

В.Г. САМОЙЛИК, канд. техн. наук
(Україна, Донецьк, Донецький національний технічний університет)

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ УГЛЯ В ПРИСУТСТВИИ АПОЛЯРНЫХ РЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ

Анализ исследований и публикаций. Технологические характеристики водоугольного топлива (ВУТ) в первую очередь определяются его калорийностью. Так как в состав ВУТ помимо небольшого количества реагентов (пластификаторов, стабилизаторов) входит вода и уголь, то и калорийность топлива определяется содержанием воды в ВУТ и свойствами твёрдой фазы.

Содержание воды в водоугольном топливе зависит от многих факторов: природы твёрдой фазы, её гранулометрического состава, вида химических добавок и их расхода. В основном, содержание воды в ВУТ находится в пределах 30-60% (максимальные значения характерны для водоугольного топлива из бурых углей) [1-3].

К свойствам, определяющим калорийность твёрдой фазы, относятся элементный и петрографический составы исходных углей, содержание в них минеральных примесей. Минеральные примеси в ВУТ являются балластом, и максимальное снижение их содержания будет способствовать повышению теплотворной способности топлива. Кроме того, некоторые минеральные примеси, в основном глинистые, повышают вязкость ВУТ, что вызывает необходимость снижения концентрации твёрдого в суспензии и, следовательно, уменьшения его калорийности [4].

Таким образом, операция обогащения углей является очень важной в технологической схеме приготовления водоугольного топлива.

Постановка задачи. Цель настоящей работы – анализ влияния различных методов обогащения на качественные параметры водоугольного топлива.

С точки зрения традиционного обогащения принципы подбора технологии обеззоливания углей достаточно изучены и определяются, в основном, свойствами исходных углей и требуемой глубиной их деминерализации. Высокая дисперсность конечного продукта – твёрдой фазы ВУТ – даже несколько расширяет границы традиционных схем, позволяя использовать на подготовительных стадиях процессы измельчения и широко применять для обогащения физико-химические методы: флотацию, селективную флокуляцию, масляную грануляцию и агломерацию.

Однако, применительно к ВУТ, задача выбора технологии обогащения углей существенно осложняется из-за необходимости получения не просто концентрата с заданным уровнем зольности и содержанием влаги, а высококонцентрированной водоугольной суспензии, способной эффективно транспортироваться по трубопроводам и сохранять устойчивость во время длительного хранения. Тесная связь между реологическими свойствами высококонцентрированных дисперсий, характеристиками поверхности твёрдой фазы и составом дисперсионной среды требует учета влияния на эти параметры применяемых методов обогащения.

Минимальное влияние на свойства угольной поверхности оказывают «сухие» методы обогащения (механизированная сортировка, пневматическое, радиометрическое обогащение). Однако, в схемах получения низкзолной твёрдой фазы ВУТ их использование ограничено крупностью обогащаемого угля (более 6 мм) и не очень высокой эффективностью разделения.

Применение «мокрых» методов обогащения приводит к заметному изменению характеристик взаимодействующих фаз. Наши исследования [5, 6], показали, что контактирование угля с технической водой в течение 30 мин изменяет состав жидкой фазы. Снижается содержание ионов кальция со 139 мг/л до 115 мг/л, увеличивается концентрация хлоридов с 38,8 до 50,5 мг/л и сульфатов с 458,6 до 596,3 мг/л. Кроме того, при $pH_{исх} < 7$ происходит обмен ионов H^+ из водной фазы и ионов Ca^{2+} из угольного вещества; в щелочной, наоборот, ионы H^+ переходят в водную фазу. При $pH_{исх} = 12$ из угля вымываются гуминоподобные вещества, которые оказывают заметное влияние на седиментационную устойчивость водоугольных дисперсий.

Изменение характера поверхности угольных частиц и состава воды в конечном итоге сказывается на свойствах ВУТ. Отмечено ярко выраженное влияние содержания ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} на свойства коагуляционных структур ВУТ. Уже при концентрациях более 84 мг/л ионы железа способствуют стабилизации суспензий при резком увеличении их вязкости.

