

А.И. ЕГУРНОВ, канд. техн. наук

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

К.В. МАКАРОВА, А.С. МАКАРОВ, д-р техн. наук,**Д.П. САВИЦКИЙ**

(Украина, Киев, Институт коллоидной химии и химии воды)

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ БУРОГО УГЛЯ

Увеличение масштабов переработки угля выдвигает комплекс технических и неразрывных с ним экологических проблем. Расширение переработки угля возможно только в рамках ресурсосберегающих технологий, которые различаются высокой степенью инженерной, экономической и экологической совершенности. В топливно-энергетическом комплексе Украины уголь является основным видом топлива. Около трети добываемого угля используется металлургической промышленностью, а остальная часть в энергетике [1]. Перспективным направлением повышения эффективности использования угля и сокращения выбросов загрязняющих веществ, которые образуются при его сжигании, является создание высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВУС) [2].

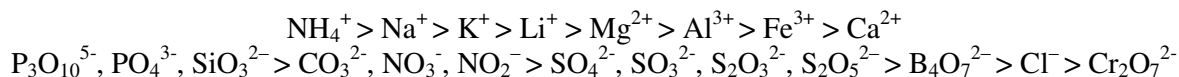
Сложность создания высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВУС) связана с достижением максимальной степени наполнения дисперсной фазы при сохранении необходимой текучести и стабильности (вязкость $\eta_{эф}$ не более 2 Па·с при скорости сдвига $D\dot{\gamma} = 9\text{с}^{-1}$ и напряжении сдвига $\tau = 5-10\text{ Н/м}^2$). Увеличение содержания твердой фазы в области критических значений характеризуется резким возрастанием вязкости и напряжения сдвига. С другой стороны, высокое значение прочности, вязкости и особенно объемной концентрации твердой фазы в жидкой среде способствует седиментационной устойчивости, т.е. исключает опасность расслоения суспензий.

Исходя из методов регулирования структурно-реологическими свойствами высококонцентрированных дисперсных систем, получение ВУТ с необходимыми физико-химическими свойствами возможно при достижении бимодального гранулометрического состава частиц, а также введении реагентов, обеспечивающих формирование электростатического барьера и создающих стерические препятствия коагуляции частиц твердой фазы.

Поскольку для приготовления высококонцентрированных водоугольных суспензий (ВУС) в промышленных условиях используется минерализованная вода, содержащая различные электролиты [3, 4], необходимо исследовать эффективность действия модификаторов ВУС в присутствии электролитов. В качестве объекта исследования был выбран бурый уголь ($A^d=20,2\%$). Для получения ВУС уголь измельчали в щековой дробилке до размера 0-3 мм, затем проводили механоактивацию в шаровой мельнице рабочим объемом 2 дм³. В качестве реагентов – регуляторов реологических свойств ВУТ применяли лигносульфонат натрия (ЛСТNa). Как дисперсионную среду использовали дистиллированную

воду. Для определения влияния электролитов на реологические свойства ВУС применяли растворимые в воде неорганические соли. Основные реологические параметры водоугольных суспензий: эффективная вязкость $\eta_{\text{эф}}$ (Па с), напряжение сдвига τ (Па) определяли на приборе "Rheotest'2" с помощью коаксиальных гладких цилиндров измерительной системы S/S2 при скоростях сдвига $D_r = 1-437,4 \text{ с}^{-1}$.

С целью повышения концентрации бурого угля в ВУС разработан способ двухстадийной механоактивации с дробным введением реагентов. Наилучшими структурно-механическими свойствами обладают суспензии, при получении которых на первой стадии вводится электролит, уголь и дисперсионная среда, а на второй оставшаяся часть реагентов и угля. Для эффективного измельчения, разница между количеством введенного в барабан угля на первой и второй стадии должна составлять 10...20%. Исследования влияния различных электролитов в присутствии лигносульфоната натрия (ЛСТNa) (табл.), показали, что эффективность воздействия катионов и анионов на снижение вязкости ВУС на основе бурого угля можно расположить в следующем порядке:



В ряду катионов наблюдается общая тенденция повышения вязкости ВУС с ростом заряда катионов. Исключением являются катионы Ca^{2+} . Кальциевые соли являются хорошими стабилизаторами суспензий на основе бурого угля. В ряду анионов лучше всего понижают вязкость ВУС фосфаты и силикаты. Карбонаты стабилизируют суспензию. Сульфаты вызывают коагуляцию. Хлориды вызывают агрегацию и потерю седиментационной устойчивости водоугольных суспензий. Сильные электролиты, особенно хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов, приводят к усилению контактов между частицами угля, следствием чего является рост значений реологических параметров дисперсной системы.

