

УДК 544.77

А.С. Макаров, Р.Є. Кліщенко, О.А. Коновал

ВПЛИВ СКЛАДУ ВОДНО-СПИРТОВИХ ДИСПЕРСІЙНИХ СЕРЕДОВИЩ НА ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ І РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ВОДОВУГІЛЬНИХ СУСПЕНЗІЙ

The aim of this work is obtaining sedimentary resistant aqueous suspensions of coal which contain waste products of alcohol production – fusel oil and also wastewater with organic compounds. There is decision of this problem has been getting in way that determination of influence alcohol aqueous solutions and modification coal surface under impact anionic polyelectrolites onto electrokinetics and rheological properties of coal aqueous suspensions. The boll mill technique was used for making dispersions. The electrochemical methods and viscosimetry were used in the research. Thus the influence alcohol aqueous solutions onto coal aqueous suspensions was determined and the anionic polyelectrolites in the alcohol aqueous dispersions was defined as quite effective agents for modifying surface particles of coal. The sedimentation and aggregation-resistant water-coal suspensions in consequence of the formation of three-dimensional spatial grid structure due to spatially oriented polyelectrolyte molecules have been derived.

Вступ

Очистка промислових стічних вод, які містять відпрацьовані мастильні, охолоджувальні суспензії, води після промивання деталей, відходи харчової, спиртової та целюлозно-паперової промисловості, розчинники, жири та інші органічні сполуки, є дорогим процесом, який впливає на рентабельність підприємств. Знезараження таких вод за допомогою адсорбційних, мембранних або каталітичних технологій потребує витрат дефіцитних матеріалів та обладнання, а також веде до утворення вторинних техногенних відходів у вигляді відпрацьованих адсорбентів, каталізаторів, мембран тощо [1, 2].

Альтернативним варіантом є використання таких рідких відходів у рецептурах водовугільного палива (ВВП). Створене ВВП із застосуванням стічних вод як дисперсійного середовища та вугілля різного ступеня метаморфізму є штучним видом композиційного палива, стабілізація властивостей якого досягається введенням домішок диспергаторів і стабілізаторів [3]. При цьому органічні речовини стічних вод під час спалювання ВВП виділяють додаткове тепло, що дає змогу поліпшити енергетичні характеристики одержуваного палива.

В основі процесу приготування ВВП лежить механохімічна активація, у ході якої руйнується структура вугілля як природної “гірської” маси. Вугілля розпадається на окремі органічні й мінеральні складові, але вже з активною поверхнею частинок твердої фази. Частинки вугілля взаємодіють з активним дисперсійним середовищем із розчиненими в ньому диспергаторами і стабілізаторами, у результаті чого утворюється суспензія, насичена компо-

нентами у вигляді істинних і колоїдних розчинів. Відмінною рисою водовугільних суспензій (ВВС) паливного призначення є високий вміст твердої фази (60–75 %), а також певний набір реологічних властивостей (плинність, пластичність, напруга зсуву тощо), небажані зміни яких негативно позначаються на експлуатаційних властивостях ВВС [4].

Склад дисперсійного середовища, яке використовують для приготування водовугільних суспензій, визначає властивості ВВП [4, 5]. У той же час за використання у складі ВВП рідких відходів, що містять органічні речовини, зокрема аліфатичні спирти, змінюється характер просторових колоїдних структур, які формуються при додаванні пластифікаторів, стабілізаторів і диспергаторів. Молекули спиртів, адсорбуючись поверхнею вугільних частинок, модифікують їх властивості, змінюють електрокінетичний потенціал, а це веде до зміни реологічної поведінки композиційних дисперсій.

Постановка задачі

Метою роботи є вивчення впливу бідарних сумішей води й аліфатичних спиртів C_{2-4} на електрокінетичні й реологічні параметри ВВС, а також зміни властивостей вугілля з модифікованою під дією реагентів поверхнею.

Загальні відомості

Стабільність суспензій визначається взаємодією поверхні вугільних частинок із дисперсійним середовищем. Факторами, які впливають на взаємодію твердої фази з дисперсійним середовищем і тим самим на умови одержання

стабільного текучого висококонцентрованого палива, є такі: рН дисперсійного середовища, хімічна природа й концентрація диспергуючих і стабілізуючих домішок, гранулометричний склад вугілля і їх електрокінетичні властивості. Тому важливим для одержання стабільних водовугільних суспензій з високим вмістом твердої фази є встановлення впливу фізико-хімічних характеристик системи (рН, іонна сила, температура дисперсійного середовища, хімічна природа й концентрація стабілізуючих домішок) на поверхневий заряд частинок, що впливає на ефект диспергування частинок під впливом електростатичного відштовхування при механоактивації ВВС.

Оптимальним способом одержання інформації про поверхневий заряд суспензій і його зміни під дією різних фізико-хімічних факторів є вивчення електрокінетичних властивостей ВВС. Залежність електрокінетичного потенціалу, або ξ -потенціалу, від концентрації одного з компонентів системи при сталості інших параметрів дає можливість одержувати інформацію про вплив досліджуваного компонента на параметри подвійного електричного шару (ПЕШ), характер його взаємодії з поверхнею й специфічну адсорбцію компонента.

Електрохімічний метод аналізу

Як об'єкт дослідження використовувалися водно-спиртовугільні суспензії на основі антрациту і бурого вугілля родовищ України з масовим вмістом твердої фази 60–62 %. Дисперсійне середовище складалося з бінарних водно-спиртових сумішей при об'ємному співвідношенні спирт:вода – 1:1. Як спирти використовували аліфатичні спирти – етанол, н-пропанол, ізопропанол, ізобутанол. Вибір їх обумовлений їх широким застосуванням як промислових розчинників, компонентів побутової хімії, також ці спирти становлять основну частину сивушних масел. Як домішки, що модифікують, використовували поліаніонні електроліти на основі сульфованого нафталінформальдегіду (СНФ) сульфованого меламіну (СФМ), а також полікарбоксилат (ПКС). Їх властивості й хімічна будова описані в [6].

Електрокінетичні експерименти проводили на установці, схема якої наведена на рис. 1. Як джерело електроенергії використовували джерело живлення постійного струму типу Б5-49. Контроль напруги проводили за допомогою вольтметра універсального В7-21. Сила струму

вимірювалась амперметром типу М2038. З метою додаткового регулювання сили струму й напруги в електричну схему вводили автотрансформатор ЛАТР-2.

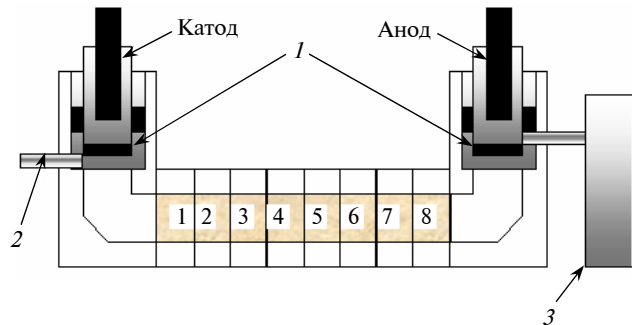


Рис. 1. Схема лабораторної установки для електрокінетичних досліджень: 1 – мембрани, 2 – капіляр для вимірювання швидкості електроосмотичного потоку, 3 – ємність для фонового електроліту, 1–8 – секції із суспензією

Діафрагму з досліджуваної суспензії формували в центральній частині установки. Електродні камери 1 заповнювали фоновим електролітом Na_2SO_4 0,1 М і щільно закривали гумовим корком з електродною трубкою, також заповненою Na_2SO_4 0,1 М. Пухирець повітря, за рухом якого реєстрували швидкість і напрямки електроосмотичного потоку (ЕОП), вводили у вимірювальний капіляр голкою шприца через силіконову сполучну трубку. Після включення струму регуляторами встановлювали необхідне значення струму або напруги. Вимір ЕОПу починали через 2-3 хвилини після замикання електричного ланцюга (для встановлення рівномірного руху рідини через діафрагму). За цей час визначали знак ξ -потенціалу, спостерігаючи за напрямком переміщення пухирця повітря.

Після встановлення стаціонарного потоку в капілярі приступали до виміру швидкості переміщення пухирця. Секундоміром вимірювали час проходження пухирцем у градуйованому капілярі відстані між двома поділками (τ). Виміри повторювали 4-5 раз (n), контролюючи при цьому сталість електричних параметрів системи.

Об'ємну швидкість ЕОПу обчислювали за формулою

$$U_{\text{EO}} = k / \tau_{\text{сеп}},$$

де $\tau_{\text{сеп}} = \tau / n$ – середній час проходження пухирцем відстані між двома поділками, k – константа приладу (об'єм між двома поділками градуйованої трубки).

Електрокінетичний (ξ) потенціал обчислювали за формулою Смолуховського:

$$\xi = 4U_{\text{eo}}\eta\pi/E\epsilon,$$

де η – в'язкість, E – напруженість електричного поля, ϵ – діелектрична проникність.

Результати і їх обговорення

Криві зміни ξ -потенціалу для вихідних зразків антрациту (рис. 2) і бурого вугілля (рис. 3) показують, що ізоелектрична точка для бурого вугілля лежить у більш кислій області ($\text{pH} \sim 3,5$), ніж для антрациту ($\text{pH} \sim 4,5$). Це пояснюється тим, що в сильноокислому середовищі зростає дисоціація мінеральної складової поверхні вугілля, а зольність бурого вугілля на порядок вища (30–40 %), ніж в антрациту (3–5 %). Крім того, поверхня бурого вугілля містить більше кислотних груп [3]. Додавання спиртів у дисперсійну фазу істотно знижує абсолютну величину ξ -потенціалу як у сильноокислій, так і в сильнолужній областях, причому це зниження тим істотніше, чим більша довжина вуглецевого радикалу спирту. Така дія зумовлена тим, що діелектрична проникність (ϵ) досліджених спиртів становить величини від 25,1 для етанолу до 16,3 для ізобутанолу, тобто істотно нижча, ніж для води (78,3) [7]. Зниження діелектричної проникності дисперсійного середовища веде до зменшення дисоціації поверхневих активних груп, що знижує поверхневий заряд. Як відомо, ізоелектрична точка для алюмосилікатів перебуває в діапазоні pH від 1

до 2, а для зразків немодифікованого графіту відповідне значення pH приблизно дорівнює 4 [4]. Для досліджених нами зразків комбінування цих факторів дає величини в зазначеному діапазоні.

Дисоціація функціональних груп залежить від pH дисперсійного середовища, тому основними потенціалвизначальними іонами для вугілля при $\text{pH} < 3,5$ є H^+ -іони. Зростання pH веде до збільшення дисоціації карбоксильних груп, частково властивих вугіллю внаслідок його походження з органічних залишків, а також утворених при поверхневому окисненні під впливом атмосферного O_2 . Депротонування поверхні зі зростанням pH дисперсійного середовища викликає перезарядження поверхні вугілля та зсув ξ -потенціалу в негативну область. У бінарних водно-спиртових сумішах величина ϵ , що визначає дисоціацію, знижується, як і вплив гідратації та сольватації. Відповідно, зменшується й негативний заряд поверхні (рис. 2, 3). Значною мірою цей ефект може маскуватися наявними у вугіллях неорганічними компонентами. Однак і кварц, і алюмосилікати, що становлять основну частину золи, змінюють поверхневий заряд аналогічно. Для бурого вугілля їх вплив на заряд поверхні є практично визначальним. Ізоелектрична точка для бурого вугілля, відповідно, і визначається в основному зарядами його мінеральної складової й зміщена в більш кислу область. Внесок у поверхневий заряд адсорбційних процесів у бінарних водно-спиртових системах без введення домішок, як і в чистій воді, мінімальний. Тому регулювання

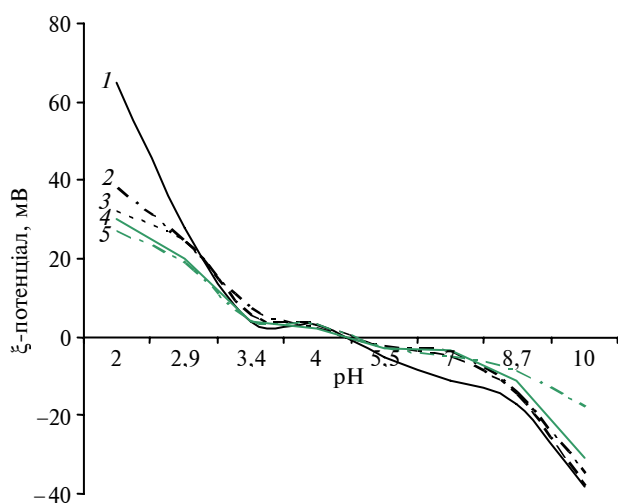


Рис. 2. Зміна ξ -потенціалу частинок антрациту залежно від складу дисперсійного середовища як функція pH дисперсійного середовища: 1 – вода, 2 – етанол, 3 – ізопропанол, 4 – ізобутанол, 5 – H -пропанол

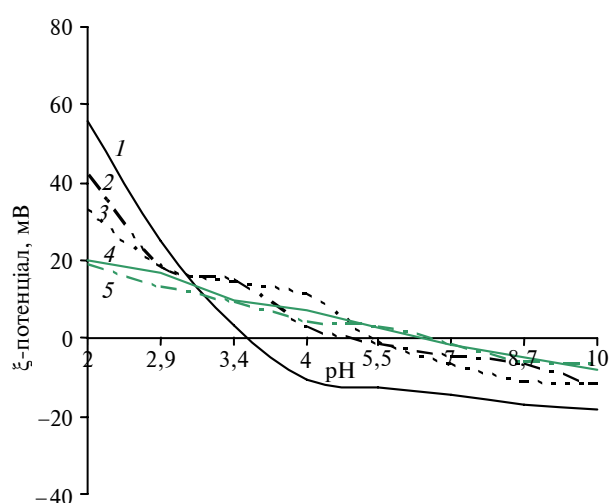


Рис. 3. Зміна ξ -потенціалу частинок бурого вугілля залежно від складу дисперсійного середовища як функція pH дисперсійного середовища: 1 – вода, 2 – етанол, 3 – ізопропанол, 4 – ізобутанол, 5 – H -пропанол

властивостей ВВП введенням у дисперсійне середовище диспергаторів і стабілізаторів, які вибірково адсорбуються поверхнею вугілля і тим самим модифікують поверхневі властивості, а також виникаючий при цьому структурно-механічний бар'єр залишаються головними способом одержання композиційних суспензій із необхідними реологічними властивостями [3].

Стабільність ВВП, як показано в [4], визначається в основному двома факторами – електростатичною взаємодією частинок вискодисперсної фракції й структурно-механічним фактором у колоїдній системі, яка утворюється. Стабілізація частинок у суспензії електростатичним відштовхуванням однойменних за рядів вимагає досить високого ξ -потенціалу. ξ -потенціал частинок бурого вугілля й антрациту в широкому діапазоні рН (рис. 2, 3) не перевищує 15–20 мВ за абсолютною величиною, чого зовсім недостатньо для електростатичної стабілізації ВВП, що містить досить великі (до сотні мікрометрів) частинки. Збільшення поверхневого й ξ -потенціалу можливе тільки при введенні добре адсорбованих домішок, при цьому ξ -потенціал буде сприяти стабілізації вискодисперсної фракції вугілля.

Введення поліаніонних електролітів приводить до істотного зсуву ξ -потенціалу в негативну область. Сила впливу залежить як від специфічного характеру взаємодії домішки, так і від власне її хімічних властивостей. Зміни рН бінарної системи по-різному впливають на дисоціацію активних груп домішки. Найбільш ефективно зміщує ξ -потенціал у негативну об-

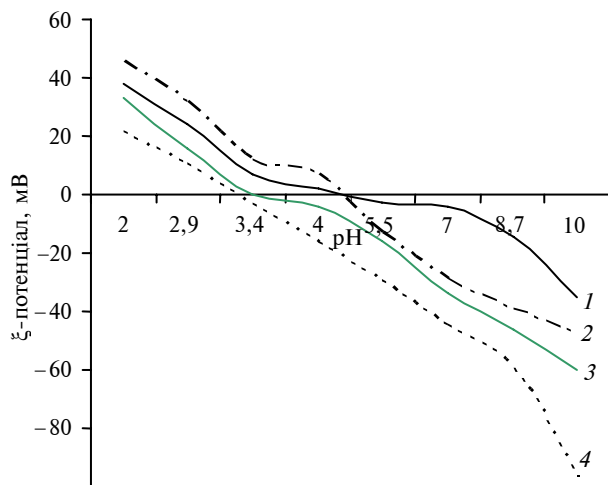


Рис. 4. Зміна ξ -потенціалу частинок антрациту в дисперсійному середовищі 50 % вода–50 % етанол з різними домішками як функція рН дисперсійного середовища: 1 – етанол, 2 – етанол + СНФ, 3 – етанол + СМФ, 4 – етанол + ПКС

ласть домішка СНФ. Реагент хімічно являє собою сульфокислоту, досить сильно дисоційовану навіть за низьких значень рН. Поверхнево активний аніон СНФ навіть у кислому середовищі вибірково сорбується позитивно зарядженими активними центрами поверхні вугільної частинки. За високих значень рН ξ -потенціал за наявності СНФ досягає від –80 до –100 мВ, тому за рахунок електростатичного відштовхування можуть диспергуватись навіть досить великі частинки вугілля (рис. 4, 5).

Домішки СМФ і ПКС діють аналогічно, але слабкіше, а в сильнокислому середовищі їх дія мінімізована. Наявні в структурі СМФ нуклеофільні NH_2 -групи деактивують вплив сульфогрупи, причому в сильнокислому середовищі їх вплив переважає вплив сульфогрупи, й позитивний заряд поверхні вугілля може навіть трохи зростати (див. рис. 4, 5, криві 2). ПКС з активними полікарбоксіильними групами дисоціює значно менше й за більш високих значень рН, ніж домішки із сульфогрупами в молекулі.

Взаємодія дисперсійного середовища й дисперсної фази у випадку ВВП не вичерпується адсорбційною взаємодією поверхні частинок і речовин із дисперсійного середовища. Як уже вказувалося раніше в [4], за наявності органічних реагентів-диспергаторів суспензія ВВП досить стійка навіть за значних коливань абсолютної величини ξ -потенціалу. Причина цього в структурно-механічному факторі, викликаною орієнтацією об'ємних молекул поліелектролітів (СНФ, СМФ, ПКС) у міжчастинковому

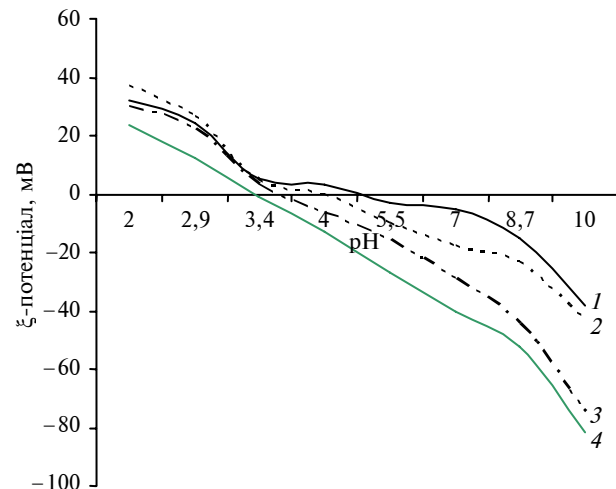


Рис. 5. Зміна ξ -потенціалу частинок бурого вугілля в дисперсійному середовищі 50 % вода–50 % ізопропанол з різними домішками як функція рН дисперсійного середовища: 1 – ізопропанол, 2 – ізопропанол + СНФ, 3 – ізопропанол + СМФ, 4 – ізопропанол + ПКС

просторі. Великі молекули поліелектролітів мають форму й об'єм, які жорстко обмежують їх просторове розміщення. Стеричне відштовхування поверхонь частинок високодисперсної фази, яке виникає внаслідок цього, приводить до виникнення в суспензії ВВП тривимірної просторової структурної сітки. Частинки дисперсної фази досить жорстко фіксовані в такій структурі й одночасно самі є її невід'ємною складовою частиною, адсорбційно та електростатично взаємодіючи із просторово орієнтованими молекулами поліелектролітів дисперсійного середовища. Композиційна система переходить від вільнодисперсного до зв'язанодисперсного стану, при цьому стає седиментаційно стійкою, тому що наявність тривимірної просторової сітки утримує частинки дисперсної фази від седиментації та конгломерації.

Таблиця. Реологічні характеристики суспензії на основі антрациту з додаванням сивушних масел у дисперсійне середовище

Масова концентрація суспензії, %	η , Па·с	pH	Седиментаційна стійкість
35	0,13	6,22	3 год
45	0,193	6,26	2 доби
55	0,32	6,96	4 доби

Для перевірки реологічних властивостей водно-спиртовугільних суспензій були приготовані композиції на основі антрациту з додаванням сивушного масла. Основними складниками сивушного масла є саме аліфатичні спирти (C_3-C_6). Отримані суспензії виявились седимен-

таційно стійкими протягом кількох діб, їх ефективна в'язкість не перевищує 1,5 Па·с (таблиця). Ці характеристики є задовільними для ВВС паливного призначення. При цьому додатковою перевагою такого ВВП є здатність органічних компонентів стічних вод підвищувати калорійність палива.

Висновки

Встановлено, що ВВС на основі спиртовмісних відходів є перспективним видом палива. Основну роль у стабілізації їх властивостей за допомогою домішок відіграють структурно-механічний фактор та електростатичне відштовхування однойменно заряджених частинок дисперсної фази. Одержані водно-спиртовугільні суспензії паливного призначення відповідають основним вимогам до суспензійного палива на основі вугілля [3, 5, 8].

У перспективі планується дослідити ВВС з використанням як дисперсної фази енергетичного вугілля поширених в Україні марок "Г" і "Д". Цікавим також є розширення переліку реагентів-модифікаторів з метою отримання стабільних зразків ВВП з підвищеною концентрацією твердої фази (65–70 %), що дасть змогу поліпшити теплотвірну здатність ВВП.

Використання ВВП дасть можливість зменшити енергетичну залежність України за рахунок використання альтернативних видів палива, а також розв'язати проблему очищення стічних вод утилізацією органовмісних рідких відходів.

1. Гончарук В.В. Наука о воде. – К.: Наук. думка, 2010. – 512 с.
2. *Industrial waste treatment handbook*, 2nd ed., Woodard & Curran, Inc., Elsevier, 2006, 549 с.
3. Макаров А.С., Савицкий Д.П., Егурнов А.И. Водоугольное топливо на основе углей различной стадии метаморфизма // Современная наука. – 2011. – 6, № 1. – С. 16–20.
4. Влияние солевого состава воды на свойства водоугольных суспензий / А.С. Макаров, Р.Е. Клищенко, В.А. Завгородний и др. // Химия и технология воды. – 2011. – 33, № 6. – С. 601–611.
5. Ходаков Т.С., Горлов Е.Г., Головин Г.С. Суспензионное угольное топливо // Химия твердого топлива. – 2005. – № 6. – С. 15–32.
6. Изотов В.С., Соколова Ю.А. Химические добавки для модификации бетона. – М.: Из-во Казанского гос. архитектурно-строительного ун-та "Палеотип", 2006. – 244 с.
7. *Новый справочник химика и технолога*. – СПб.: НПО "Профессионал", 2006. – 1464 с.
8. Weidong Li et al., "Effects of sewage sludge on rheological characteristics of coal-water slurry", *Fuel*, vol. 89, no. 9, pp. 2505–2510, 2010.