Следовательно, при использовании «мокрых» способов обогащения особое внимание необходимо уделять контролю минерального состава и pH воды, не допускать превышения содержания ионов, ухудшающих текучесть ВУТ, свыше установленных пределов. Отрицательное воздействие катионов железа на реологические характеристики водоугольных суспензий может служить существенным ограничением для применения методов обогащения в магнетитовых суспензиях. Неизбежные потери магнетита $Fe_3O_4(FeO \cdot Fe_2O_3)$ с концентратом способны, в конечном итоге, увеличить содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} выше предельных норм.

Обогащение углей методами масляной грануляции и агломерации связано с радикальным изменением свойств угольной поверхности. Закрепление на

угольных частицах избыточных количеств масляных реагентов (более 5-10% от массы твёрдого) способствует образованию гранул с полностью гидрофобизированной поверхностью. Отсутствие прочной гидратной оболочки, электростатических сил отталкивания приводит к нарушению агрегативной и седиментационной устойчивости водных дисперсий гранулированного угля. Кроме того, в результате масляной агломерации изменяется гранулометрический состав угля, что также отрицательно сказывается на свойствах ВУТ. Для получения транспортабельных водоугольных суспензий из углей, обогащенных данными методами, необходимо перед приготовлением ВУТ разрушить образованные гранулы путём практически полного удаления масляного реагента, что связано с существенными трудностями. По-видимому, использование масляной агломерации более целесообразно при получении углемазутных и водоугольномазутных суспензий.

При обогащении флотацией также применяются аполярные реагенты. Но расход их значительно меньше, чем в случае масляной агломерации, что не позволяет полностью переносить указанные выше отрицательные факторы на свойства флотоконцентрата. Для определения влияния флотационного обогащения на реологические параметры ВУТ необходимо изучить воздействие аполярных реагентов-собираателей на угольную поверхность с точки зрения теории устойчивости дисперсных систем и физико-химической механики высококонцентрированных суспензий, оценить характер их взаимодействия с реагентами-пластификаторами.

Теоретические исследования

Прочность структуры, образованной в высококонцентрированной дисперсной системе, определяется прочностью единичных контактов, которые, в свою очередь, зависят от баланса сил, возникающих при взаимодействии частиц [7]. В соответствии с современной трактовкой теории ДЛФО в тонкой прослойке жидкости между сближающимися частицами возникает расклинивающее давление, препятствующее или способствующее образованию коагуляционного контакта между этими частицами. В отсутствие химических реагентов в дисперсной системе величина расклинивающего давления определяется следующим выражением:

$$P(h) = P_e(h) + P_m(h) + P_s(h), \quad (1)$$

где $P_e(h)$ – электростатическая сила отталкивания, обусловленная взаимным перекрыванием ДЭС; она дает положительный вклад при сближении одноименно заряженных частиц; $P_m(h)$ – молекулярная составляющая, определяющаяся ван-дер-ваальсовыми силами притяжения и вносящая, как правило, от-

рицательный вклад в $\Pi(h)$; $\Pi_s(h)$ – структурная составляющая, связанная с образованием граничных слоёв растворителя с особой структурой.

Введение химических реагентов в высококонцентрированную дисперсную систему изменяет баланс сил между взаимодействующими частицами. В уравнении (1) появляется новая составляющая $\Pi_a(h)$ – адсорбционная. Она характеризует силы, возникающие при перекрытии молекулярных адсорбционных слоёв, и, в отдельных случаях, может оказывать определяющее влияние на агрегативную устойчивость частиц твёрдой фазы.

Низкомолекулярные ПАВ, адсорбируясь на гидрофобной поверхности своей аполярной частью, способствуют иммобилизации молекул воды вокруг своих полярных групп, гидрофилизации твёрдой фазы. Адсорбция ПАВ препятствует сближению частиц на расстояние, равное, по крайней мере, толщине двойного адсорбционного слоя, что практически исключает возможность фиксации частиц в положении ближней коагуляции. Для пробоя адсорбционного слоя необходимо затратить работу на преодоление упругих сил сольватной оболочки вокруг молекул ПАВ (структурная составляющая расклинивающего давления) и на частичную десорбцию молекул ПАВ при утончении зазора между частицами (адсорбционная составляющая).