В процессе механоактивации происходит разрыв "мостиковых" связей органической составляющей бурого угля [5], а также разрыв связей между элементами кристаллической решетки минеральной составляющей угля. Минеральная составляющая бурого угля представлена в основном кварцем и каолинитом, в меньшем количестве гидрослюдой, полевым шпатом и карбонатами. Если отрицательные заряды базальных плоскостей глинистой составляющей бурого угля нейтрализованы многовалентными катионами (например Ca^{2+} , Al^{3+}), то они склонны к слипанию по этим плоскостям наподобие колоды карт – гидрофобная коагуляция [6]. Щелочи же в больших количествах вызывают гидрофильную коагуляцию с точечным соприкосновением углов с углами, ребрами и гранями глинистых частиц.

Екологія

Реологические свойства ВУС(Б) ($C_T=50\%$) полученных при двухстадийной механоактивации в присутствии неорганических электролитов и ЛСТНа в соотношении (1:9)

Электролит	η , Па·с	τ , Па	C_y , сутки	pH
NaCl	0,86	7,76	5	5,2
Na ₂ SO ₃	0,79	7,16	7	5,10
Na ₂ SO ₄	0,8	7,2	7	5,22
Na ₃ PO ₄	0,9	8,1	7	5,14
Na ₂ HPO ₄	0,66	5,97	8	5,07
Na ₆ P ₆ O ₁₂	0,93	8,36	8	4,95
Na ₅ P ₃ O ₁₀	0,66	5,97	15	4,98
Na ₂ CO ₃	1,39	12,54	25	5,19
NaNO ₂	0,9	8,4	6	5,24
NaNO ₃	0,79	7,16	6	5,04
Na ₂ SiO ₃	0,60	5,37	17	5,05
KCl	1,06	9,55	4	5,09
KBr	0,86	7,76	6	5,08
K ₂ S ₂ O ₃	0,86	7,76	7	5,0
KH ₂ PO ₄	0,50	4,48	10	4,92
K ₂ Cr ₂ O ₇	1,46	13,13	5	5,53
NH ₄ Cl	0,56	5,07	3	4,87
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,6	5,37	6	4,83
NH ₄ NO ₃	0,53	4,78	6	4,80
(NH ₄) ₃ PO ₄	0,6	5,37	8	4,83
NH ₄ H ₂ PO ₄	0,59	5,37	8	4,98
(NH ₄) ₂ HPO ₄	0,60	5,37	9	4,92
(NH ₄) ₂ CO ₃	0,53	4,78	24	4,81
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	0,78	7,16	6	5,56
LiCl	1,46	13,1	4	4,90
Li ₂ CO ₃	2,12	19,1	12	4,99
MgSO ₄	1,33	11,9	14	5,56
CaSO ₄	2,52	22,7	20	5,20
CaCl ₂	1,13	10,2	7	5,30
Ca(NO ₃) ₂	0,76	6,87	8	5,27
AlCl ₃	2,06	18,5	12	5,53
Al(NO ₃) ₃	1,46	13,1	12	5,54
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,73	6,57	14	5,52
FeSO ₄	1,13	10,1	12	5,15
Fe ₂ (SO ₄) ₃	2,12	19,1	12	5,09

Это вовлекает в структуру большое количество воды. В местах контактов такого типа легче всего прорываются гидратные оболочки и силы молекулярного взаимодействия достигают наибольшего значения. Наличие катионов щелочных металлов и гидроксидов в определенных концентрациях понижает структурно-механические параметры глинистых суспензий, так как при этом утолщаются гидратные оболочки и увеличиваются избыточные отрицательные заряды на частицах, что ведет к возрастанию сил отталкивания между ними.

Характер течения ВУС на основе бурого угля, полученных с добавкой таких реагентов, как триполифосфат натрия и ЛСТНа (рис. 1) свидетельствует о том, что система ведёт себя подобно псевдопластическим жидкостям, имеет

участки ньютоновского течения и проявляет тиксотропные свойства, чего не удавалось достичь в результате применения других неорганических электролитов. С возрастанием напряжения сдвига снижается вязкость ВУС во всём диапазоне скоростей сдвига $D_r=1,0 - 437,4 \text{ c}^{-1}$ (рис. 2), а характер кривых также указывает на псевдопластический тип течения.

