

Электрокинетические свойства ВУТ на основе углей марок А и Т, модифицированных силоксаном

Исследовано влияние поверхностной модификации силоксаном на электрокинетические свойства ВУТ на основе углей марок А и Т. В качестве модификатора поверхности использовался силиконовый смачиватель DS-602 – кремнийорганическое ПАВ неионогенного типа. Показано, что добавка смачивателя DS-602 в присутствии диспергаторов способствует возрастанию ξ -потенциала поверхности углей, что должно усилить диспергирование частиц дисперсной фазы в ВУТ. Установлено, что положительный эффект от применения смачивателя DS-602 сохраняется на протяжении 10 суток.

Ключевые слова: угли марок А и Т, электрокинетические свойства ВУТ, силиконовый смачиватель DS-602, ξ -потенциал.

Контактная информация: talatala@i.ua

Водоугольное топливо (ВУТ) представляет собой суспензию мелкодисперсного угля в воде, стабилизированную химическими добавками. Его применение позволяет частично или полностью заменить газ или мазут, снизить себестоимость вырабатываемой тепловой энергии. При сжигании ВУТ, по сравнению со сжиганием пылевидного или кускового угля, в атмосферу выбрасывается в 1,5–2 раза меньше пыли, оксидов азота, двуоксида серы, угарного газа. Это топливо пожаробезопасно, не взрывоопасно, его можно транспортировать в цистернах и по трубам [1].

Одна из основных проблем при получении ВУТ – стабилизация свойств во времени. Необходимые реологические свойства достигаются с помощью модифицирующих добавок, взаимодействующих с поверхностью углей и образующих пространственную сетку в дисперсионной среде с требуемыми свойствами.

Поверхность углей обладает низкой полярностью, т. е. гидрофобна. Поэтому взаимодействие в водных растворах между дисперсной фазой и дисперсионной средой реализуется в основном за счет мозаичной структуры поверхности углей, где присутствуют высокополярные минеральные включения. Их количество увеличивается с повышением зольности угля, потому стабильность ВУТ на основе высокозольных углей значительно выше, чем низкзольных, возрастает и максимальная концентрация твердой фазы ВУТ. Однако зольность таких углей достигает 20–30 % и является балластом в энергетическом отношении, поскольку снижает калорийность угля.



А. С. МАКАРОВ,
доктор техн. наук
(ИКХХВ им. А. В. Думанского
НАН Украины)



А. И. ЕГУРНОВ,
канд. техн. наук
(ЗАО «АНА-ТЕМС»)



Р. Е. КЛИЩЕНКО,
канд. хим. наук
(ИКХХВ им. А. В. Думанского
НАН Украины)

Высококалорийные энергетические угли марок Т и А (тощие и антрациты) наряду с Д и Г представляют наибольший интерес как компонент ВУТ. Однако получение стабильного высококонцентрированного (более 60 %) ВУТ на основе этих углей осложнено из-за гидрофобности и достаточно низкой

зольности [2]. Один из способов гидрофилизации поверхности угля – введение водорастворимых кремнийорганических добавок. Эти вещества проявляют поверхностную активность, их гидрофобная часть адсорбируется поверхностью углей, а гидрофильный компонент молекулы ориентирован в объем раствора, образуя мостик для формирования пространственного каркаса, стабилизирующего ВУТ. В отличие от обычно используемых модификаторов адгезия силанов к поверхности углей выше, свойства стабильнее при колебаниях температуры, pH и солевого состава дисперсионной среды.

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

Ионно-электростатический механизм стабилизации коллоидных дисперсий действует и в лиофильных, и в лиофобных системах. Для реализации адсорбционно-сольватного фактора (образования сольватной оболочки) система должна быть лиофильной. Использование силиконовых добавок, гидрофилизирующих поверхность угля, помогает решить проблему смачивания и формирования сольватной оболочки.

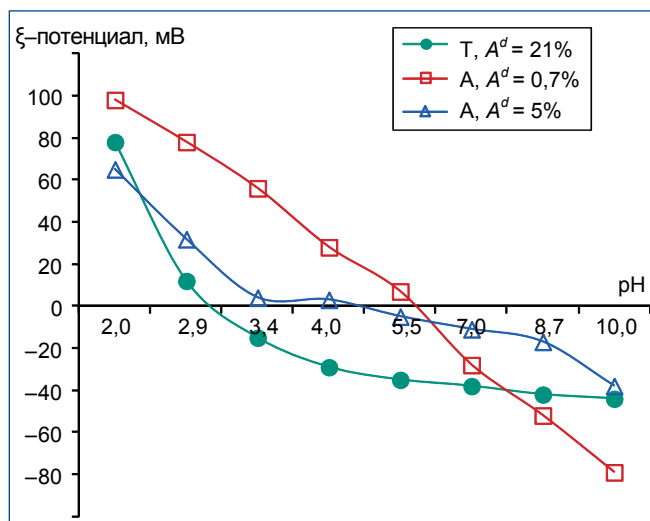
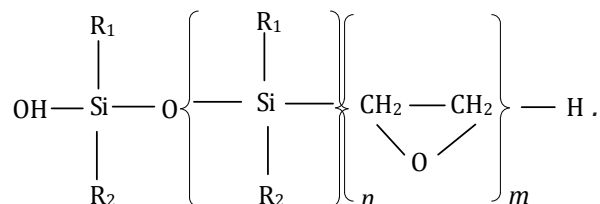


Рис. 1. Зависимость ξ-потенциала углей марок Т и А различной зольности от pH дисперсионной среды.

Информацию о поверхностном заряде суспензий и его изменении под влиянием различных физико-химических факторов можно получить при изучении электрокинетических свойств водоугольной суспензии, на основе которых определить абсолютное значение и знак ξ-потенциала, а также их изменение под воздействием различных факторов.

В качестве объекта исследования использовались ВУТ на основе углей месторождений Донбасса марок Т и А с массовой долей твердой фазы 60–70 %. Зольность A^d исходных образцов угля марки А составляла 0,7 % (образец № 1) и 5 % (№ 2), угля марки Т (№ 3) – 21 %. В качестве гидрофилизирующего агента применяли силиконовую жидкость DS-602 – сополимер полидиалкилсилоксана и эфира полиоксипаликалена.



DS-602 представляет собой поверхностно-активное вещество (ПАВ) неионогенного типа, его поверхностная активность не зависит от pH дисперсионной среды: это важное преимущество при использовании в рецептурах ВУТ. Для введения в состав водоугольной суспензии DS-602 предварительно диспергировали в изопропано-

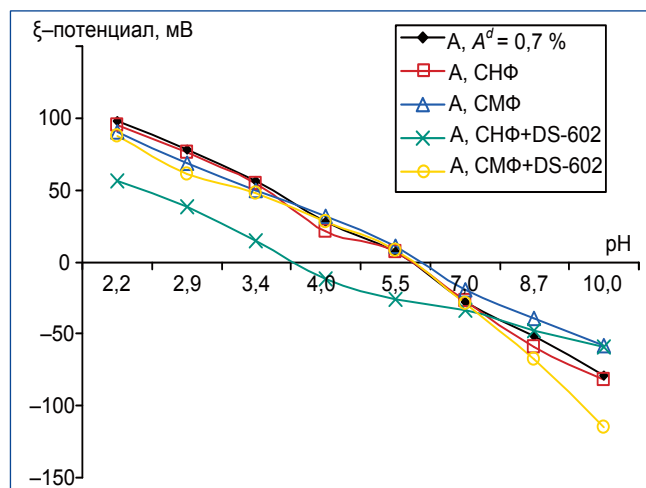


Рис. 2. Зависимость ξ-потенциала угля марки А (образец № 1), обработанного диспергаторами при наличии и в отсутствие DS-602, от pH дисперсионной среды.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ВИДЫ ТОПЛИВА

рН	Изменения ξ -потенциала для образцов через сутки								
	№ 1			№ 2			№ 3		
	одни	трое	десять	одни	трое	десять	одни	трое	десять
2,0	56	56	50	41	40	38	75	71	60
2,9	38	36	34	12	11	8	18	17	15
3,4	15	14	10	-20	-10	-7	-7	-5	-6
4,0	-12	-14	7	-38	-25	-26	-14	-12	-11
5,5	-26	-21	-12	-54	-38	-35	-17	-17	-15
7,0	-34	-33	-25	-81	-55	-52	-30	-26	-28
8,7	-48	-46	-30	-105	-89	-68	-44	-41	-36
10,0	-59	-58	-43	-130	-121	-84	-50	-46	-42

ле, полученную дисперсию дозировали в дисперсионную среду суспензии.

В качестве добавок – диспергаторов и пластификаторов – служили полианионные электролиты на основе сульфированного нафталинформальдегида (СНФ) и сульфированного меламина (СМФ), свойства и химическое строение которых описаны в книге [3].

Как источник электроэнергии использовали источник питания постоянного тока типа Б5-50. Силу тока измеряли амперметром М2038. Напряжение контролировали вольтметром универсальным В7-21. Для дополнительного регулирования силы тока и напряжения в электрическую схему вводили автотрансформатор ЛАТР-2.

Диафрагму из исследуемой суспензии формировали в центральной части установки (схема приведена в работах [4, 5]). Электродные каме-

ры заполняли фоновым электролитом Na_2SO_4 концентрацией 0,1 моль/л и плотно закрывали резиновой пробкой с электродной трубкой, также заполненной Na_2SO_4 (0,1 моль/л). Пузырек воздуха, по движению которого регистрировали скорость и направление электроосмотического потока, вводили в измерительный капилляр шприцом через силиконовую соединительную трубку. После включения тока регуляторами устанавливали необходимое значение тока или напряжения. Измерение электроосмотического потока начинали через 2–3 мин после замыкания электрической цепи (для установления равномерного движения жидкости через диафрагму). За это время определяли знак ξ -потенциала, наблюдая по направлению перемещения пузырька воздуха. Изменения ξ -потенциала через одни, трое и 10 суток для образцов, модифицирован-

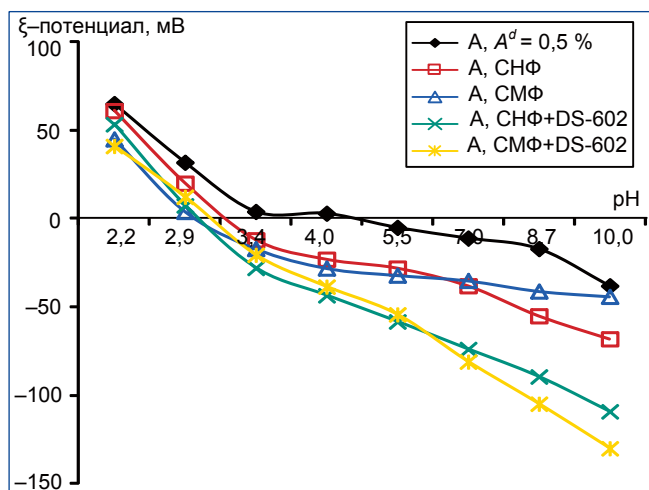


Рис. 3. Зависимость ξ -потенциала угля марки А (образец № 2), обработанного диспергаторами при наличии и в отсутствие DS-602, от рН дисперсионной среды.

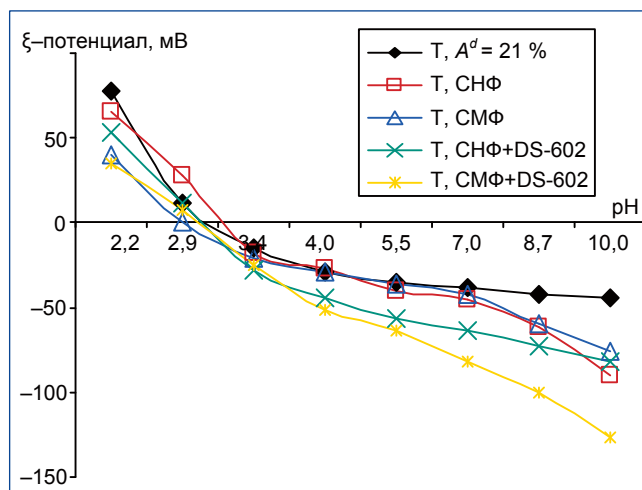


Рис. 4. Зависимость ξ -потенциала угля марки Т (образец № 3), обработанного диспергаторами при наличии и в отсутствие DS-602, от рН дисперсионной среды.

ных диспергаторами совместно с DS-602, при различных рН дисперсионной среды приведены в таблице.

Установив стационарный поток в капилляре, приступали к измерению скорости перемещения пузырька. Секундомером замеряли время τ прохождения пузырьком в градуированном капилляре расстояния между двумя делениями. Измерения повторяли 4–5 раз (n), контролируя при этом постоянство электрических параметров системы.

Объемную скорость электроосмотического потока вычисляли по формуле

$$U_{30} = k/\tau_{cp} \quad (1)$$

где $\tau_{cp} = \tau/n$ – среднее время прохождения пузырьком расстояния между двумя делениями;

k – константа прибора (объем между двумя делениями градуированной трубки), дм^3 ,

а электрокинетический ξ -потенциал – по формуле Смолуховского [4]:

$$\xi = 4U_{30}\pi\eta/(E\varepsilon), \quad (2)$$

где η – вязкость, Па·с;

E – напряженность электрического поля, В/см;

ε – диэлектрическая проницаемость.

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

Состав функциональных групп поверхности углей разной 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.

Для углей марок Т и А степень метаморфизма такова, что основные поверхностные группы у них – конденсированные полиароматические циклы. Такая поверхность содержит небольшое количество функциональных групп (ОН, С=О, СООН, СОН), диссоциация которых влияет на возникновение поверхностного заряда. Кроме того, неполярный характер такой поверхности приводит к слабой адсорбции ионных компонентов из

раствора и возникновению поверхностного заряда, недостаточного для стабилизации ВУТ.

Электрокинетический ξ -потенциал углей имеет существенно различную зольность (рис. 1). У углей марок Т и А аналогичная поверхность, испытываемые образцы отличаются зольностью, увеличение которой принципиально меняет характер изменения поверхностного заряда с изменением рН. Наибольший по абсолютному значению отрицательный ξ -потенциал у угля марки Т с высшей зольностью ($A^d = 21\%$). Это свидетельствует о том, что большой вклад в ξ -потенциал угля вносит неорганическая составляющая, представленная алюмосиликатами, оксидами, карбонатами, сульфидами и т. п. Изоэлектрическая точка для образцов № 2 и 3 (см. таблицу) сдвинута в диапазон значений $\text{pH} < 7$. Напротив, кривая для малозольного ($A^d = 0,7\%$) антрацита (образец № 1) обладает зеркальной симметрией относительно оси значений рН. Изоэлектрическая точка образца находится рядом с нейтральным значением рН.

При модифицировании поверхности малозольного антрацита (образец № 1) СНФ, как и СМФ в отсутствие DS-602, недостаточно эффективны. Эти диспергаторы в водной среде диссоциируют с последующей адсорбцией аниона активными центрами поверхности угля. Однако, поскольку поверхность низкозольного антрацита слабо заряжена и гидрофобна, их адсорбция недостаточна для значительного изменения поверхностного заряда, а следовательно, и ξ -потенциала частиц угля.

Добавление силиконового смачивателя гидрофилизует поверхность антрацита и адсорбция диспергаторов возрастает, что выражается в значительно более существенных изменениях ξ -потенциала под воздействием добавок-модификаторов.

Значения ξ -потенциала смещаются в отрицательную область, причем для СНФ, имеющего более кислую природу, этот процесс заметнее в кислой среде, а для СМФ, имеющего в своем составе аминогруппы, максимум смещения сдвигается в более щелочную область (рис. 2). Аналогичные результаты получены и при исследовании образца антрацита зольностью 5%. Применение диспергаторов совместно с кремнийорганическим ПАВ значительно более эффективно модифици-

рует поверхность угля, чем простое добавление диспергаторов (рис. 3). Добавление DS-602 дает возможность получить образцы, ξ -потенциал которых в щелочной области превышает -100 мВ. Водоугольное топливо с частицами, обладающими таким ξ -потенциалом, должно иметь существенно большую стабильность.

Совместное использование диспергатора и силиконового смачивателя заметно увеличивает ξ -потенциал и образца № 3, зольность которого составляет 21 % (рис. 4). Поверхность такого угля мозаична, состоит из микроучастков с разной гидрофильностью. DS-602 селективно сорбируется гидрофобными микроучастками, при этом общий характер поверхности угля становится еще более гидрофильным. Как и в образце № 2, ξ -потенциал в щелочной области достигает от -100 до -120 мВ.

Для успешного использования водоугольная суспензия должна некоторое время сохранять стабильность своих свойств. Поэтому представляет интерес характер изменения поверхностных свойств модифицированных образцов со временем. Из данных таблицы (см. с. 43) следует, что электрокинетический потенциал частиц угля при использовании модифицирования силоксаном достаточно стабилен во времени. Даже после 10 сут наблюдаемые значения ξ -потенциала позволяют рассчитывать на стабильность свойств ВУТ, приготовленного на основе таких углей.

Выводы. Установлено, что введение в состав ВУТ на основе углей марок А и Т неионогенного

силиконового ПАВ в качестве гидрофилизатора поверхности совместно с диспергаторами СНФ и СМФ позволяет получить более высокие значения ξ -потенциала поверхности частиц угля. Стабильность этих значений сохраняется на протяжении 10 сут, что предполагает повышение стабильности свойств ВУТ на требуемый период. В дальнейшем представляет интерес расширение исследований с использованием углей марок Д и Г, а также изучение реологических характеристик ВУТ, полученных с использованием кремнийорганических ПАВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Макаров А. С.* Колоїдно-хімічні методи отримання палива на основі відходів вуглезбагачення / А. С. Макаров, О. М. Кобітович, Д. П. Савіцький, О. І. Єгурнов // Вісник НАН України. – 2009. – № 1. – С. 56 – 67.
2. *Макаров А. С.* Влияние солевого состава воды на свойства водоугольных суспензий / А. С. Макаров, Р. Е. Клищенко, В. А. Завгородний, К. В. Макарова // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33. – № 6. – С. 601–611.
3. *Изотов В. С.* Химические добавки для модификации бетона / В. С. Изотов, Ю. А. Соколова. – М.: Палеотип, 2006. – 244 с.
4. *Mishchuk N.* pH regulation as a method of intensification soil electroremediation / N. Mishchuk, B. Kornilovich, R. Klishchenko // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – № 306. – P. 171 –179.
5. *Макаров А. С.* Вплив складу водноспиртових дисперсійних середовищ на електрокінетичні і реологічні властивості композиційних водовугільних суспензій / А. С. Макаров, Р. Е. Клищенко, О. А. Коновал // Наук. вісті НТУУ «КПІ». – 2013. – № 3 (89). – С. 127–132.