Ещё большее влияние на устойчивость дисперсных систем оказывают длинноцепочечные ПАВ и, в особенности, макромолекулы ВМС. Большие размеры молекул, несущих собственные сольватные оболочки, создают на поверхности частиц адсорбционно-сольватные слои большой протяженности и плотности, которые перекрывают не только первую, но, во многих случаях, и вторую потенциальную яму. Такие слои обладают сопротивлением сдвигу, упругостью и высокой вязкостью, образуя структурно-механический барьер, препятствующий контакту частиц.

Закрепление на угле капель аполярного реагента экранирует поверхность частиц, препятствуя их коагуляции в положении ближнего и даже дальнего энергетического минимума. В то же время, высокая поверхностная энергия аполярных реагентов на границе с водой ($\sigma > 35-50$ мДж/м²) не исключает возможности слипания частиц за счет взаимодействия самих адсорбционных слоёв реагента.

Так как поверхность капель аполярных реагентов практически электронейтральна, то величина расклинивающего давления, возникающего между сближающимися омасленными частицами, будет определяться, в основном, только молекулярной и структурной составляющими.

Как известно [8], структурная составляющая расклинивающего давления характеризуется изменением свободной энергии прослойки F_s в зависимости от толщины этой прослойки:

$$\Pi_s = -(\partial F_s / \partial h)_T. \quad (2)$$

Величина и знак Π_s зависят от характера происходящей при перекрытии структурной перестройки.

Свободная энергия прослойки определяется по формуле:

$$\Delta F_s = \Delta H_s - T\Delta S_s, \quad (3)$$

где ΔH_s – изменение энергии межмолекулярных связей; ΔS_s – изменение энтропии в прослойке при изменениях взаимной ориентации молекул, характеризуемой параметром порядка.

Следовательно, знак производной $\partial F_s / \partial h$ зависит от изменения энтропии и энтальпии прослойки воды при изменении её толщины.

Экспериментально было показано [9], что в прослойках, ограниченных гидрофобными поверхностями, возникает характерная картина ориентации диполей воды параллельно поверхности. При этом эффект упорядоченной ориентации распространяется на значительное расстояние. Такое расположение молекул воды приводит к снижению плотности вблизи поверхности фаз и повышает подвижность молекул в тангенциальном направлении, что можно интерпретировать как снижение вязкости граничных слоев. Макроскопически этот эффект может проявляться как скольжение воды по гидрофобной поверхности.

Так как вблизи гидрофобной поверхности плотность воды понижена, давление на эту поверхность P меньше P_0 в объёме воды. В результате структурная составляющая расклинивающего давления $\Pi_s = P - P_0$ отрицательна, что ведёт к притяжению гидрофобных поверхностей в воде. Это является следствием того, что контакт воды с несмачиваемой ею поверхностью термодинамически не выгоден: вода самопроизвольно под действием сил структурного притяжения выдавливается из пространства между гидрофобными поверхностями.

Следовательно, при взаимодействии омасленных частиц расклинивающее давление отрицательно, что предопределяет возможность их сцепления через прослойку аполярного реагента по коалесцентному механизму.

Проведём термодинамический анализ этого процесса.

Пусть в состоянии 1 (рис. 1 а) имеются две угольные частицы с закрепившимися на них каплями аполярного реагента. Предположим, что частицы имеют одинаковые свойства поверхности и геометрические размеры.

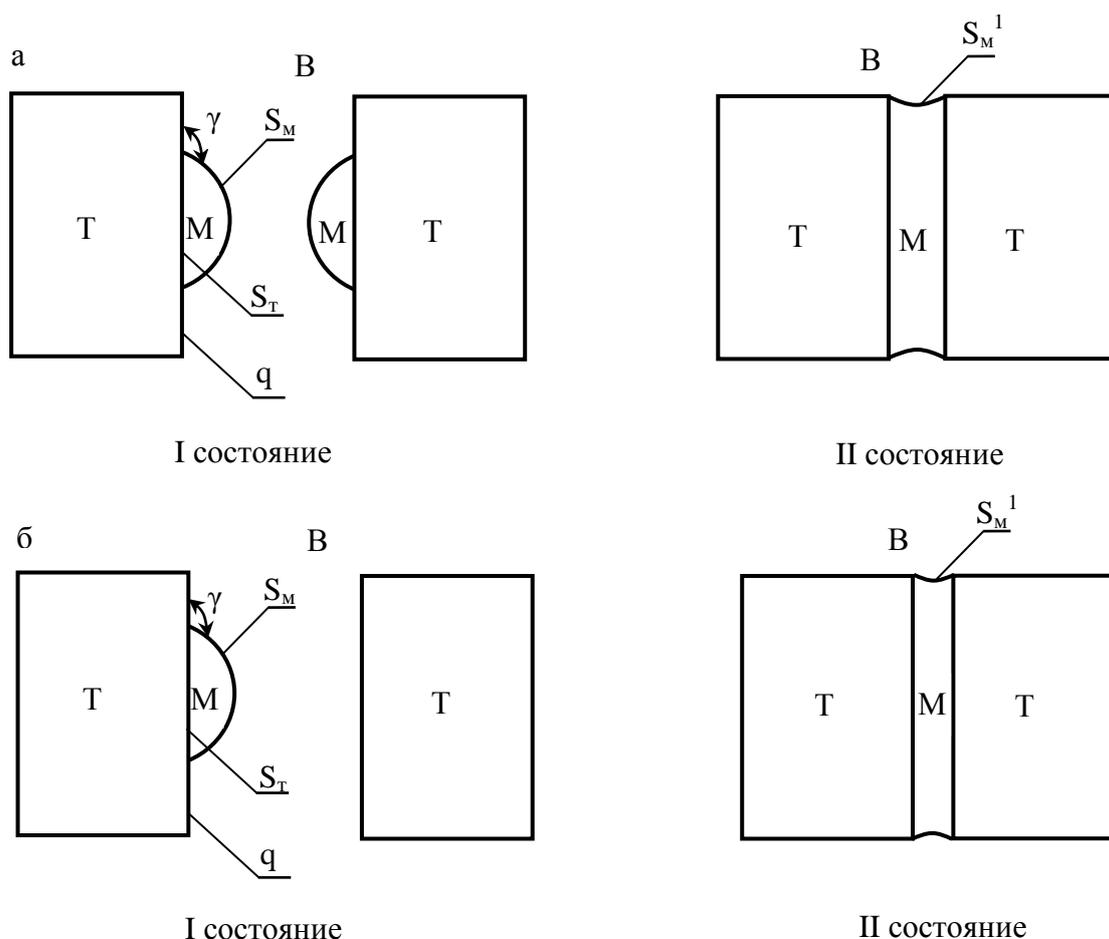


Рис. 1. Схема состояния системы до и после взаимодействия частиц:
 а – коалесцентная флокуляция двух омасленных частиц при избыточном расходе аполярного реагента;
 б – взаимодействие частиц при недостатке аполярного реагента

Тогда выражение для поверхностной энергии системы запишется следующим образом:

$$E_1 = 2[S_M \cdot \sigma_{M-B} + S_T \cdot \sigma_{M-T} + (q - S_T) \cdot \sigma_{T-B} + E^1], \quad (4)$$

где S_M – поверхность капли масла на границе раздела масло-вода; S_T – поверхность капли масла на границе раздела масло-твёрдое; q – площадь грани частицы, на которой закрепился реагент, $q > S_T$; σ_{M-B} , σ_{M-T} , σ_{T-B} – удельные поверхностные энергии на границах раздела масло – вода, масло – твёрдое, твёрдое – вода, соответственно; E^1 – поверхностная энергия на остальных гранях частицы, неизменяемая при фиксации частиц.

При фиксации частиц через прослойку полярного реагента, который растекается по всей поверхности контактирующих граней ($q = S_T$), выражение для поверхностной энергии системы в состоянии II будет иметь вид:

$$E_2 = q \cdot \sigma_{M-T} + q \cdot \sigma_{M-T} + S_M^1 \cdot \sigma_{M-B} + 2E^1, \quad (5)$$

где S_M^1 – поверхность аполярного реагента на границе раздела масло-вода после фиксации частиц.

Изменение поверхностной энергии системы при переходе из состояния I в состояние II будет выражаться следующим уравнением:

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 &= 2S_M \cdot \sigma_{M-B} + 2S_T \cdot \sigma_{M-T} + 2q \cdot \sigma_{T-B} - 2S_T \cdot \sigma_{T-B} - 2q \cdot \sigma_{M-T} - S_M^1 \cdot \sigma_{M-B} = \\ &= \sigma_{M-B} \cdot (2S_M - S_M^1) + 2q \cdot (\sigma_{T-B} - \sigma_{M-T}) + 2S_T \cdot (\sigma_{M-T} - \sigma_{T-B}). \end{aligned} \quad (6)$$

Поскольку система вода-твёрдое-масло является аналогом системы вода-твёрдое-воздух, в которой газовая фаза заменена маслом, на основании правила Неймана [10] можно записать:

$$\sigma_{T-B} - \sigma_{M-T} = \sigma_{M-B} \cdot \cos \gamma,$$

или

$$\sigma_{M-T} - \sigma_{T-B} = \sigma_{M-B} \cdot \cos \gamma, \quad (7)$$

где γ – краевой угол на границе масло-вода-твёрдое.

Подставляя значения (7) в выражение (6), получим:

$$E_1 - E_2 = \sigma_{M-B} \cdot (2S_M - S_M^1) + 2\sigma_{M-B} \cdot \cos \gamma \cdot (S_T - q). \quad (8)$$

Преобразуем выражения, заключенные в скобках уравнения (8).

Суммарная поверхность капель аполярного реагента в состоянии I:

$$S_1 = 2(S_M + S_T).$$

В состоянии II, когда частицы зафиксированы,

$$S_2 = 2q + S_M^1.$$

Считая, что суммарная поверхность капель аполярного реагента при переходе системы из состояния I в состояние II не изменяется, запишем:

$$2S_M + 2S_T = 2q + S_M^1,$$

или

$$2S_M - S_M^1 = 2(q - S_T). \quad (9)$$

Подставляя выражение (9) в уравнение (8), получим:

$$\begin{aligned} E_1 - E_2 &= \sigma_{M-B} \cdot (q - S_T) + 2\sigma_{M-B} \cdot \cos\gamma \cdot (S_T - q) = \\ &= 2\sigma_{M-B} \cdot [q \cdot (1 - \cos\gamma) - S_T \cdot (1 - \cos\gamma)] = 2\sigma_{M-B} \cdot (1 - \cos\gamma) \cdot (q - S_T). \end{aligned}$$

Это выражение положительно при $\gamma > 0$, т. к. $q > S_T$. Поэтому, если $\gamma > 0$, то $E_1 > E_2$. Следовательно, в соответствии с принципом минимума свободной энергии, система из первого состояния перейдёт во второе, если поверхность твёрдой фазы хотя бы частично смачивается аполярным реагентом ($\gamma > 0$).

Рассмотрим теперь случай, соответствующий небольшим расходам реагентов-собирателей, когда возможна встреча омасленной и неомасленной угольных частиц.

В состоянии I (рис. 1 б), для случая одинаковых по геометрическим размерам и свойствам поверхности частиц, поверхностная энергия системы составит:

$$E_1 = S_M \cdot \sigma_{M-B} + S_T \cdot \sigma_{M-T} + (q - S_T) \cdot \sigma_{T-B} + q \cdot \sigma_{T-B} + E^1.$$

При фиксации частиц через прослойку аполярного реагента поверхностная энергия системы будет выражаться следующим уравнением:

$$E_2 = q \cdot \sigma_{M-T} + q \cdot \sigma_{M-T} + S_M^1 \cdot \sigma_{M-B} + E^1.$$

Изменение поверхностной энергии системы при переходе из состояния I в состояние II после соответствующих преобразований будет иметь вид:

$$E_1 - E_2 = \sigma_{M-B} \cdot (S_M - S_M^1) + \sigma_{M-B} \cdot \cos\gamma \cdot (S_T - 2q). \quad (10)$$

Первый член этого уравнения всегда положителен. Во втором члене выражение $S_T - 2q < 0$. Положительное значение второй член выражения (10) может иметь только в случае, когда $90 < \gamma < 180$, т. е. когда $\cos\gamma < 0$.

Следовательно, при снижении расхода собирателя ниже определённого предела, характеризуемого вероятностью встречи омасленной и неомасленной угольных частиц, возможность фиксации этих частиц через прослойку аполярного реагента ограничивается требованиями к свойствам поверхностей твёрдой фазы. По-видимому, при невысокой гидрофобности угольной поверхности структурная составляющая расклинивающего давления будет иметь положительное значение, препятствуя, наряду с силами электростатического отталкивания, сближению и коагуляции частиц.

Таким образом, выполненный теоретический анализ показал, что омасливание поверхности угольных частиц флотационными реагентами-собирателями отрицательно сказывается на агрегативной устойчивости дисперсий угля в воде, и это отрицательное влияние тем ярче, чем больше расход аполярного реагента. Снижение агрегативной устойчивости водоугольных суспензий под воздействием аполярных реагентов должно сказываться и на их реологических свойствах, особенно в области концентраций твёрдой фазы, близких к значениям второй критической концентрации структурообразования, характерным для водоугольного топлива.

Кроме того, сокращение свободной поверхности частиц твёрдой фазы в результате образования углемасляных агломератов может отрицательно повлиять на эффективность действия реагентов-пластификаторов.

Выводы. Проведенные исследования показали, что влияние способов обогащения на качественные параметры водоугольного топлива не однозначны. Использование в схемах приготовления ВУТ методов, основанных на взаимодействии угольной поверхности с аполярными реагентами, оказывает отрицательное воздействие на агрегативную устойчивость водоугольных суспензий. Применение тяжелосредного обогащения может быть ограничено из-за повышенного содержания ионов железа в водной фазе.

Следовательно, при выборе технологии обеззоливания твёрдой фазы ВУТ необходимо учитывать влияние принятых методов обогащения на качественные параметры водоугольного топлива.

Список литературы

1. Ходаков Г.С. Водоугольные суспензии в энергетике / Г. С. Ходаков // Теплоэнергетика. 2007. – №1. – С. 35-45.
2. Самойлик В.Г. Основные технологические параметры водоугольного топлива // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2015. – Вип. 61(102). – С. 58-65.
3. Баранова М.П. Технологии получения и использования топливных водоугольных суспензий из углей различной степени метаморфизма: дис. докт. техн. наук. – М.: 2014. – 275 с.
4. Самойлик В.Г. Влияние состава минеральных примесей на реологические свойства водоугольных суспензий / В.Г. Самойлик, А.Т. Елишевич, А.С. Макаров // Химия твердого топлива. – 1990. – № 5. – С. 76-81.
5. Корженевская Н. Г. Кислотно-основные равновесия в водоугольных суспензиях / Н.Г. Корженевская, С.Л. Хилько, В.Г. Самойлик // Химия твердого топлива. – 1989. – № 4. – С. 60-63.
6. Корженевская Н.Г. Зависимость реологических характеристик водоугольных суспензий от кислотно-основных свойств водной фазы и природы минеральной составляющей угля / Н.Г. Корженевская, С.Л. Хилько, В.Г. Самойлик // Химия твердого топлива. – 1991. – № 5. – С. 33-37.

7. Самойлик В.Г. Теоретические основы процесса структурообразования в высококонцентрированных водоугольных суспензиях / В. Г. Самойлик // Вісті Донецького гірничого інституту. – 2013. – Вип. 2(33), Ч.1. – С. 57-65.
8. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
9. Вода в дисперсных системах / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, Ф.Д. Овчаренко и др. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
10. Физико-химические основы теории флотации / О.С. Богданов, А.М. Гольмак, И.А. Каковский и др. – М.: Наука, 1983. – 284 с.

© Рудавіна О.В., Полулях О.Д., Полулях О.В., 2018

*Надійшла до редколегії 12.04.2018 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. І.К. Младецьким*