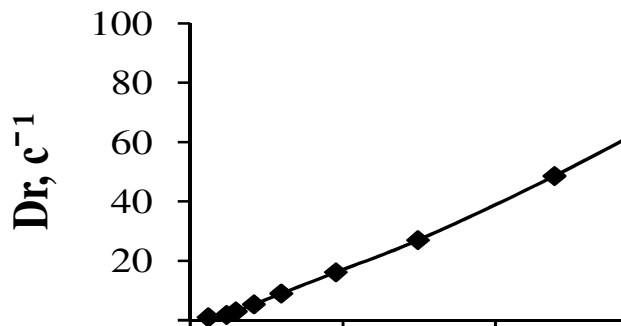


Рис. 1. Кривые течения ВУС на основе бурого угля ($C_T=55\%$), полученных с применением $Na_5P_3O_{10}$ и ЛСТНа в соотношении (1:9)

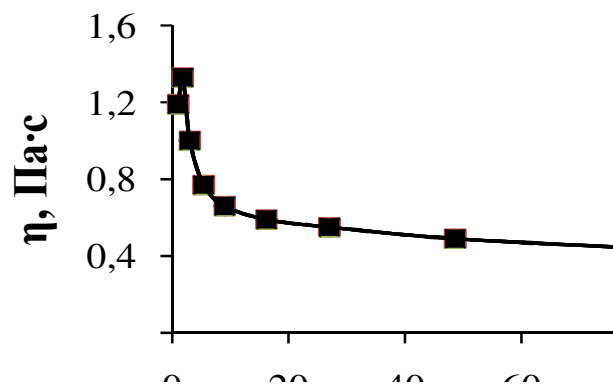


Рис. 2. Зависимость вязкости от напряжения сдвига ВУС на основе бурого угля ($C_T=55\%$), полученных с применением $Na_5P_3O_{10}$ и ЛСТНа в соотношении (1:9)

Прочная коагуляционная структура ВУС без модификаторов – результат совместного влияния сил притяжения между разноименными зарядами боковых сколов и плоских граней частиц, а также налипания мелких частиц на крупные в процессе седиментации [7,8]. Механохимическая модификация поверхности угля с помощью $Na_5P_3O_{10}$ в сочетании с ЛСТНа способствует предотвращению коагуляционного структурообразования, поскольку в результате адсорбции реагентов создается защитный адсорбционно-сольватный слой вокруг минеральных и угольных частиц, и блокируются ненасыщенные валентности на сколах и ребрах частиц. Формирования стерических препятствий сближению частиц, исключение связывания значительного количества воды дисперсной фазой и бимодальный характер упаковки частиц позволяют повышать концентрацию ВУС при сохранении необходимых структурно-реологических параметров.

1. **Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю., Топал А.И.** Экологически чистые угольные энерготехнологии. – К.: Наук. Думка, 2004. – 186 с.
2. **Макаров А.С., Янко С.В.** Проблемы использования высококонцентрированного водоугольного топлива на основе углей Украины // Уголь Украины. – 1992. – С. 3-5.
3. **Хилько С.Л., Титов Е.В., Федосеева А.А.** Влияние температуры на реологические свойства водоугольных суспензий и их пластифицирование солями гуминовых кислот // Химия твердого топлива. – 2003. – №6. – С. 27-37.
4. **Хилько С.Л., Титов Е.В., Федосеева А.А.** Влияние сильных электролитов на пластифицирование водоугольных суспензий солями гуминовых кислот // Химия твердого топлива. – 2004. – №2. – С. 41-53.
5. **Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Головин Г.С.** Структура и свойства органической массы горючих ископаемых // Химия твердого топлива. – 2004. – №6. – С. 10-31.
6. **Куколев Г.В.** Химия кремния и физическая химия силикатов. – М.: Высшая школа, 1966. – 263 с.
7. **Самойлик В.Г., Елешевич Т.А., Макаров А.С.** Влияние состава минеральных примесей на реологические свойства водоугольных суспензий // Химия твердого топлива. – 1990. – №5. – С. 76-81.
8. **Дегтяренко Т.Д., Макаров А.С., Завгородний В.А.** Взаимодействие частиц в водоугольных суспензиях // Химия твердого топлива. – 1990. – №6. – С. 125-128.

© Егурнов А.И., Макарова К.В., Макаров А.С., Савицкий Д.П., 2010

*Надійшла до редколегії 18.04.2010 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом*