 3, кривая 4). Химическое окисление поверхности антрацита значительно повышает его поверхностную электропроводность, которая возрастает примерно вдвое по сравнению с немодифицированным образцом. При этом обработка KMnO_4 является несколько более эффективной, чем обработка H_2O_2 (рис. 3, кривые 3, 4). Это связано как с несколько большим окислительным потенциалом перманганата, так и с тем, что восстановление KMnO_4 в слабощелочной и нейтральной средах протекает по уравнению:



и ведет к осаждению некоторого количества высокополярных гидроксисоединений марганца на поверхности антрацита, который дает дополнительный вклад в адсорбционную активность образца. При этом возрастает поверхностная электропроводность антрацита, которая существенно повышает суммарную электропроводность водоугольной суспензии.

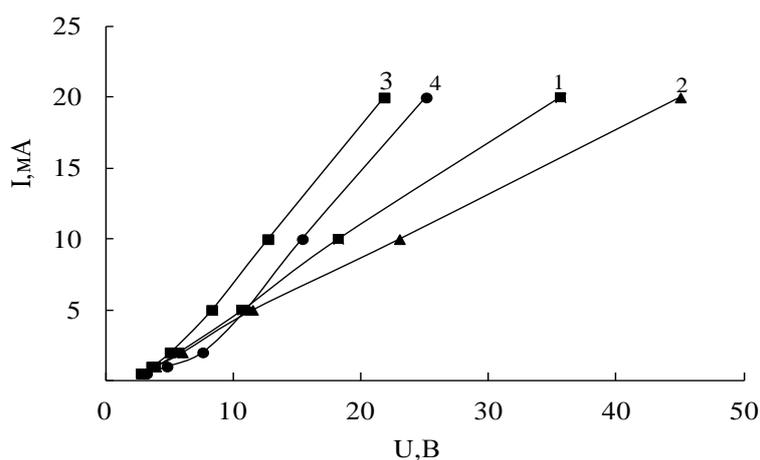


Рис. 3. Вольтамперные характеристики антрацитных суспензий:

1 – исходный антрацит; 2 – антрацит, обработанный HF ;
3 – антрацит, обработанный H_2O_2 ; 4 – антрацит, обработанный KMnO_4

Удаление с поверхности антрацита неорганической составляющей во время обработки фторидной кислотой наоборот уменьшает поверхностную электропроводимость из-за уменьшения количества активных центров, локализованных в первую очередь на неорганических включениях. Обработка антрацита окислителями также существенно увеличивает электрокинетический потенциал в кислой и нейтральной средах, что должно положительно повлиять на способность антрацита взаимодействовать с диспергаторами и стабилизаторами в составе водоугольных суспензий (рис. 4).

В щелочной области рН потенциал ощутимо возрастает и достигает значений – (50-60) мВ. Это свидетельствует о появлении существенного количества поверхностно-активных групп, способных депротонироваться под действием

Загальні питання технології збагачення

иона OH^{II} . Подщелачивание суспензии связано с введением дополнительного количества электролита, а это в свою очередь уменьшает толщину диффузной части двойного слоя и не способствует росту разницы потенциалов между плоскостью скольжения и внешней границей двойного электрического слоя (электронейтральным объемом). Несмотря на это, рост поверхностного потенциала, является достаточно заметным.

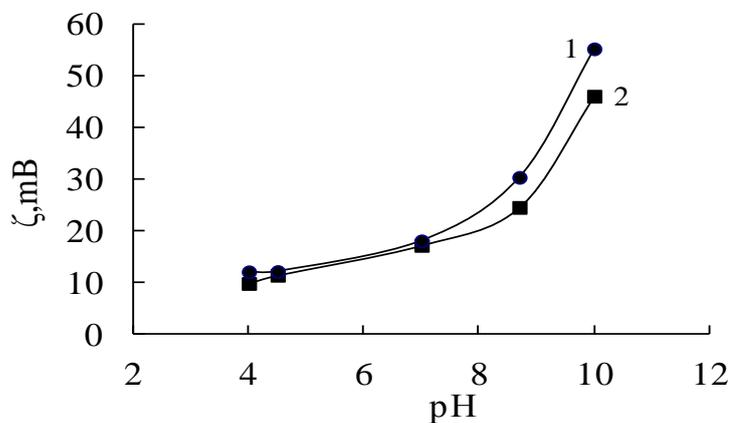


Рис. 4. Изменения ζ -потенциала антрацита в зависимости от pH дисперсионной среды: 1 – антрацит, окисленный KMnO_4 ; 2 – антрацит, окисленный H_2O_2

Механизм действия окисляющих реагентов заключается, в появлении на поверхности из конденсируемых ароматических колец функциональных групп, которые способны диссоциировать при изменении pH (это в первую очередь фенольные и карбоксильные группы на поверхности угля).

Таким образом, на основании проведенных исследований по изучению влияния механоактивации и поверхностной модификации на свойства ВУС на основе антрацита установлено, что под влиянием химических реагентов (окислителей и выщелачивателей) модифицируются поверхностные свойства частиц антрацита. На границе раздела вода-антрацит возникают новые функциональные группы, возрастает число контактов, система становится более структурированной. Возрастание ζ -потенциала модифицированного антрацита приводит к повышению стабилизации ВУС за счет электростатического отталкивания частиц дисперсной фазы. При этом возрастает роль структурно-механического фактора, облегчается формирование пространственной сетки и возрастает стабильность ВУС.

Список литературы

1. Обобщенная модель структуры органической массы углей / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун и др. // Химия твердого топлива. – 1994. – № 4-5. – С. 14-27.
2. Влияние содержания высокодисперсной фракции угля на реологические свойства пульпы / А.И. Егурнов, Д.П. Савицкий, А.С. Макаров и др. // Уголь Украины. – 2008. – № 7. – С. 33-35.
3. J.W. Goodwin, R.W. Hughes Rheology for Chemist. – Cambridge: RSC, 2000. – 290 p.
4. Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Головин Г.С. Структура и свойства органической

Загальні питання технології збагачення

- массы горючих ископаемых // Химия твердого топлива. – 2004. – № 6. – С. 10-31.
5. Гамера А.В., Воронова Э.М., Макаров А.С. Влияние содержания угля и гидроксида натрия на седиментационную устойчивость водоугольных суспензий // Химия твердого топлива. – 1990. – № 2. – С. 111-113.
6. Савицкий Д.П., Макаров А.С., Завгородний В.А. Реологические свойства водоугольных суспензий на основе бурых углей в присутствии натриевых лигносульфонатов и щелочи // Химия твердого топлива. – 2009. – № 5. – С. 73-77.
7. Колоїдно-хімічні методи отримання палива на основі відходів вуглезбагачення / А.С. Макаров, О.М. Кобітович, Д.П. Савіцький и др. // Вісник НАН України. – 2009. – № 1. – С. 56-67.
8. Лопанов А.Н. Феноменологическая модель двойного электрического слоя антрацит – электролит с учетом энергетической неоднородности поверхности // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 63, № 3. – С. 380-382.

© Егурнов А.И., Макаров А.С., Макарова Е.В., Клищенко Р.Е., 2013

*Надійшла до редколегії 15.04.2013 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом*